



Collisions et confinement des interfaces en croissance cristalline

Bastien Marguet

► To cite this version:

Bastien Marguet. Collisions et confinement des interfaces en croissance cristalline. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2022. Français. NNT : 2022LYO10060 . tel-04059831

HAL Id: tel-04059831

<https://theses.hal.science/tel-04059831v1>

Submitted on 5 Apr 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE de DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1

École Doctorale ED52
Physique et Astrophysique de Lyon

Discipline : Physique

Soutenue publiquement le 18/10/2022, par :
Bastien MARGUET

Collisions et confinement des interfaces en croissance cristalline

Collisions and confinement of interfaces in crystal growth

Sous la direction de *Olivier Pierre-Louis*

Devant le jury composé de :

COLOMBANI Jean
Professeur des universités/Université Lyon 1/ILM

Président

HENRY Hervé
Chargé de recherche/CNRS Paris/LPMC
JOHN Karin
Chargée de recherche/CNRS Grenoble/Liphy
BERBEZIER Isabelle
Directrice de recherche/CNRS Marseille/IM2NP
RENAUD Gilles
Ingénieur Chercheur/CEA Grenoble/INAC

Rapporteur

Rapporteure

Examinateuse

Examinateur

PIERRE-LOUIS Olivier
Directeur de recherche/CNRS Lyon/ILM

Directeur de thèse

Préface

Cette thèse est dédiée à la modélisation de la croissance cristalline dans des géométries confinées. Nous considérons deux types de confinement, qui sont dus soit à la présence d'un autre cristal, soit à la présence d'une paroi inerte.

Le premier type de confinement est rencontré à la fin de la croissance des matériaux bidimensionnels (2D), lorsque les bords des domaines des matériaux 2D se rencontrent pour former des joints de grains. Ces joints de grain contribuent de façon importante aux propriétés physiques des matériaux 2D, par exemple leur conductivité thermique ou électrique. Notre but est de décrire la rugosité du joint de grain ainsi formé. Nous avons développé une approche de Langevin pour décrire la dynamique de la collision des bords des domaines 2D. Cette modélisation prédit trois régimes. Dans le premier régime, caractérisé par une croissance suffisamment lente et une cinétique d'incorporation des atomes au bord des domaines suffisamment rapide, la rugosité des bords croît de façon monotone avec le temps avant et après la collision. Lorsque la vitesse de croissance est plus grande, la rugosité se comporte de façon non-monotone. Elle augmente jusqu'à un maximum avant la collision, puis diminue fortement pendant et juste après la collision, puis augmente à nouveau après la collision pour atteindre une valeur d'équilibre. Ce régime non-monotone est séparé en deux sous-régimes dans lesquels la rugosité initiale (avant le maximum) provient respectivement des fluctuations statistiques ou des instabilités morphologiques de type Mullins et Sekerka. Ces résultats sont en bon accord avec des simulations Monte Carlo Cinétiques (KMC). Cependant les simulations KMC indiquent la présence d'un quatrième régime quand le taux de déposition est si grand que le substrat est complètement recouvert avant que le matériaux 2D ne puisse croître. Le comportement de la rugosité dans ce nouveau régime est analogue à celui des régimes non-monotones. De plus, nous avons développé un deuxième modèle de Langevin qui permet de décrire l'évolution de la rugosité du joint de grain après la collision en accord quantitatif avec les simulations KMC.

Le deuxième type de confinement est rencontré lors de la croissance des cristaux dans les pores et les interstices des roches géologiques et des matériaux de construction. La force exercée par les cristaux sur les parois pendant la croissance est une source importante de dégradation de ces matériaux. Afin de modéliser la croissance à la surface d'un cristal en contact avec une paroi rugueuse, nous avons mis en place un modèle de champ de phase. Ce modèle décrit la dynamique des marches atomiques sous l'influence d'une paroi rugueuse. Les premiers résultats montrent qu'au voisinage d'une protubérance de la paroi, la surface du cristal peut présenter une solution stationnaire avec une dépression formée d'une ou de plusieurs marches concentriques. Le nombre de marches de cette dépression dépend de la force appliquée sur le cristal. Ce résultat apporte des premiers éléments microscopiques pour la compréhension de la force de cristallisation.

Preface

This thesis is dedicated to the modeling of crystal growth in confined geometries. We consider two types of confinement, which are due either to the presence of another crystal or to the presence of an inert wall.

The first type of confinement is encountered at the end of the growth of two-dimensional (2D) materials, when the domain edges of 2D materials meet to form grain boundaries. These grain boundaries contribute significantly to the physical properties of 2D materials, for example their thermal or electrical conductivity. Our goal is to describe the roughness of the grain boundary thus formed. We have developed a Langevin approach to describe the collision dynamics of the edges of 2D domains. This model predicts three regimes. In the first regime, characterized by sufficiently slow growth and sufficiently fast domain edge incorporation kinetics, the edge roughness grows monotonically with time before and after the collision. When the growth rate is higher, the roughness behaves in a non-monotonic way. It increases to a maximum before the collision, then decreases sharply during and just after the collision, then increases again after the collision to reach an equilibrium value. This non-monotonic regime is separated into two sub-regimes in which the initial roughness (before the maximum) comes respectively from statistical fluctuations or Mullins and Sekerka type morphological instabilities. These results are in good agreement with Kinetic Monte Carlo (KMC) simulations. However, the KMC simulations indicate the presence of a fourth regime when the deposition rate is so large that the substrate is completely covered before the 2D material can grow. The behavior of the roughness in this new regime is analogous to that of the non-monotonic regimes. In addition, we have developed a second Langevin model that allows us to describe the evolution of the grain boundary roughness after the collision in quantitative agreement with the KMC simulations.

The second type of confinement is encountered during the growth of crystals in the pores and interstices of geological rocks and building materials. The force exerted by the crystals on the walls during growth is an important source of degradation of these materials. In order to model the growth at the surface of a crystal in contact with a rough wall, we set up a phase field model. This model describes the dynamics of atomic steps under the influence of a rough wall. The first results show that in the vicinity of a wall protrusion, the crystal surface can present a stationary solution with a depression formed by one or more concentric steps. The number of steps of this depression depends on the force applied on the crystal. This result brings first microscopic elements for the understanding of the crystallization force.

Remerciements

Un travail de thèse est présenté comme un marathon : 3 années de travail pour aboutir sur un manuscrit de 150 pages, une présentation lors de la soutenance, et potentiellement quelques publications dans des revues scientifiques. Alors sur la route, on rencontre des hauts et des bas, on fait face à des joies et des peines, à des satisfaction et des déceptions. Et heureusement, j'étais bien entouré !

Tout d'abord, une personne m'a côtoyé, aiguillé, orienté, conseillé, accepté pendant ces trois années : mon encadrant et directeur de thèse, Olivier. Ta puissance de réflexion, ta capacité à imposer ton rythme, et ta bienveillance m'ont accompagné, je m'en suis beaucoup inspiré.

J'ai eu l'opportunité de partir très tôt au Brésil, où j'ai été agréablement reçu par mon 2^{ème} principal collaborateur Fabio Reis, généreux et très accueillant.

À l'IUT, mes deux tuteurs David et Bruno m'ont conseillé et laissé la liberté d'exprimer ma créativité dans mes enseignements.

En me vouant à une carrière d'enseignant, j'ai beaucoup travaillé personnellement sur la prestation orale. Durant mes premières expériences de théâtre, j'ai rencontré un vrai mentor inspirant : Hervé. J'ai toujours bu ses conseils, son exigence m'a fait progresser rapidement.

Parmi les théatreux je ne peux oublier Fatima-Zahra, amie qui aura été un appui énorme, amical et psychologique, avec sa capacité d'analyse et d'exigence très forte. Ses conseils et avis ont toujours été pertinents.

J'ai chanté dans une chorale, ce qui n'aurait été possible sans la curiosité de Riccardo, qui a trouvé les arguments pour me faire le rejoindre dans cette aventure avec en point d'orgue un concert devant plus de 800 personnes.

Et puis il y a eu le gros coup médiatique : la grande expérience MT180 où la généreuse Carol a pu me prendre sous son aile, et me présenter son club Toastmasters. Le feu d'artifice était la finale nationale à la Bourse du Travail devant 1500 personnes, à domicile, où ma famille et mes amis lyonnais étaient présents pour me supporter.

Quand le travail n'était pas assez vivant, je me suis échappé dans de courts intermèdes en colonies de vacances pendant l'été avec notamment ce duo d'animatrices de rêve Naomi et Maëva.

Et puis il y a tous ceux qui m'ont entouré au quotidien au laboratoire : les collègues de bureau. Cecilia, dans les bars, en randonnée ou au ski, m'a apporté toute sa sagesse et sa profondeur d'esprit. Simon m'a ensuite aiguillé avec son esprit scientifique par excellence, ses conseils très avisés et ses longues discussions. Et enfin Guillaume m'a amusé avec son expertise politique et son sarcasme, avec qui nous avons accueilli les petits derniers Oscar et Élisa qui ont rempli le bureau de leurs débats.

Après avoir réussi à faire croire à tout mon entourage que je travaillais sur le graphène, il a bien fallu que je me renseigne sur le sujet, alors merci à toute l'équipe d'expérimentateurs sur le graphène qui se balade au 4^{ème} étage du bâtiment Brillouin : Riccardo, Florencia, Fabien et Alfonso pour les riches discussions sur le sujet.

Les autres collègues de l'institut étaient présents pour les foot, les soirées et les parties d'échecs : Riccardo, Hugo, Akash, Leo, Clément, Francesco.

Et puis la bande de joyeux fêtards inspirants était partout, dont certains anciens Cachanais expatriés à Lyon : Hubert le photographe, Hugo le marseillais, Jilou et son rire extrêmement communicatif, Chu le théatreux footballeur, Gab le polyvalent, Aurel le coach sportif, Salambô la boule d'énergie et d'inventivité (check la radio pirate et la colo), mais aussi Toto le montagnard, Yoyo le magicien, Momo l'artiste, la poète Elo et la maman Cécile qui m'aura secondé jusqu'aux derniers moments des préparatifs avant la soutenance.

Les meilleurs pour la fin, ils représentent mon socle fondamental : ma grande famille, qui m'assure toute la stabilité dont j'ai besoin, les piliers qui se sont toujours assurés que je vive dans les meilleures conditions.

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Croissance de cristaux	2
1.1.1	Les cristaux au quotidien	2
1.1.2	Modéliser la surface des cristaux	2
1.1.3	Modèles de marches atomiques	2
1.1.3.1	Modèle sur réseau - KMC	3
1.1.3.2	Modèle de marches continues - Langevin	3
1.1.4	Asymétrie avant-arrière des marches	4
1.1.5	Instabilité de Mullins-Sekerka	5
1.2	Formation des joints de grains lors de la croissance des matériaux 2D	6
1.2.1	Le graphène comme figure de proue	6
1.2.2	Croissance des matériaux 2D et joints de grains	6
1.2.3	Influence des joints de grains sur les propriétés physiques	7
1.2.4	État de l'art sur la formation des joints de grains	7
1.2.5	Les collisions d'interfaces	8
1.2.6	Résumé des résultats obtenus	9
1.3	Croissance d'un cristal confiné	10
1.3.1	Exemples	10
1.3.2	Force de cristallisation	10
1.3.3	Modélisation et résultats	11
1.4	Contributions apportées par ce travail	12
2	Modèle de Langevin de collision d'interfaces	15
2.1	Modèle	16
2.1.1	Plan du chapitre	16
2.1.2	Modèle déterministe	16
2.1.3	Bords des domaines droits	18
2.1.4	Dynamique déterministe des perturbations autour de la configuration de bords plats	18
2.1.5	Description de Langevin	20
2.2	Analyse du modèle	23
2.2.1	Évolution temporelle de la rugosité	23
2.2.2	Rugosité aux temps courts en régime de déposition aléatoire (RD)	23
2.2.3	Rugosité d'équilibre asymptotique	24
2.2.4	Rugosification proche équilibre de type Edwards-Wilkinson	24
2.2.5	Pic de rugosité pour les forts flux de déposition F	25
2.2.6	Classification des régimes de rugosité	26
2.3	Conclusion	28

3 Simulations de Monte-Carlo cinétique (KMC)	31
3.1 Modèle et méthodes	32
3.1.1 Algorithme BKL (Bortz, Kalos, Lebowitz)	32
3.1.2 Modèle de déposition, diffusion et agrégation	33
3.1.3 Définition des grandeurs observables	34
3.2 Résultats des simulations numériques	36
3.2.1 Évolution morphologique des bords de domaine	36
3.2.1.1 Faibles flux, régimes proches de l'équilibre	36
3.2.1.2 Valeurs intermédiaires de flux, instabilité de Mullins-Sekerka	36
3.2.1.3 Grand flux, grande concentration \tilde{C}	38
3.2.1.4 Influence de la diffusion D	38
3.2.2 Description des 4 régimes observés	38
3.2.2.1 Description générale	39
3.2.2.2 Faibles flux, régimes proches de l'équilibre	40
3.2.2.3 Valeurs intermédiaires de flux, instabilité de Mullins-Sekerka	40
3.2.2.4 Grand flux, fort taux de remplissage θ (et \tilde{C} proche de 1)	40
3.2.2.5 Régimes hybrides	41
3.2.3 Temps moyen de collision	41
3.2.4 Évolution vers le régime stationnaire	41
3.2.5 Dépendance des autres paramètres du modèle	41
3.2.5.1 Influence du coefficient d'attachement cinétique Q	41
3.2.5.2 Influence du coefficient de diffusion D	42
3.2.5.3 Influence de la distance initiale entre les domaines $2d_0$	42
3.2.5.4 Influence de ϵ	42
3.2.6 Diagramme de phase de la croissance des domaines	42
3.3 Conclusion	44
4 Comparaison des résultats entre les modèles de Langevin et KMC	47
4.1 Avant la collision, régime EW de faible taux de couverture \tilde{C}	48
4.2 Avant la collision, régime de fort taux de couverture $\tilde{C} = 1$	49
4.2.1 Modèle RD pour l'attachement de particules	49
4.2.2 Pendant la collision, chute brutale de la rugosité	51
4.3 Après la collision, relaxation du joint de grains	51
4.3.1 Rugosité à l'équilibre	52
4.3.2 Modèle de Langevin de relaxation du GB vers l'équilibre	53
4.3.3 Minimum de rugosité en régime de croissance rapide $\tilde{C} = 1$	56
4.3.4 Rugosité minimale des joints de grains dans les simulations KMC	58
4.3.5 Transition entre le régime EW et l'équilibre	59
4.3.6 Influence de ϵ dans la relaxation du GB	60
4.4 Comparaison des diagrammes de phase	60
4.5 Potentielles applications avec la croissance de matériaux 2D	62
4.6 Conclusion	62
5 Modèle de champ de phase	65
5.1 Introduction	66
5.2 Construction du modèle de champ de phase	68
5.2.1 Schéma du système	68
5.2.2 Dérivation des équations	69
5.2.3 Choix du potentiel	70
5.2.4 Condition initiale	71
5.3 Résolution des équations	72
5.3.1 Smoothed Boundary Method (SBM)	75
5.3.2 Fonction de bord	75

5.3.3	Modification des équations	76
5.3.4	Résolution des équations modifiées	77
5.3.5	Croissance de plusieurs marches, modification du potentiel	78
5.3.6	Choix du système d'équations modifiées	80
5.3.7	Modification du bord de facette	83
5.4	Interaction avec le substrat	83
5.4.1	Nouvelles variables	83
5.4.2	Nouvelles équations dynamiques	85
5.4.3	Potentiel répulsif	85
5.4.3.1	Potentiel exponentiel	86
5.4.3.2	Potentiel hybride : exponentiel + Yukawa	86
5.4.3.3	Condition de non-pénétration du défaut dans le cristal	87
5.4.4	Résolution des nouvelles équations et nouvelles conditions aux limites	88
5.4.4.1	Fonction de bord circulaire	88
5.4.4.2	Substrat plat et cristal fixé	89
5.4.4.3	Défaut gaussien centré sur le substrat et cristal fixé	90
5.4.4.4	Défaut gaussien centré sur le substrat et cristal mobile	92
5.4.4.5	Les différents états stationnaires du cristal	94
5.5	Conclusion	95
6	Conclusion	97
A	Modèle de Langevin de croissance des cristaux	99
A.1	Bruit de déposition	99
A.1.1	Modèle unidimensionnel sur réseau	99
A.1.2	Modèle de Langevin	101
A.2	Rugosité proche équilibre	102
A.3	Comportement aux temps courts	104
A.4	Temps du maximum de rugosité	106
A.5	Détails supplémentaires sur la limite EW	108
B	Modèle Monte Carlo cinétique (KMC)	113
B.1	Dépendance en température des paramètres du modèle	113
B.2	Évolution morphologique pour $Q/D = 10^{-3}$	114
B.3	Évolution de la rugosité pour une distance initiale $2d_0 = 32$	115
B.4	Évolution de la rugosité pour $Q/D = 10^{-3}$	116
B.5	Évolution de la rugosité pour un faible taux de détachement ($\epsilon = 0.01$)	117
C	Modèle de Langevin de relaxation des joints de grains	119
C.1	Dérivation à partir d'un modèle de réaction-diffusion	119
C.2	Remarque supplémentaire : lien du joint de grains J_{GB}	120
D	Modèle de champ de phase	121
D.1	Dérivation des équations couplées	121
D.1.1	Modèle sans interaction entre le cristal et le substrat	121
D.1.2	Modèle avec interaction entre cristal et substrat	123
D.2	Résolution numérique d'équations différentielles	129
D.2.1	Choix d'une méthode d'Euler	129
D.2.2	Application à notre étude	129
D.3	Résolution numérique	130
D.3.1	Modèle sans interaction avec le substrat	130
D.3.2	Prise en compte de l'interaction avec le substrat	130

Liste des acronymes :

KMC	Kinetic Monte Carlo ou Monte-Carlo Cinétique
EDS	Équation Différentielle Stochastique
STM	Scanning Tunneling Microscope ou Microscope à Effet Tunnel
SEM	Scanning Electron Microscopy ou Microscopie Électronique à Balayage (MEB)
CVD	Chemical Vapor Deposition ou Déposition Chimique en Phase Vapeur
GB(s)	Grain Boundary(ies) ou Joint(s) de Grains
RD	Random Deposition ou Déposition Aléatoire
BKL	Bortz, Kalos, Lebowitz
SOS	Solid-on-Solid
SBM	Smoothed Boundary Method
RICM	Reflection Interference Contrast Microscopy

Liste des symboles :

Tous les exposants ⁽⁰⁾ sont associés au terme d'ordre 0 d'une quantité, ce qui correspond à la configuration de bords de domaines droits.

Tous les exposants ⁽¹⁾ sont associés au terme d'ordre 1 d'une quantité, ce qui correspond aux perturbations autour de sa position moyenne correspondant à la configuration de bords de domaines droits.

Tous les indices _q sont associés aux quantités dont la position x est exprimée dans l'espace de Fourier associé $x \rightarrow q$.

Tous les indices GB sont associés aux quantités qui décrivent le joint de grains (GB).

Tous les indices _{eq} sont associés aux quantités lorsque le système est à l'équilibre.

Tous les indices _{ac} (respectivement _{bc}) sont associés aux quantités après/after la collision (avant/before la collision).

Tous les exposants _(Lang) font référence à une quantité calculée avec le modèle de Langevin de relaxation du GB (chapitre 4).

$\delta_{i,j}$ est un δ de Kronecker (adimensionné) ; $\delta(t' - t)$ est un Dirac $[\delta(t' - t)] \sim [T]^{-1}$.

Toutes les grandeurs avec un tilde $\tilde{\cdot}$ dans le Chapitre 5 sont adimensionnées.

Chapitre 2

$h_{\pm}(x, t)$: position du bord des domaines indicés \pm suivant la direction $y \sim [L]$

$h_{\pm,0} = h_{\pm}(x, 0)$: position initiale avant le début de la croissance $\sim [L]$

$\bar{h}^{(0)}(t)$: position moyenne du bord de domaine (moyenne sur l'axe x), ordre 0 $\sim [L]$

$h_{\pm}^{(1)}(x, t)$: perturbations de la position de l'interface autour de sa position moyenne, ordre 1 $\sim [L]$

$c(x, y, t)$: concentration de particules sur le substrat entre les deux domaines $\sim [L]^{-2}$

L : longueur des domaines (taille suivant la direction x) $\sim [L]$

D : coefficient de diffusion des particules $\sim [L]^2[T]^{-1}$

ν : coefficient cinétique d'attachement-détachement des particules $\sim [L][T]^{-1}$

F : flux de déposition $\sim [L]^{-2}[T]^{-1}$

$v_{n,\pm}$: vitesse normale des fronts $\sim [L][T]^{-1}$

$\Omega = a^2$: surface occupée par une particule (de taille a) $\sim [L]^2$

$c_{\pm} = c(x, y = \pm h(x, t), t)$: concentration instantanée au niveau des bords de domaines $\sim [L]^{-2}$

$c_{eq,\pm}$: concentration d'équilibre au niveau des bords de domaines $\sim [L]^{-2}$

κ_{\pm} : courbure des bords de domaines $\pm \sim [L]^{-1}$.

Γ : échelle de longueur proportionnelle à la rigidité de ligne $\sim [L]$

$\tilde{\gamma}(\psi)$: rigidité de ligne (et $\tilde{\gamma} = \tilde{\gamma}(0)$) $\sim [M][L][T]^{-2}$

ψ : angle entre la normale au bord de domaine et l'axe y

γ : tension de ligne $\sim [M][L][T]^{-2}$

\vec{n}_{\pm} : vecteur normal au bord de domaine \pm

$c(x, y, t)$: champ de concentration de particules sur le substrat $\sim [L]^{-2}$

$c^{(0)}(y, t)$: champ de concentration sur le substrat pour des bords droits $\sim [L]^{-2}$

$\bar{c}^{(0)}(t)$: concentration moyennée sur l'axe x au niveau des bords droits, ordre 0 $\sim [L]^{-2}$

c_{eq}^0 : concentration d'équilibre au niveau des bords de domaines pour des bords droits $\sim [L]^{-2}$

$c^{(1)}(x, y, t)$: perturbations de la concentration autour de sa position moyenne, ordre 1 $\sim [L]^{-2}$

Σh : mode en phase $\sim [L]$

Δh : mode en opposition de phase $\sim [L]$

$q = \frac{2\pi n}{L}$: nombre d'onde $\sim [L]^{-1}$

U_q, V_q : fonctions définies par simplification (2.26) et (2.27)

$k = q\bar{h}^{(0)}$

$\lambda_{\Sigma}; \lambda_{\Delta}$: taux de croissance du mode en phase (opposition de phase) $\sim [T]^{-1}$

$\eta_{\Sigma}; \eta_{\Delta}$: forces de Langevin reliées au processus de détachement-diffusion-réattachement des

- atomes (modes Σ et Δ) $\sim [L][T]^{-1}$
 φ_Σ ; φ_Δ : forces de Langevin reliées à l'attachement des atomes fraîchement déposés et qui n'ont pas encore été accrochés au bord (modes Σ et Δ) $\sim [L][T]^{-1}$
 $W_\pm(t)$: rugosité du bord $\pm \sim [L]$
 $W_\Sigma(t)$; $W_\Delta(t)$: rugosité du mode Σ (Δ) $\sim [L]$
 $B_{\Sigma,q}(t)$; $B_{\Delta,q}(t)$: intensité des η forces de Langevin $\sim [L]^3[T]^{-1}$
 t_{peak} : temps auquel est atteint le pic de rugosité $\sim [T]$
 t_c : temps de disparition de l'instabilité, c'est-à-dire lorsque λ_Σ devient négatif $\sim [T]$
 R_Σ : rapport entre les termes déterministes et les termes stochastiques dans l'Eq. (2.53)

Chapitre 3

- $l = 2d_0$: distance initiale entre les deux domaines cristallins, c'est la même quantité que $\Delta h_0 = h_{+,0} - h_{-,0}$ pour le chapitre 2 $\sim [L]$.
 a : pas du réseau (taille atomique), dans tout le chapitre 3, nous considérons $a = 1 \sim [L]$.
 \tilde{D} : fréquence de saut pour une particule d'un site vers un de ses plus proches voisins, relié au coefficient de diffusion par la formule (3.1) $\sim [L]^2[T]^{-1}$.
 Q : taux d'attachement d'une particule sur un bord de domaine, relié à la cinétique d'attachement du chapitre 2 par l'Eq. (4.5). $\sim [T]^{-1}$
 $\theta(t)$: taux de remplissage du substrat, c'est la fraction de la surface initiale du substrat couvert par les particules déposées, adimensionné.
 $N_d(t)$: nombre total de particules déposées sur le substrat, adimensionné.
 $\tilde{C}(x, y, t)$: taux de couverture, ou concentration normalisée, adimensionné.
 $t_{\text{col}}^{(\text{local})}(x)$: temps de collision pour une colonne positionnée en x sur l'axe des abscisses. t_{col} et Δt_{col} sont respectivement la moyenne et l'écart-type sur x de $t_{\text{col}}^{(\text{local})}(x) \sim [T]^{-1}$.
Pour $a = 1$, les quantités adimensionnées $Qa^2/D = Q/D$, $Fa^4/D = F/D$, $Fa^2/Q = F/Q$.
 ϵ : probabilité de casser un lien avec un seul site plus proche voisin, adimensionné.
 J : énergie de lien entre deux sites plus proches voisins $\sim [M][L]^2[T]^{-2}$.

Chapitre 4

- a_{\parallel} : taille atomique suivant la direction longitudinale $x \sim [L]$.
 a_{\perp} : taille atomique suivant la direction transverse $y \sim [L]$.
 $\Omega = a_{\parallel}a_{\perp}$: aire atomique $\sim [L]^2$.
Dans certaines sections de ce chapitre, nous différencions les tailles atomiques sur les deux axes dans le cas des modèles microscopiques. Dans d'autres sections, $a_{\parallel} = a_{\perp} = a = \Omega^{1/2} = 1$.
 W_{\min} : minimum local de rugosité $\sim [L]$.
 t_{\min} : temps auquel la rugosité atteint son minimum $\sim [T]$.
 t_M : temps auquel la rugosité atteint son minimum si l'origine des temps est placée au moment du maximum de rugosité $\sim [T]$.
 $R_{\pm}(n)$: fréquence de passage des atomes du cristal \pm vers le cristal $\mp \sim [T]^{-1}$.
 p_k : densité de kinks à l'équilibre, adimensionné.
 v_k : vitesse d'un kink $\sim [L][T]^{-1}$.
 M_k : mobilité d'un kink $\sim [M]^{-1}[T]$.
 μ_k : potentiel chimique d'un kink $\sim [M][L]^2[T]^{-2}$.
 μ : potentiel chimique macroscopique $\sim [M][L]^2[T]^{-2}$.
 \mathcal{F} : énergie libre de l'interface $\sim [M][L]^2[T]^{-2}$.
 \mathcal{N} : nombre d'atomes du cristal, adimensionné.
 $B_{\eta,q,\text{GB}}$: intensité du bruit d'équilibre $\eta_{\text{GB}} \sim [L]^3[T]^{-1}$.
 L_{\max} : longueur maximale des domaines pour que la rugosité puisse atteindre un minimum local dans la condition de temps longs $bt \gg 1 \sim [L]$.
 L_{\min} : longueur minimale des domaines pour que la rugosité puisse atteindre un minimum local

dans la condition de temps courts $bt \ll 1 \sim [L]$.

t_{eq} : temps auquel le système atteint son état d'équilibre $\sim [T]$.

Chapitre 5

$\phi(x, y, t)$: paramètre d'ordre (ou champ de phase), adimensionné.

$\phi_{\text{init}}(x, y)$: champ de phase initial, adimensionné.

$\theta(x, y, t)$: taux de couverture, c'est le nombre de particules pour une colonne de solution de hauteur ζ et de surface Ω , adimensionné.

θ_{eq} : taux de couverture d'équilibre, adimensionné.

θ_{init} : taux de couverture initial, adimensionné.

θ_{BC} : taux de couverture dans la bordure fixé par la présence d'un réservoir de particules extérieur, adimensionné.

a_{\perp} : hauteur d'une marche atomique, utilisée pour l'adimensionnement des grandeurs spatiales normale au plan (x, y) (attention, la définition dans ce chapitre est différente par rapport à celle des autres chapitres) $\sim [L]$.

l_{ϕ} : taille caractéristique de la diffusion de particules, utilisée pour l'adimensionnement des grandeurs spatiales dans le plan (x, y) , définie par l'Eq. (D.13) pour la section 5.2 et par l'Eq. (D.74) pour la section 5.4 $\sim [L]$.

$\vec{x} = x\vec{u}_x + y\vec{u}_y$: vecteur dans le plan (x, y) ($\vec{x} = l_{\phi}^{-1}\tilde{\vec{x}}$).

$\zeta(x, y, t)$: distance entre le cristal et le substrat ($\tilde{\zeta} = \zeta/a_{\perp}$).

$h(s, y)$: position du substrat sur l'axe z ($\tilde{h}_s = h_s/a_{\perp}$).

$d[\phi]$: hauteur du cristal $\sim [L]$.

$h[\phi]$ (notée $g(\phi)$ en section D.1.2) : nombre de particules dans la phase cristalline, adimensionné.

$g'[\phi]$: fonction de couplage entre le champ de phase et le champ de diffusion, n'est pas forcément la dérivée de $g(\phi)$ comme discuté après l'Eq. (D.4), adimensionné.

m : nombre total de particules dans les phases liquide et solide réunies (masse adimensionnée).

$z_0 = 0$: position initiale du cristal, altitude à l'origine du repère $\sim [L]$.

$z_c(t)$: position du cristal suivant la direction z ($\tilde{z}_c = z_c/a_{\perp}$).

$c(x, y, z, t)$: concentration de particules en solution $\sim [L]^{-3}$.

$\bar{c}(x, y)$: concentration de particules en solution moyennée sur l'axe $z \sim [L]^{-3}$.

\bar{c}_{eq} : concentration de particules à l'équilibre $\sim [L]^{-3}$.

\mathcal{C} : concentration normalisée, c'est la fraction de l'épaisseur de fluide qui serait occupée par le solide si toute la concentration était incorporée dans le solide, adimensionné.

\mathcal{C}_{eq} : concentration normalisée d'équilibre, adimensionné.

$\mathcal{C}_{\text{init}}$: concentration normalisée initiale, adimensionnée.

β : constante, unité typique d'énergie du système, utilisée pour l'adimensionnement des grandeurs homogène à des énergies $\sim [M][T]^{-2}$.

$f(\phi)$: potentiel dans lequel baigne le champ de phase ϕ ($\tilde{f} = f/\beta$).

$f_s(\theta, \zeta)$: terme énergétique comprenant l'interaction entre le cristal et le substrat et la tendance du système à relaxer vers une concentration homogène $\sim [M][T]^{-2}$.

\mathcal{F} : énergie libre du système $\sim [M][L]^2[T]^{-2}$.

α : coefficient du modèle de champ de phase $\sim [M][L]^2[T]^{-2}$.

\tilde{W} : épaisseur typique d'une marche atomique, adimensionnée.

λ : constante de couplage (pour le modèle sans interaction avec le substrat de la section 5.2) entre le champ de phase et le champ de diffusion ($\tilde{\lambda} = \lambda/\beta$).

Λ : constante de couplage entre le champ de phase et le champ de diffusion (pour le modèle avec interaction avec le substrat de la section D.1.2) $\sim [M][T]^{-2}$.

$g(\phi)$: fonction de couplage entre champ de phase et champ de diffusion, adimensionné.

\vec{j} : flux (2D) de particules $\sim [L][T]^{-1}$.

j_{micro} : flux (3D) de particules $\sim [T]^{-1}$.

$M\lambda$: coefficient de diffusion de particules sans interaction avec substrat, section 5.2 $\sim [L]^2[T]^{-1}$.

- M_{micro}/Ω : coefficient de diffusion de particules avec interaction, section D.1.2 $\sim [L]^2[T]^{-1}$.
- N_{step} : hauteur de la protubérance initiale (adimensionnée, en unités de a_{\perp}).
- σ : écart-type de la protubérance initiale (adimensionnée, en unités de l_{ϕ}).
- N_x (N_y) : nombre de points pour le cadre de simulation sur l'axe x (y), adimensionné.
- $L_x = N_x \times dx = L_y = N_y \times dx = L$: taille du carré de simulation sur l'axe ($\tilde{L} = L/l_{\phi}$).
- $A(x)$: fonction 1D permettant de définir la fonction de bord $B(x, y)$, adimensionné.
- $B(x, y)$: fonction de bord 2D, adimensionné.
- $\tilde{\tau}$: rapport entre deux temps caractéristiques τ_{ϕ} et τ_{BC} , adimensionné.
- τ_{BC} : temps caractéristique d'évolution de la concentration dans la bordure $\sim [T]$.
- τ_{ϕ} : temps caractéristique d'évolution du champ de phase $\sim [T]$.
- w_{BC} : épaisseur de la bordure ($\tilde{w}_{\text{BC}} = w_{\text{BC}}/l_{\phi}$).
- w_s : paramètre contrôlant la pente de $A'(x)$ ($\tilde{w}_s = w_s/l_{\phi}$).
- γ : énergie d'une marche atomique dans la bordure ($\tilde{\gamma} = \gamma/\beta$).
- U : potentiel d'interaction entre le cristal et le substrat ($\tilde{U} = U/\beta$).
- U_0 : intensité du potentiel d'interaction entre le cristal et le substrat ($\tilde{U}_0 = U_0/\beta$).
- η : viscosité dynamique du liquide $\sim [M][L]^{-1}[T]^{-2}$.
- ν : temps caractéristique de la dissipation visqueuse ($\tilde{\nu} = \nu a_{\perp}^2 (\tau_{\phi} l_{\phi})^{-1}$).
- F_{cz} : force de poussée sur le cristal ($\tilde{F}_{cz} = F_{cz} a_{\perp} (l_{\phi}^2 \beta)^{-1}$).
- u_{cz} : vitesse du cristal suivant l'axe z ($\tilde{u}_{cz} = u_{cz} \tau_{\phi} / a_{\perp}$).
- λ_D : longueur de Debye $\sim [L]$.
- α_{pot} et k : coefficient et exposant définis pour le potentiel hybride d'interaction entre le cristal et le substrat dans l'Eq. (5.41), adimensionnés.
- h_0 : position du substrat sur l'axe z ($\tilde{h}_0 = h_0/a_{\perp}$).
- h_1 : hauteur du défaut gaussien sur le substrat ($\tilde{h}_1 = h_1/a_{\perp}$).
- σ_1 : écart-type du défaut gaussien sur le substrat ($\tilde{\sigma}_1 = \sigma_1/l_{\phi}$).
- R : rayon de courbure de la pointe du défaut sur le substrat ($\tilde{R} = Ra_{\perp}/l_{\phi}^2$).
- $C = R^{-1}$: courbure de la pointe du défaut sur le substrat ($\tilde{C} = Cl_{\phi}^2/a_{\perp}$).
- ζ_0 : distance entre le cristal et le défaut au niveau de la pointe du défaut ($\tilde{\zeta}_0 = \zeta_0/a_{\perp}$).
- $t_{\text{nucl}} = N_{\text{t,nucl}} dt$: temps entre deux ajouts de protubérance (2 éléments de nucléation) $\sim [T]$.
- τ_{\min} : temps de relaxation minimum pour atteindre un état stationnaire ($\tilde{\tau}_{\min} = \tau_{\min}/\tau_{\phi}$).
- σ_s : sursaturation, excès de particules en solution disponibles pour la croissance, adimensionné.

Chapitre 1

Introduction

Sommaire

1.1 Croissance de cristaux	2
1.1.1 Les cristaux au quotidien	2
1.1.2 Modéliser la surface des cristaux	2
1.1.3 Modèles de marches atomiques	2
1.1.4 Asymétrie avant-arrière des marches	4
1.1.5 Instabilité de Mullins-Sekerka	5
1.2 Formation des joints de grains lors de la croissance des matériaux 2D	6
1.2.1 Le graphène comme figure de proue	6
1.2.2 Croissance des matériaux 2D et joints de grains	6
1.2.3 Influence des joints de grains sur les propriétés physiques	7
1.2.4 État de l'art sur la formation des joints de grains	7
1.2.5 Les collisions d'interfaces	8
1.2.6 Résumé des résultats obtenus	9
1.3 Croissance d'un cristal confiné	10
1.3.1 Exemples	10
1.3.2 Force de cristallisation	10
1.3.3 Modélisation et résultats	11
1.4 Contributions apportées par ce travail	12

Chapitre 1

Introduction

1.1 Croissance de cristaux

L'ensemble de ce travail de thèse s'insère dans le champ d'étude de la croissance des cristaux.

1.1.1 Les cristaux au quotidien

Dans le langage courant, un cristal est un solide transparent, joli et fragile. On pense naturellement à une boule de cristal, à différents types de verrerie, à des pierres précieuses. Mais dans le langage scientifique, un cristal est un solide dont la structure atomique est ordonnée et périodique dans les trois directions de l'espace. Depuis 1912, année où le physicien allemand Max von Laue découvre que les rayons X sont diffractés par les cristaux, l'analyse et la compréhension de leur structure microscopique s'est considérablement accélérée. Dans le cadre de cette thèse, nous nous focaliserons sur leur croissance.



FIGURE 1.1: (a) Pierres précieuses. (b) Cristal de glace. ©Myriams-Fotos (c) Glaçons. (d) Tube de cuivre. Tous ces objets sont des exemples de cristaux.

1.1.2 Modéliser la surface des cristaux

La croissance cristalline est au cœur de nombreuses disciplines parmi lesquelles la métallurgie [1], la microélectronique [2], l'agroalimentaire [3], le pharmaceutique [4], la géophysique [5], le génie civil [6], [7], et bien d'autres encore. Son étude permet de mieux comprendre les mécanismes qui engendrent les nanostructures, les défauts structurels et la morphologie des cristaux. Aujourd'hui, la croissance et la nucléation des cristaux sont envisagées par l'utilisation de modèles théoriques et expérimentaux.

1.1.3 Modèles de marches atomiques

Dans ce travail, nous voulons décrire la croissance de cristaux avec des modèles de marches atomiques. En effet, la croissance du cristal s'effectue, dans de nombreux cas, couche par couche, formant des marches atomiques comme indiqué sur la Figure 1.2.

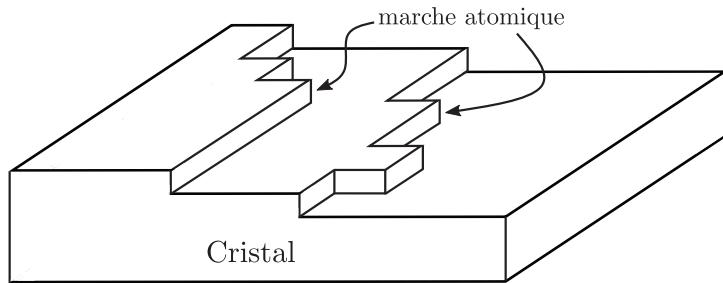


FIGURE 1.2: Modèle discontinu présentant la notion de marche atomique à la surface d'un cristal.

Nous utilisons deux types de description des surfaces et de leur marches. Le premier correspond à un modèle de croissance sur réseau. Un schéma est représenté sur la Figure 1.3(a). Chaque particule cubique, de paramètre a , se déplace sur un réseau cubique et l'assemblage de ces particules forme le cristal. Ce cristal théorique constitué d'un empilement de blocs microscopiques est communément appelé cristal de Kossel dans la littérature. Le second est un modèle de marches avec une hauteur atomique et un profil continu. La justification de cette modélisation par un ensemble de marches est fondée sur la théorie de la transition rugueuse. Cette théorie indique qu'en dessous d'une certaine température (habituellement proche de la température de fusion), les marches ont une énergie libre finie et sont donc les briques de base pour une description de la morphologie des surfaces à grande échelle [8], [9].

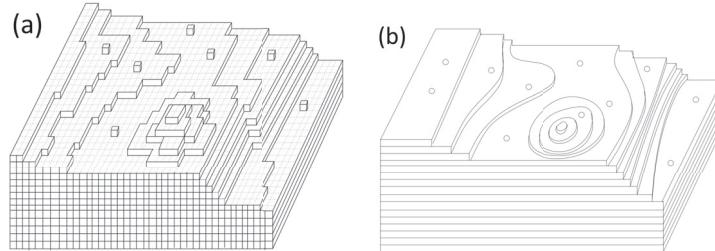


FIGURE 1.3: (a) Schéma représentant un cristal en croissance sur un réseau carré. (b) Schéma d'un cristal en croissance avec des marches continues mais les terrasses sont positionnées sur un axe discret suivant leur direction normale.

1.1.3.1 Modèle sur réseau - KMC

Nous utilisons un modèle Monte-Carlo cinétique (KMC) sur réseau. C'est une méthode numérique de Monte-Carlo visant à simuler l'évolution temporelle d'un processus qui peut être décrit par une liste de processus élémentaires, dont les taux de réalisation sont connus. Ici, ces processus élémentaires seront les mouvements des atomes à la surface du cristal. Une première approche de la méthode KMC a été développée par Young et Elcock en 1966 [10]. De manière apparemment indépendante, en 1975, Bortz, Kalos and Lebowitz [11] ont développé un algorithme KMC, baptisé n-fold, pour simuler le modèle d'Ising. La particularité de cet algorithme est de toujours effectuer un mouvement et un seul à chaque itération, ce qui est très efficace à basse température. En 1976, Gillespie a développé un algorithme éponyme pour décrire les réactions chimiques [12]. L'algorithme de Gillespie utilise également les mêmes principes que celui de KMC. Une revue des différentes utilisations de l'algorithme KMC a été réalisée par Chatterjee et Vlachos [13].

1.1.3.2 Modèle de marches continues - Langevin

Pour décrire la croissance couche par couche d'un cristal, il est fréquent d'utiliser un modèle de marches atomiques [8], [14]. D'autre part, au début du XX^e siècle, une classe de modèles a été

développée pour décrire de manière simple la dynamique d'un système, en tenant compte des fluctuations thermiques : ce sont les modèles de Langevin [15]. Une dynamique de Langevin est régie par une équation différentielle stochastique (EDS), c'est-à-dire une équation différentielle à laquelle on ajoute un terme qui caractérise le bruit. Les modèles de Langevin permettent de décrire des systèmes d'une large classe de domaines : physiques [8], [16], [17] (croissance cristalline, matériaux magnétiques, systèmes quantiques), biologiques (déplacement et croissance des colonies de bactéries ou de cellules [18]), chimiques (dynamique moléculaire, avancement réactionnel), sociaux (déplacement des foules [19], conflits socio-ethniques [20]), écologiques (déplacements d'une espèce animale [21], avancée d'un feu de forêt [22]), économiques (fluctuations et krach d'un cours boursier [23]). Ces modèles de Langevin sont notamment très courants en physique des interfaces, et permettent de décrire des systèmes stochastiques étendus, y compris la croissance des marches atomiques [2], [9], [24].

Dans cette thèse nous avons développé des modèles de Langevin pour les marches, et fait le lien entre ces modèles et les modèles KMC sur réseau.

1.1.4 Asymétrie avant-arrière des marches

L'asymétrie du mouvement d'un atome près d'un bord de facette ou d'une marche a été observée expérimentalement en 1966 par Ehrlich [25] puis décrite théoriquement au bord des marches par Schwoebel durant la même année [26]. Cet effet est donc connu sous le nom d'effet Ehrlich-Schwoebel. En se référant au schéma de la Figure 1.4(a), une particule sur la terrasse supérieure rencontre une barrière énergétique à franchir pour pouvoir descendre, car elle doit passer par une position où elle a un nombre plus petit de liens avec ses plus proches voisins (coordonnance). Une particule diffusant sur la terrasse inférieure verra directement un puits énergétique au contact de la marche atomique, car elle ne doit pas passer par une position où elle a moins de voisins. Pendant la croissance, lorsque la barrière Ehrlich-Schwoebel, qui limite l'attachement des atomes venant de la terrasse supérieure, est suffisamment grande, il est attendu que la marche atomique avance de la gauche vers la droite par l'ajout de particules depuis la terrasse inférieure uniquement.

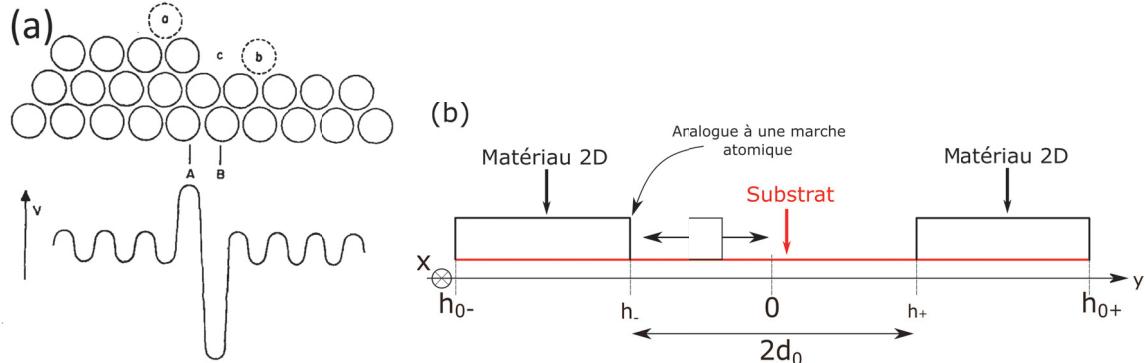


FIGURE 1.4: (a) Surface d'un cristal, et paysage énergétique ressenti par une particule mobile en fonction de sa position sur le cristal [26]. (b) Analogie entre le déplacement d'une marche atomique et la croissance d'un matériau 2D. Le matériau 2D est représenté en noir, en croissance sur un substrat représenté en rouge.

Le concept de marche atomique se transfère naturellement à la description du bord d'un matériau 2D (voir Figure 1.4(b)). Cependant, pour les matériaux 2D, les mécanismes physiques sous-jacents peuvent être très différents.

À notre connaissance, un effet Schwoebel au bord des matériaux 2D n'a pas été mis en évidence. Dans le cas des matériaux 2D, l'origine de l'asymétrie entre l'avant et l'arrière du bord est différente. Elle est due au fait que les deux terrasses, au dessus et en dessous de la marche sont de nature différentes. En effet, sur la terrasse supérieure les atomes mobiles sont en contact

avec le matériau 2D alors que sur la terrasse inférieure les atomes mobiles sont en contact avec le substrat.

Par exemple, pour la croissance du graphène par CVD sur un substrat de Cu, le système est en contact avec une vapeur contenant une molécule précurseur, habituellement du méthane CH_4 . Le scénario habituel que l'on retrouve dans la littérature est que les molécules précurseurs se décomposent et relâchent des particules pour la croissance (atomes de carbone C, ou autres molécules) lorsqu'elles sont adsorbées directement sur le substrat de Cu. En revanche, elles ne se décomposent pas lorsqu'elles sont adsorbées sur la couche de graphène. Dans notre modèle, nous faisons l'hypothèse que les unités de croissance ne sont relâchées que sur le substrat, avec un taux uniforme et indépendant du temps. Une modélisation assez similaire a déjà pu être comparée favorablement avec des expériences dans la Ref. [27]. Cependant, d'autres études tiennent compte de la déposition et de la diffusion à la fois sur le substrat et sur le matériau 2D [28]. Une description plus détaillée devrait inclure différents champs de concentration pour tenir compte des différentes molécules présentes sur le substrat [29], [30], et de la potentielle diffusion entre le graphène et le substrat [31], [32]. En général les ingrédients pertinents du modèle dépendent des conditions expérimentales [27], [32].

1.1.5 Instabilité de Mullins-Sekerka

La croissance cristalline est le siège d'une large gamme de processus cinétiques (déposition de particules, diffusion, attachement/détachement). Si elle est limitée par la diffusion (c'est-à-dire si la diffusion est le processus le plus lent), la concentration en particules n'est alors pas homogène sur toute la surface. En effet, comme on peut le voir sur la Figure 1.5(a), une monocouche (rouge) croît sur un substrat (vert) par attachement de particules mobiles qui diffusent (blanc). La concentration en particules mobiles au niveau des pics est supérieure à celle au niveau des creux. Si de plus, un mécanisme crée une asymétrie d'attachement entre l'avant et l'arrière de l'interface (comme l'effet Schwoebel par exemple), la fréquence des événements d'attachements est supérieure au niveau des pics, et ainsi la croissance est plus rapide au niveau des pics également, ce qui permet à l'instabilité de se développer. Ce phénomène qui apparaît en régime limité par la diffusion pour un système à deux dimensions est couramment appelée instabilité de Bales-Zangwill depuis 1990 [33]. C'est en fait une variante de l'instabilité de Mullins-Sekerka, qui a été originellement décrite dans des systèmes à trois dimensions en 1963 [34].

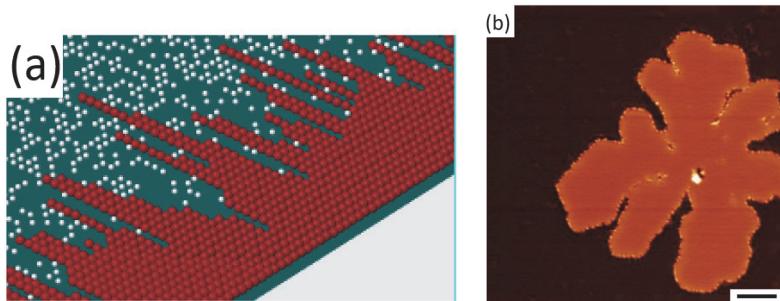


FIGURE 1.5: (a) Image représentant un instantané d'une simulation KMC. La monocouche cristalline croissante (le matériau 2D) est représentée en rouge sur un substrat vert. Les particules mobiles sur la surface libre sont blanches. La densité de particules est plus faible dans les creux que proche des pics. La croissance qui résulte de l'attachement des particules mobiles au bord de la monocouche est plus rapide au niveau des pics, ce qui déstabilise l'interface. Ce phénomène est dû à une limitation de la vitesse de diffusion des particules. Il est connu sous le nom d'instabilité de Mullins-Sekerka. (b) Image par STM d'un flocon de graphène présentant une morphologie branchée, caractéristique d'une instabilité de Mullins-Sekerka durant la croissance. La barre d'échelle représente 10 nm [35].

1.2 Formation des joints de grains lors de la croissance des matériaux 2D

1.2.1 Le graphène comme figure de proue

Les matériaux bidimensionnels (2D) sont nés suite à l'émergence, en 2004, du graphène qui est doté de propriétés étonnantes [36]. Certaines comparaisons entre : les mesures lui donnent une force de rupture d'approximativement 40 N/m (100 à 300 fois supérieure à l'acier), une conductivité thermique à température ambiante d'environ 5000 W/m/K (plus de 10 fois supérieure au cuivre et à l'argent) et un module de Young proche de 1.0 TPa (proche de celui du diamant, quatre à cinq fois supérieur à l'acier). Il peut aussi être étiré élastiquement de 20%, ce qui est supérieur aux valeurs de tout autre cristal [37]. Il convient toutefois de garder en tête que les grandeurs ci-dessus sont définies pour des matériaux 3D. Ces tentatives de généralisation aux matériaux 2D sont critiquables, et ont pour but de répondre à une volonté de comparer ensemble des objets de natures différentes que sont les matériaux 2D et 3D.

Suite à cette découverte, de nombreux autres matériaux 2D ont vu le jour, avec des applications plus spécifiques (dichalcogénures de métaux de transition, nitrate de bore hexagonal, borophène...).

1.2.2 Croissance des matériaux 2D et joints de grains

Par leur nombre grandissant d'applications, ces matériaux 2D ont motivé de nombreuses études de leur cinétique de croissance dans les deux dernières décennies [38]-[42]. À l'échelle industrielle, la production d'un matériau 2D de bonne qualité reste encore difficile à réaliser car elle est coûteuse et lente. Plusieurs procédés sont utilisés. Historiquement, l'exfoliation du graphène à partir du graphite est la première méthode qui a été mise au point, en 2004 par Andre Geim et Konstantin Novoselov, les deux lauréats du prix Nobel de Physique en 2010. Le graphène qui en résulte est un matériau de bonne qualité mais de petite taille. La déposition chimique en phase vapeur (ou CVD pour Chemical Vapor Deposition) reste le procédé le plus efficace pour la production à grande échelle. Cependant, le choix du substrat (Or, argent, cuivre... solide ou liquide), le choix des précurseurs [43] et les valeurs des paramètres (flux, température) restent encore à optimiser. La vitesse de croissance vise aussi à être améliorée, c'est également un sujet

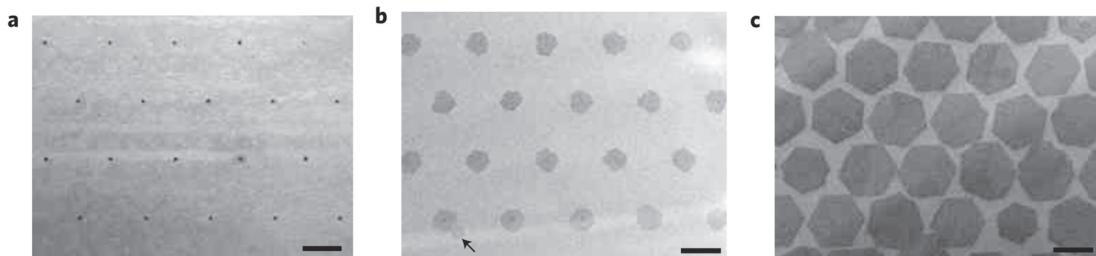


FIGURE 1.6: Croissance du graphène sur substrat de cuivre par CVD. (a) Germes jouant le rôle de sites de nucléation, chacun de taille 500 nm. (b) Croissance après 5 minutes. (c) Croissance après 15 minutes. Sur les trois figures, la barre d'échelle mesure 10 μm [44].

d'étude, notamment pour le graphène [40]. Aujourd'hui, on peut produire des feuilles de graphène de taille typique proche du mm en quelques secondes. Autre problème rencontré, des défauts se créent dans le cristal, et notamment les joints de grains (GB), lors de la croissance par CVD. En effet, lors du processus de croissance, plusieurs cristaux 2D grandissent côte à côte jusqu'à se toucher. Si les orientations initiales des cristaux de graphène sont différentes, alors la croissance aboutira à la formation des GBs, qui peuvent modifier les propriétés mécaniques et électriques du matériau. Il est donc important de comprendre la structure et les propriétés des GBs dans le but d'optimiser ses performances.

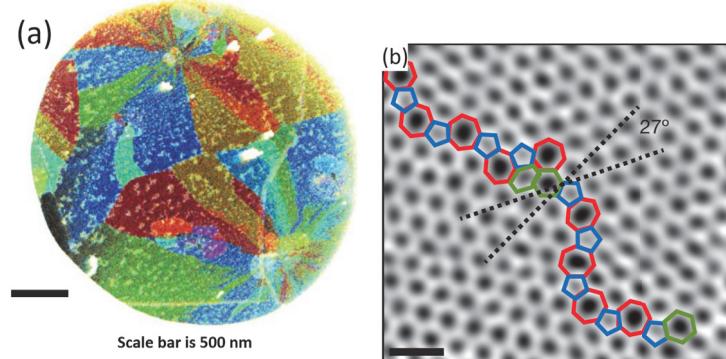


FIGURE 1.7: (a) Image de graphène par microscopie électronique. Les grains sont représentés par différentes couleurs lorsqu'ils émanent de différents germes. Ils sont séparés par des joints de grains. (b) Image par STM d'un joint de grains pour deux cristaux ayant une orientation relative de réseau de 27° . La barre d'échelle mesure 0.5 nm. Ces deux images proviennent de [39].

1.2.3 Influence des joints de grains sur les propriétés physiques

Il est assez généralement admis que les GBs ont une influence négative sur les performances des matériaux [45]. Leur impact direct dépend de nombreux paramètres (orientations des différents cristaux de graphène avant coalescence, densité des joints de grains...). Intuitivement, on pourrait penser qu'une densité de joints de grains élevée va largement abaisser la conductivité électrique ou thermique du matériau.

La croissance de grands cristaux est donc régulièrement recherchée pour réduire les effets des joints de grains sur les propriétés électroniques et mécaniques de ces matériaux, mais les mesures expérimentales ne montrent pas un tel consensus. Pour certains matériaux, une densité de joints de grains élevée peut être un problème mineur. C'est notamment le cas pour l'intégration de films ultrafins de MoS₂ avec un substrat de Si dans certains dispositifs qui demandent une température de déposition faible [46]. De plus, une forte densité de joints de grains peut même être bénéfique pour certaines applications de matériaux 2D, comme pour le WS₂ dans les capteurs de Hg²⁺ (les défauts structurels sur les GBs agissent alors comme des sites favorables à l'adsorption d'ions) [47]. Les joints de grains du WS₂ peuvent également être utiles comme canaux de haute conductivité [48]. Au-delà de leur densité, la rugosité des GB peut aussi affecter les propriétés des matériaux 2D de manière non triviale.

Dans les cristaux de ReS₂ les fractures sont plus fréquentes au niveau des GBs parallèles au chaînes Re [49]. Ainsi des GBs rugueux et désordonnés pourraient améliorer leur résistance à la fracture. De plus, des simulations laissent penser que les GBs de forme sinuose dans le graphène seraient énergétiquement favorables par rapport aux GBs plats [50]. Dans le cas du graphène, certaines études expérimentales ont rapporté que la taille du cristal à l'échelle micrométrique n'a pas d'impact sur la conductivité électrique [51] et que la résistance mécanique n'est pas diminuée par la présence des GBs [52]. L'effet des GBs ne dépend pas uniquement de leur densité, mais aussi de leur arrangement microscopique [53]. D'autres simulations montrent qu'en jouant sur l'angle du GB, c'est-à-dire la différence d'orientation de deux cristaux voisins (misorientation angle), nous pourrions produire des feuilles de graphène aux propriétés très proches de celle du graphène parfait [54].

1.2.4 État de l'art sur la formation des joints de grains

La morphologie des GBs est fortement liée aux conditions de croissance, et plusieurs articles ont déjà proposé une discussion de ce lien [38], [40]. Le régime limité par la cinétique d'attachement des particules est observé pour une croissance suffisamment lente et donne lieu à des formes de domaines polygonales et compactes. Cela aboutit généralement à la formation de GBs lisses [38].

Les modèles de croissance permettent de prédire la vitesse d'avancée du bord des domaines

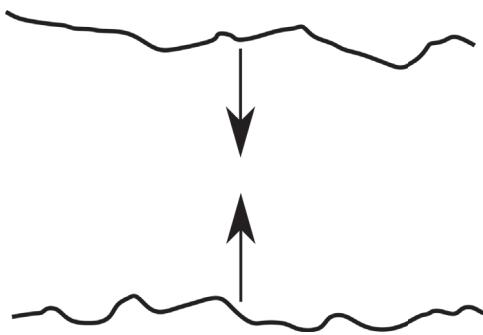


FIGURE 1.8: Représentation d'une collision de deux lignes rugueuses unidimensionnelles. Ce phénomène apparaît dans de nombreux systèmes, dont certains sont référencés sur la Figure 1.9.

2D en fonction de leur orientation et de la sursaturation. À partir de la donnée de la vitesse du front en fonction de l'orientation, on peut obtenir la forme asymptotique des domaines 2D par la construction de Franck (aussi appelée construction de Wulff dynamique [2]). Par ailleurs, la structure microscopique du GB peut être déterminée par la différence d'orientation entre deux cristaux limitrophes dans ces conditions [55]. Des modèles similaires et d'autres approches multi-échelles sont utilisées pour décrire la croissance de dichalcogénures de métaux 2D [56]-[58]. Il est clair que tous ces modèles négligent complètement les fluctuations statistiques qui sont inévitables pendant la croissance et qui sont particulièrement importantes pour les bords de marche dû à leur caractère unidimensionnel. C'est l'une des questions centrales que nous avons abordé dans cette thèse.

De plus, une croissance rapide est importante pour les applications. Dans ce cas, on peut se trouver dans le régime limité par la diffusion, pour lequel la morphologie des GBs n'est plus rectiligne, mais peut atteindre des formes dendritiques résultant de l'instabilité de Mullins-Sekerka. Les expériences, les modèles de champ de phase, et les simulations KMC montrent la formation de cristaux présentant des morphologies dendritiques ou fractales en accord avec les observations expérimentales [27], [28], [40], [57], [59]-[61]. Cependant, il n'y a à notre connaissance pas d'étude qui analyse précisément l'influence des instabilités sur la morphologie des GBs. C'est un autre objectif important de notre travail.

L'observation de liens entre conditions de croissance et morphologie des GBs dans une large variété de matériaux a poussé au développement de modèles génériques, à même de reproduire l'ensemble des phénoménologies observées expérimentalement, avec un nombre réduit de paramètres. Ce type d'approche a déjà été fructueux dans la description de la morphologie de films semiconducteurs et métalliques par homo-épitaxie, en incluant notamment la diffusion d'adatomes ainsi que leur attachement/détachement des îlots et des terrasses [2], [9], [62]-[64]. C'est dans cette famille d'approche que s'inscrit notre travail.

1.2.5 Les collisions d'interfaces

En prenant un point de vue plus général, le scénario de nucléation, croissance puis de coalescence de domaines est un paradigme central de la physique hors-équilibre. De nombreux travaux ont été réalisés à propos des premières étapes de nucléation et de croissance [65][66], mais le tissu de connaissances sur la coalescence des domaines est particulièrement fin. L'essentiel des travaux que nous avons retrouvé sur le sujet sont ceux d'E.V. Albano en 1997 [67] et 2001 [68] qui a déterminé les exposants de rugosité de l'interface générée lors de la collision de deux interfaces suivant un processus de croissance d'Eden dans le régime stationnaire. Plus tard, F. Reis et O. Pierre-Louis en 2018 [69] ont montré que la morphologie des interfaces et la durée de la collision sont indépendants du détail de leurs interactions lorsque celles-ci sont à courte portée. Le cas de l'évolution de la rugosité de l'interface entre deux domaines limitrophes (c'est-à-dire côté à côté) en compétition pour la croissance a aussi été étudié par Derrida et Dickman en 1991 [70].

La collision de deux interfaces qui s'approchent l'une de l'autre en avançant dans des directions

opposées [67]-[69] est un scénario suffisamment simple pour permettre une analyse théorique détaillée. C'est ce processus élémentaire, représenté sur la Figure 1.8, que nous avons modélisé. Il s'applique certes à la croissance des matériaux bidimensionnels, mais est aussi pertinent pour d'autres phénomènes physiques. On peut le retrouver dans des systèmes aussi différents que la coalescence de domaines magnétiques [71], l'avancée en directions opposées de deux fronts de réaction [72], la croissance de 2 colonies de cellules cancéreuses en compétition pour des nutriments [18]. Nous pouvons également imaginer que ce processus intervient lors de la rencontre de deux fronts de propagation d'un incendie [73], de deux foules de personnes (affrontement guerrier [74], rencontre manifestants/CRS, mêlée au rugby [75]...).

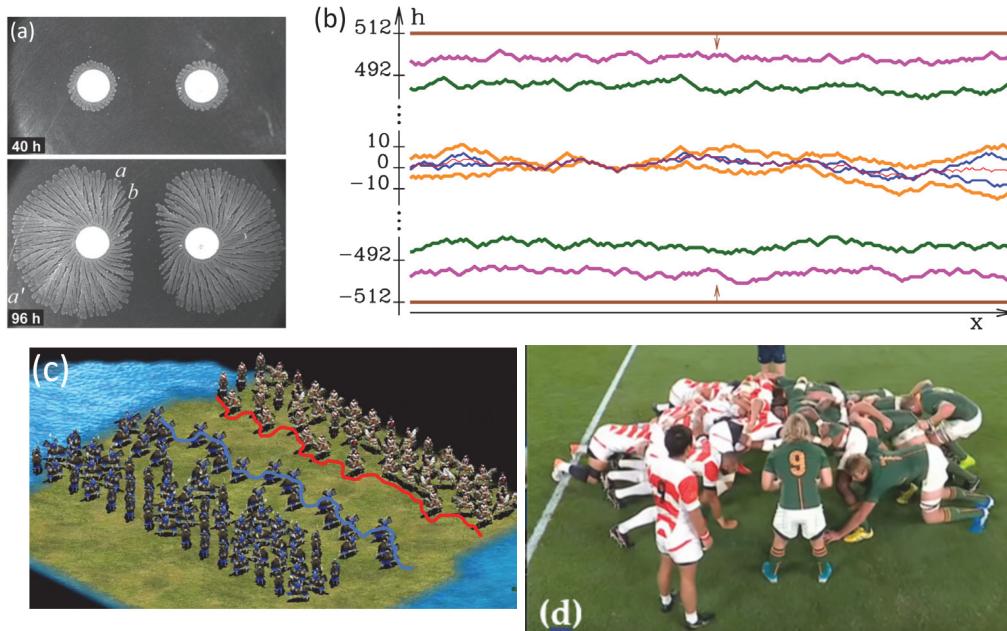


FIGURE 1.9: (a) Colonies de bactéries grandissant en direction l'une de l'autre [18]. (b) Collision d'interfaces avançant dans des directions opposées [69]. (c) Conflit guerrier entre deux armées. Age of Empires II. (d) Préparation d'une mêlée entre deux blocs de joueurs de rugby [75].

Cependant, parmi tous ces phénomènes, les processus de progression des interfaces ne sont pas les mêmes. Les interfaces peuvent accélérer avant la collision comme lors d'une mêlée entre deux blocs de joueurs de rugby [75], ou ralentir lors de la croissance de deux colonies de bactéries en compétition pour un nutriment dont la concentration s'amoindrit [18], voire garder une vitesse sensiblement constante dans le cas d'une croissance par CVD de monocouches de cristaux en régime de forte déposition [76], [77]. Le cas de la croissance à vitesse constante a déjà été étudié dans le cas d'une étude précédemment citée [69].

Notre but est de prendre en compte l'effet de la diffusion lors de la croissance, qui couple les deux interfaces avant la collision, donnant lieu à de nouveaux comportements qui n'ont pas été décrits dans la littérature.

1.2.6 Résumé des résultats obtenus

Notre objectif est de décrire la rugosité du GB dans le cadre d'un modèle qui inclut la déposition, la diffusion, l'attachement-détachement des atomes aux bords des domaines 2D, les effets de tension de ligne, et les fluctuations statistiques. Nous avons tout d'abord développé une approche de Langevin pour décrire la dynamique de la collision frontale de deux bords de domaines 2D. Cette approche permet de décrire la croissance avant collision, la collision, et la relaxation après collision dans un cadre d'un modèle unique.

Le modèle prédit trois régimes. Dans le premier régime, caractérisé par une croissance suffisamment lente et une cinétique d'incorporation des atomes au bord des domaines suffisamment

rapide, la rugosité des bords croît de façon monotone avec le temps avant et après la collision. Aux temps longs la rugosité sature à une valeur d'équilibre. Lorsque la vitesse de croissance est plus grande, la rugosité se comporte de façon non-monotone dans le temps. Elle augmente jusqu'à un maximum avant la collision, puis diminue fortement pendant et juste après la collision, puis augmente à nouveau après la collision pour atteindre une valeur d'équilibre. Ce comportement non-monotone est séparé en deux régimes dans lesquels la rugosité initiale (avant le maximum) provient respectivement des fluctuations statistiques ou des instabilités morphologiques de type Mullins et Sekerka.

Ces résultats sont en bon accord avec des simulations Monte Carlo Cinétiques (KMC). Cependant les simulations KMC indiquent la présence d'un quatrième régime quand le taux de déposition est si grand que le substrat est complètement recouvert de particules mobiles avant que le matériaux 2D ne puisse croître. Le comportement de la rugosité dans ce nouveau régime est analogue à celui des régimes non-monotones, mais l'exposant de croissance de la rugosité avant le maximum est différent. Ce dernier régime est celui qui permet d'atteindre la rugosité la plus faible après la collision et pourrait donc être intéressant pour former des GBs très lisses. De plus, nous avons aussi développé un deuxième modèle de Langevin qui permet de mieux décrire l'évolution de la rugosité du GB après la collision. Les résultats de ce modèle sont en accord quantitatif avec les simulations KMC.

Les travaux présentés ci-dessus ont donc consisté en l'identification des conséquences du confinement latéral des matériaux bidimensionnels lors de leur croissance. La section suivante est consacrée à l'étude d'un autre type de confinement où un cristal est également contraint dans sa croissance, mais suivant la dimension verticale.

1.3 Croissance d'un cristal confiné

1.3.1 Exemples

La géologie est un terrain de jeu privilégié pour la croissance confinée. En effet, les milieux géologiques sont le siège de fractures, de pores, d'interstices dans lesquels des minéraux se logent. Les minéraux baignent parfois dans des milieux aqueux, dans lesquels les ions se déplacent et s'accumulent autour des cristaux, s'accrochant aux facettes déjà existantes et participant ainsi à leur croissance. Ces minéraux étant contraints spatialement par des parois environnantes, nous parlons alors de croissance cristalline confinée.

Cette croissance confinée se retrouve aussi en biominéralisation (croissance de minéraux par des organismes biologiques). On peut citer par exemple le cas des coccolithes qui croissent dans des vésicules lipidiques [78]. Il a été montré expérimentalement que le confinement peut affecter la morphologie et la phase des nanocristaux [79], [80]. Au niveau technologique, le mouvement des parois induit par croissance d'un cristal confiné pourrait être utilisé dans des applications comme des nanomoteurs [81].

Dans le milieu du génie civil, des matériaux de construction poreux à base de ciment comme le béton peuvent être soumis à ce phénomène. Les effets de la cristallisation de sels [7], [82] dans les pores de la roche sont les principaux responsables de la détérioration des bâtiments et monuments historiques, comme illustré sur les Figures 1.10(a) et (b).

Il a également été proposé que la croissance confinée pourrait être à l'origine de fractures dans la croûte terrestre [83], et du soulèvement de certaines roches [84].

1.3.2 Force de cristallisation

La force de cristallisation est la force engendrée par un cristal en croissance dans un milieu confiné sur les parois environnantes. Ce mécanisme a été signalé premièrement en 1853 par le botaniste J. Lavalle [85], puis discuté au début du XX^{me} siècle par Becker et Day [86], [87] et par Taber [88]. Une première tentative de quantification de cet effet a été réalisée en 1939 pour la première fois par Correns et Steinborn [89].

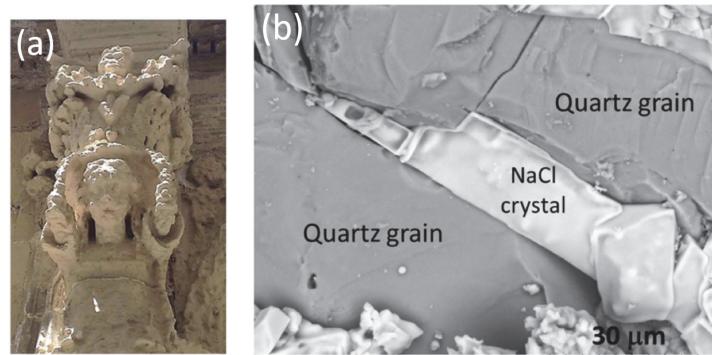


FIGURE 1.10: (a) Dégradation d'une sculpture en pierre historique (Lecce, Italy). (b) Images SEM de cristaux NaCl précipités dans les pores de pierre de grès (roches sédimentaires composées de grains de quartz), après évaporation de solution saline. Les microfissures pourraient être dues à la cristallisation du sel dans les pores. Images tirées de [7].

Des études récentes ont montré que la cristallisation des sels est responsable de l'érosion et de la dégradation des milieux naturels et anthropiques (bâtiments de construction) [82], [90], [91]. Des modèles théoriques ont notamment permis de décrire l'ouverture d'une fissure par la croissance d'un cristal confiné [92].

Cependant, mesurer cette force reste aujourd'hui encore un vrai défi [7], [89], [93]. Correns a formulé en 1949 [94] la pression de cristallisation comme :

$$P_c = \frac{RT}{V_s} \ln \frac{C}{C_s}$$

où P_c est la pression de cristallisation, R est la constante de gaz parfait T la température absolue, V_s le volume molaire de solide cristallin, C la concentration du soluté dans la solution, et C_s la concentration de saturation. Cependant, plusieurs remarques ont été faites [95], suggérant que cette équation n'était valable que dans un cas idéalisé. Dans cette thèse, nous voulons étudier l'impact de la dynamique hors-équilibre sur la force de cristallisation, ainsi que l'influence de la rugosité microscopique du substrat.

D'un point de vue expérimental, les dispositifs utilisés sont analogues à celui de l'expérience de Correns et Becker, caractérisés par un cristal confiné entre deux plaques [7], [93] ou dans un dispositif microfluidique [96], comme indiqué sur la Figure 1.11. Une force de cristallisation de l'ordre de 10^2 MPa a pu être mesurée dans une expérience de 2016 [7], ce qui est bien au-delà de la résistance en traction de roches sédimentaires qui est de l'ordre de $1 - 10$ MPa [97].

La force de cristallisation a un impact fort sur le vieillissement des constructions, mais aussi sur l'évolution des matériaux géologiques. Cependant, les connaissances théoriques et expérimentales sur la croissance confinée et la force de cristallisation sont encore trop minces. Notamment, la plupart des approches connues se basent sur des concepts macroscopiques et il serait utile de mieux comprendre les mécanismes en jeu lors de ce phénomène à l'échelle microscopique.

1.3.3 Modélisation et résultats

Dans cette thèse, la croissance d'un cristal confiné est modélisée à l'aide d'un modèle de champ de phase. Ce travail poursuit les travaux de thèse de Luca Gagliardi [98], et rajoute plusieurs nouveaux ingrédients. En effet, notre modèle inclut la présence de marches atomiques et une rugosité microscopique sur le substrat en interaction avec le cristal.

Les premiers résultats ont permis d'identifier les conditions dans lesquelles les marches atomiques peuvent être sujettes à des instabilités de type Mullins-Sekerka. Ils montrent de plus qu'au voisinage d'une protubérance de la paroi, la surface du cristal peut présenter une solution stationnaire avec une dépression formée d'une ou de plusieurs marches concentriques. Le nombre

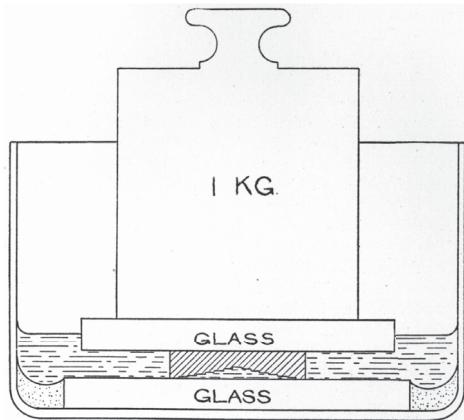


FIGURE 1.11: Dispositif expérimental utilisé par Becker et Day [86]. Un cristal en croissance et confiné entre deux plaques. Leur idée est de mesurer la force de poussée du cristal par l'ajout d'une masse sur une des plaques.

de marches de cette dépression dépend de la force appliquée sur le cristal. Ce résultat apporte des éléments microscopiques pour la compréhension de la force de cristallisation.

1.4 Contributions apportées par ce travail

Nous avons abordé le thème de la croissance cristalline sous deux aspects principaux. Le premier est lié à la croissance de matériaux 2D, très prometteurs pour de nombreuses applications industrielles avec le graphène comme figure de proue. Le second est lié à la croissance confinée de cristaux, et des contraintes qu'ils génèrent sur les murs environnants. En résumé, ma contribution est la suivante.

Dans le cadre du travail sur les matériaux 2D, j'ai étudié la collision de deux interfaces en croissance en présence d'interactions diffusives. J'ai travaillé sur les modèles analytiques de Langevin, et ai contribué à l'établissement de deux modèles : (i) un modèle pour la croissance des deux cristaux face à face et (ii) un modèle pour la relaxation du joint de grains après sa formation.

J'ai ensuite développé une solution numérique spectrale qui a permis de déterminer l'évolution temporelle de la rugosité en fonction des différents paramètres pour le modèle de croissance. J'ai analysé les résultats de ce modèle à l'aide notamment de limites asymptotiques. J'ai pu montrer que le modèle de Langevin de croissance permet de trouver un comportement non-monotone de la rugosité en fonction du temps. Je me suis particulièrement intéressé aux régimes de scaling caractérisés par des exposants (Edwards-Wilkinson et Random Deposition), et au temps auquel on peut atteindre un maximum de rugosité. Finalement, j'ai construit un diagramme de phase de croissance résumant les différents régimes d'évolution de la rugosité. En comparaison avec les résultats des simulations KMC faites par Fabio Reis, nous avons trouvé un accord semi-quantitatif pour les comportements d'échelle, et le diagramme de phase.

Par ailleurs, le modèle de Langevin de relaxation du joint de grains a permis de prédire un minimum de rugosité observé dans les simulations KMC et de décrire de façon quantitative les régimes d'échelle ainsi que la rugosité d'équilibre du joint de grain.

Pour la partie de croissance d'un cristal confiné, j'ai développé un code qui intègre les équations du modèle sur la base d'un code spectral existant.

J'ai inclus trois avancées majeures dans le code : (i) une nouvelle approche qui décrit les conditions aux limites au bord de la zone de contact à l'aide d'une interface diffuse ; (ii) les effets de confinement par un substrat non-plat et l'évolution de marches multiples (le stagiaire

L3 Matteo Peyla a également contribué au développement de ce code) ; (iii) les conditions aux limites qui permettent de modéliser un bord de facette avec un paquet de marches atomiques dans le cadre de ce modèle.

À l'aide de ce code, j'ai étudié numériquement les résultats du modèle. Cette étude a d'abord permis de mettre en évidence les instabilités de méandre des marches et les conditions dans lesquelles ces instabilités apparaissent. J'ai aussi étudié le comportement des facettes en présence d'un défaut de rugosité du substrat confinant. Ceci a permis de trouver et de caractériser des états stationnaires avec une ou plusieurs marches atomiques autour d'un défaut unique.

Chapitre 2

Modèle de Langevin de collision d'interfaces

Sommaire

2.1	Modèle	16
2.1.1	Plan du chapitre	16
2.1.2	Modèle déterministe	16
2.1.3	Bords des domaines droits	18
2.1.4	Dynamique déterministe des perturbations autour de la configuration de bords plats	18
2.1.5	Description de Langevin	20
2.2	Analyse du modèle	23
2.2.1	Évolution temporelle de la rugosité	23
2.2.2	Rugosité aux temps courts en régime de déposition aléatoire (RD)	23
2.2.3	Rugosité d'équilibre asymptotique	24
2.2.4	Rugosification proche équilibre de type Edwards-Wilkinson	24
2.2.5	Pic de rugosité pour les forts flux de déposition F	25
2.2.6	Classification des régimes de rugosité	26
2.3	Conclusion	28

Chapitre 2

Modèle de Langevin de collision d'interfaces

Dans ce chapitre, le phénomène de collision d'interfaces est modélisé puis analysé à l'aide d'un modèle de Langevin linéaire et continu.

2.1 Modèle

2.1.1 Plan du chapitre

Nous décrivons, à l'aide d'un modèle de Langevin, les fluctuations du bord de deux domaines avançant face à face lors du processus de collision d'interfaces. Dans un premier temps, nous utilisons un modèle déterministe tenant compte de la déposition de particules, de leur diffusion et de leur attachement-détachement au niveau des bord de domaines. À l'aide de ce modèle, nous décrivons d'abord la dynamique de deux fronts plans approchants l'un de l'autre. Un ralentissement exponentiel de l'avancée des fronts est observé, connu sous le nom d'effet Zénon [99]. Nous dérivons ensuite les équations qui gouvernent l'évolution des perturbations de ces fronts plans. Cette analyse révèle que les bords de domaines peuvent être stables ou instables selon les valeurs des paramètres choisies. Des forces de Langevin sont ensuite ajoutées au modèle pour décrire les fluctuations statistiques à l'équilibre et hors-équilibre. Les fluctuations statistiques et les instabilités morphologiques sont les deux sources de rugosité. L'évolution des quantités observables - la position moyenne des interfaces et leur rugosité - est enfin analysée. Différents régimes de croissance ont pu être établis et recensés dans un diagramme de phase.

2.1.2 Modèle déterministe

Certains ingrédients physiques du modèle sont représentés sur la Fig. 2.1. Deux domaines, ou plus précisément, deux monocouches atomiques croissent l'une en direction de l'autre sur un substrat. En moyenne, leur front de propagation sont parallèles. Leur position dans la direction \vec{y} est notée $h_{\pm}(x, t)$. Nous considérons que la déposition de particules ne s'effectue que sur le substrat entre les deux fronts et est donnée par un flux surfacique F constant. C'est-à-dire que nous considérons que les particules mobiles qui forment les unités de croissance du matériau 2D apparaissent avec un taux de production spatialement uniforme sur le substrat entre les bords, et pas au-dessus du matériau 2D. Le flux F mesure donc le nombre de particules déposées par unité de surface entre les deux bords. L'avancée des marches ne s'effectue donc que par l'attachement de particules se déplaçant sur la terrasse inférieure. Cette hypothèse est analogue aux situations de croissance cristalline avec effet Ehrlich-Schwoebel, pour lesquelles les atomes s'attachent préférentiellement depuis le bas des marches atomiques. Cependant, dans ce cas, les mécanismes physiques sous-jacents peuvent être très différents comme discuté dans la section 1.1.4.

La concentration de particules $c(x, y, t)$ obéit à la loi de diffusion :

$$\partial_t c(x, y, t) = D \Delta c(x, y, t) + F, \quad (2.1)$$

où F est le taux de déposition (nombre de particules par unité d'espace et de temps) et D le coefficient de diffusion. En considérant que la diffusion est rapide, on retombe sur l'usuelle approximation quasistatique [9], pour laquelle la concentration relaxe vers un état stationnaire en

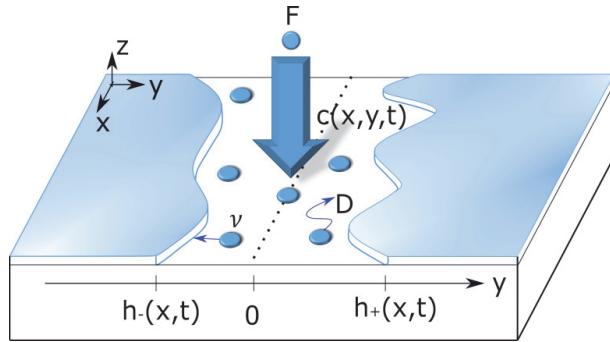


FIGURE 2.1: Schéma du système étudié. Un flux entrant de particules F fait croître deux interfaces $h_+(x, t)$ et $h_-(x, t)$ en direction l'une de l'autre. Les particules se déplacent sur la surface libre par diffusion avec un coefficient D , et peuvent aussi s'accrocher et se décrocher des bords avec un coefficient cinétique ν .

un temps caractéristique qui est beaucoup plus court que celui relié au mouvement des fronts. Ainsi, nous pouvons considérer $\partial_t c(x, y, t) = 0$ dans l'Eq. (2.1), ce qui aboutit à

$$0 = D\Delta c + F. \quad (2.2)$$

Nous considérons également que les propriétés des fronts sont isotropes. La vitesse normale des fronts est donnée par

$$v_{n\pm} = \mp \frac{\partial_t h_\pm(x, t)}{[1 + (\partial_x h_\pm)^2]^{-1/2}}, \quad (2.3)$$

et dépend linéairement de l'écart de concentration avec le bord à l'équilibre [9]

$$\frac{v_{n\pm}}{\Omega} = \nu(c_\pm - c_{\text{eq},\pm}), \quad (2.4)$$

où Ω est la surface occupée par une particule, et ν est un coefficient cinétique. De plus, $c_\pm = c(x, y = \pm h(x, t), t)$ et $c_{\text{eq},\pm}$ correspondent respectivement à la concentration instantanée et à la concentration d'équilibre au niveau des bords \pm . La concentration d'équilibre à proximité des bords s'écrit [9]

$$c_{\text{eq},\pm} = c_{\text{eq}}^0(1 + \Gamma\kappa_\pm), \quad (2.5)$$

où les κ_\pm sont les courbures des bords \pm . L'échelle de longueur Γ est donnée par

$$\Gamma = \frac{\tilde{\gamma}(\psi)\Omega}{k_B T}, \quad (2.6)$$

et est donc proportionnelle à la rigidité de ligne du front $\tilde{\gamma}(\psi)$ définie ci-après. Pour une ligne dont la normale fait un angle ψ avec l'axe y , la rigidité de ligne est reliée à la tension de ligne γ par l'équation [100] :

$$\tilde{\gamma} = \gamma + \partial_{\psi\psi}\gamma. \quad (2.7)$$

Finalement, la conservation de la masse au niveau des fronts nous donne :

$$\frac{v_{n\pm}}{\Omega} = \vec{n}_\pm \cdot (D\vec{\nabla}c_\pm), \quad (2.8)$$

où \vec{n}_\pm sont les vecteurs normaux, dirigés par convention vers le substrat. Le système d'équations (2.2), (2.4) et (2.8) détermine complètement la dynamique des fronts.

2.1.3 Bords des domaines droits

Les fronts droits et parallèles sont la solution la plus simple de ce modèle déterministe. En choisissant l'origine de la coordonnée y au milieu entre les deux fronts, nous obtenons :

$$h_{\pm}(x, t) = \pm \bar{h}^{(0)}(t), \quad (2.9)$$

Le champ de concentration associé s'écrit :

$$c^{(0)}(y, t) = \bar{c}^{(0)}(t) + \frac{F}{2D} \left(\bar{h}^{(0)}(t)^2 - y^2 \right). \quad (2.10)$$

La concentration au niveau des bords est donnée par

$$\bar{c}^{(0)}(t) = c_{\text{eq}}^0 + \frac{F \bar{h}^{(0)}(t)}{\nu}. \quad (2.11)$$

En conséquence, au voisinage des bords, la concentration est supérieure à la concentration d'équilibre d'une valeur donnée par le rapport $F \bar{h}^{(0)}(t)/\nu$. Cela reflète l'équilibre entre la déposition de particules qui fait croître la concentration et l'attachement qui fait décroître la concentration. De plus, le flux de diffusion de masse sur les bords s'écrit

$$\mp D \partial_y c^{(0)}(y, t) = \pm F \bar{h}^{(0)}(t). \quad (2.12)$$

Ainsi, la conservation de la masse sur les bords (2.8) aboutit à

$$\partial_t \bar{h}^{(0)} = -\Omega F \bar{h}^{(0)}, \quad (2.13)$$

$$\bar{h}^{(0)}(t) = \bar{h}^{(0)}(0) e^{-\Omega F t}. \quad (2.14)$$

Comme annoncé ci-dessus, les deux fronts ralentissent quand ils s'approchent l'un de l'autre. Ce ralentissement exponentiel, connu sous le nom d'effet Zénon [99], suggère que les deux fronts s'approchent mais ne se touchent jamais. L'effet Zénon a été suggéré comme origine de l'absence de fusion entre les monticules formés par homo-épitaxie en présence d'effet Schwoebel [62], [99], menant à la formation de tranchées profondes observées expérimentalement entre les monticules.

2.1.4 Dynamique déterministe des perturbations autour de la configuration de bords plats

La position du front est décomposée en la somme de deux termes, sa valeur moyenne et une perturbation autour de la valeur moyenne $h_{\pm}^{(1)}(x, t)$:

$$h_{\pm}(x, t) = \pm \bar{h}^{(0)}(t) + h_{\pm}^{(1)}(x, t), \quad (2.15)$$

La même décomposition est utilisée pour le champ de concentration :

$$c(x, y, t) = c^{(0)}(y, t) + c^{(1)}(x, y, t). \quad (2.16)$$

Dans la suite, on omettra la dépendance explicite de h et c en x, y, t à moins que ce ne soit nécessaire.

À partir de (2.2), les perturbations du champ de concentration obéissent à :

$$\partial_{xx} c^{(1)} + \partial_{yy} c^{(1)} = 0. \quad (2.17)$$

La contribution linéaire (on enlève les infiniments petits d'ordre 2 et plus) aux conditions limites (2.4) et (2.8) en $y = \pm \bar{h}^{(0)}$ aboutit à

$$c_{\pm}^{(1)} \pm \frac{D}{\nu} \partial_y c^{(1)} \Big|_{\pm} = \pm h_{\pm}^{(1)} \left(\frac{F \bar{h}^{(0)}}{D} + \frac{F}{\nu} \right) \pm c_{\text{eq}, \pm}^0 \Gamma \partial_{xx} h_{\pm}^{(1)}. \quad (2.18)$$

Nous définissons la transformée de Fourier spatiale f_q d'une quelconque fonction $f(x)$ comme

$$f_q = \int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x) e^{-iqx}. \quad (2.19)$$

En utilisant la transformée de Fourier par rapport à x et t , l'Eq. (2.17) se réécrit

$$-q^2 c_q^{(1)}(y) + \partial_{yy} c_q^{(1)}(y) = 0, \quad (2.20)$$

et que le profil de concentration prend la forme

$$c_q^{(1)}(y) = a^{(1)} \cosh(qy) + b^{(1)} \sinh(qy). \quad (2.21)$$

En utilisant les conditions aux limites (2.18) nous obtenons

$$a^{(1)} = \frac{\Delta h_q^{(1)}}{2U_q} \left(\frac{F\bar{h}^{(0)}}{D} + \frac{F}{\nu} - c_{eq}^0 \Gamma q^2 \right), \quad (2.22)$$

$$b^{(1)} = \frac{\Sigma h_q^{(1)}}{2V_q} \left(\frac{F\bar{h}^{(0)}}{D} + \frac{F}{\nu} - c_{eq}^0 \Gamma q^2 \right), \quad (2.23)$$

où nous définissons les modes en phase et en opposition de phase des perturbations du front :

$$\Sigma h_q^{(1)} = h_{+,q}^{(1)} + h_{-,q}^{(1)}, \quad (2.24)$$

$$\Delta h_q^{(1)} = h_{+,q}^{(1)} - h_{-,q}^{(1)}, \quad (2.25)$$

et les fonctions de q

$$U_q = \cosh k + \frac{D}{\nu} q \sinh k, \quad (2.26)$$

$$V_q = \sinh k + \frac{D}{\nu} q \cosh k, \quad (2.27)$$

où $k = q\bar{h}^{(0)}$.

La dynamique déterministe des fluctuations des fronts sont ensuite obtenues par substitution de l'Eq. (2.21) dans celle de conservation de la masse (2.8)

$$\partial_t \Sigma h_q^{(1)} = \lambda_{\Sigma q} \Sigma h_q^{(1)}, \quad (2.28)$$

$$\partial_t \Delta h_q^{(1)} = \lambda_{\Delta q} \Delta h_q^{(1)}, \quad (2.29)$$

où $\lambda_{\Sigma q}$ et $\lambda_{\Delta q}$ sont les taux de croissance des modes en phase et en opposition de phase

$$\lambda_{\Sigma q} = \frac{\Omega}{V_q} \left(F(k \cosh k - \sinh k) - D c_{eq}^0 \Gamma q^3 \cosh k \right), \quad (2.30)$$

$$\lambda_{\Delta q} = \frac{\Omega}{U_q} \left(F(k \sinh k - \cosh k) - D c_{eq}^0 \Gamma q^3 \sinh k \right). \quad (2.31)$$

Si le taux de croissance est positif alors les perturbations grandissent, mais s'il est négatif, alors les perturbations s'atténuent. Notons que les modes Σh et Δh obéissent à deux équations indépendantes (2.28) et (2.29) qui n'ont pas de terme croisé. Ce sont donc les modes propres des fluctuations.

Plusieurs effets physiques sont inclus dans la modélisation de ces taux de croissance. Premièrement, les perturbations sont sujettes à l'instabilité de Mullins-Sekerka. En effet, les perturbations se développent à cause d'un effet de pointe par lequel un plus grand nombre d'atomes s'attachent aux protubérances des fronts. Cette instabilité est atténuée lorsque la cinétique d'attachement est plus lente, c'est-à-dire pour des petites valeurs de ν . De plus, l'instabilité de Mullins-Sekerka est

plus intense lorsque le flux de particules entrantes est plus élevé au voisinage des bords. Comme les flux de masse sont proportionnels à la distance entre les deux bords $2\bar{h}^{(0)}$ dans l'équation (2.12), et que cette distance diminue avec le temps, alors l'instabilité perd de sa force avec le temps.

De plus, au fur et à mesure que les deux fronts se rapprochent, les perturbations sont de plus en plus fortement couplées. Un effet important de ce couplage est la répulsion des deux fronts limitée par la diffusion, ce qui induit une forte atténuation du mode en opposition de phase. En effet, les perturbations du mode en opposition de phase induisent une dépendance spatiale de la distance entre les deux fronts. Comme les fronts ralentissent en s'approchant, les endroits où les fronts sont plus éloignés croissent plus rapidement, tandis que les régions où les fronts sont plus proches croissent plus lentement. En conséquence, les perturbations du mode en opposition de phase s'atténuent. En revanche, ce mécanisme n'affecte pas le mode en phase, qui n'affecte pas la distance relative entre les deux fronts.

Finalement, la tension de ligne tue la rugosité à courte longueur d'onde. Cependant, les perturbations à grande longueur d'onde induisent une plus petite augmentation de la longueur totale des fronts, et donc de l'énergie totale du système. Par conséquent, la tension de ligne élimine moins efficacement les fluctuations à grandes longueurs d'onde qu'à petites longueurs d'onde.

Combinant tous ces effets, les taux de croissance $\lambda_{\Sigma q}$ et $\lambda_{\Delta q}$ sont représentés sur les Figs. 2.2(a) et 2.2(b). Nous observons qu'une instabilité, caractérisée par une valeur positive de λ apparaît pour les deux modes. Cependant, les modes à grande longueur d'onde (ou à petit q) sont stables pour le mode en opposition de phase. Cette stabilisation provient de la répulsion limitée par la diffusion qui est efficace pour les grandes longueurs d'onde des deux fronts. Par ailleurs, les modes à courte longueur d'onde (ou à grand q) sont toujours stabilisés par la tension de ligne. De plus, nous observons que l'instabilité devient de plus en plus faible avec le temps, et qu'elle disparaît finalement avec la décroissance de $\bar{h}^{(0)}$.

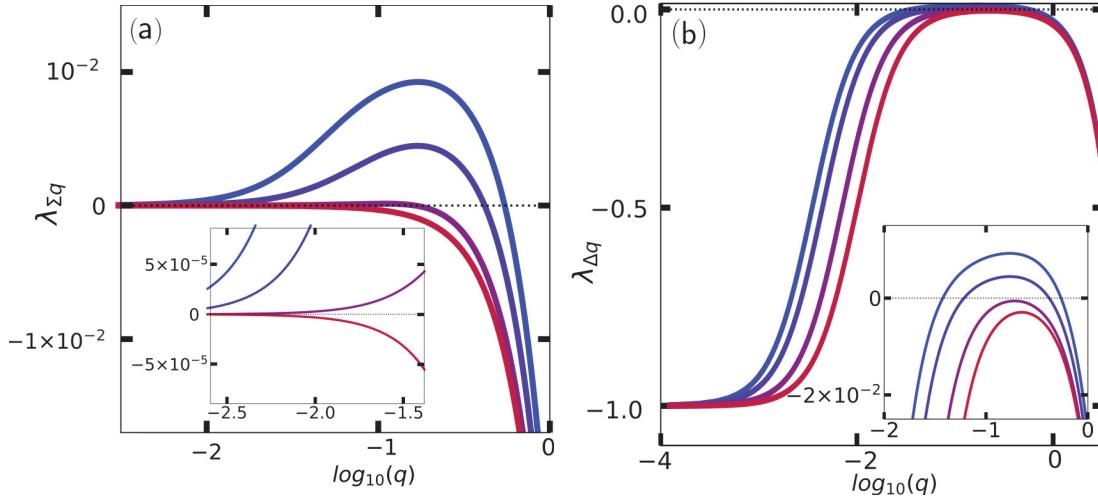


FIGURE 2.2: Taux de croissance des perturbations. (a) $\lambda_{\Sigma q}$ pour le mode en phase. (b) $\lambda_{\Delta q}$ pour le mode en opposition de phase. Les couleurs correspondent aux différentes distances entre les deux interfaces : $\bar{h}^{(0)} = 32$ (bleu foncé), $\bar{h}^{(0)} = 20$ (bleu), $\bar{h}^{(0)} = 8$ (violet), $\bar{h}^{(0)} = 4$ (rouge). Une instabilité, qui correspond à un $\lambda_{\Sigma q}$ ou un $\lambda_{\Delta q}$ positif, est présente pour les grandes valeurs de $\bar{h}^{(0)}$, et disparaît pour les faibles valeurs de $\bar{h}^{(0)}$. Nous avons utilisé les valeurs suivantes pour les paramètres du modèle : $\Omega = 1$, $D = 10^4/4$, $c_{\text{eq}}^0 = 10^{-2}$, $\Gamma = 4.05$, $F = 1$, $\nu = 1$, $L = 512$.

2.1.5 Description de Langevin

Les équations (2.28) et (2.29) dictent l'atténuation ou la croissance déterministe des perturbations. Cependant, ils n'incluent pas de génération de rugosité par les fluctuations statistiques.

Nous recourons aux forces de Langevin pour décrire ces fluctuations :

$$\partial_t \Sigma h_q^{(1)} = \Sigma h_q^{(1)} \lambda_{\Sigma q} + \eta_{\Sigma q} + \varphi_{\Sigma q}, \quad (2.32)$$

$$\partial_t \Delta h_q^{(1)} = \Delta h_q^{(1)} \lambda_{\Delta q} + \eta_{\Delta q} + \varphi_{\Delta q}, \quad (2.33)$$

Nous séparons ici les forces de Langevin en deux types de contributions. Les fluctuations qui proviennent de l'attachement des atomes fraîchement déposés et qui n'ont pas encore été accrochés au bord sont comptabilisées dans les termes $\varphi_{\Sigma q}$ et $\varphi_{\Delta q}$. Par contre, les fluctuations reliées au processus de détachement-diffusion-réattachement des atomes est donné par les contributions de $\eta_{\Sigma q}$ et $\eta_{\Delta q}$. Les solutions de (2.32) et (2.33) s'écrivent :

$$\begin{aligned} \Sigma h_q^{(1)}(t) &= \Sigma h_q^{(1)}(0) e^{\int_0^t dt' \lambda_{\Sigma q}(t')} + \\ &\quad \int_0^t dt' \left\{ e^{\int_{t'}^t dt'' \lambda_{\Sigma q}(t'')} (\eta_{\Sigma q}(t') + \varphi_{\Sigma q}(t')) \right\}, \end{aligned} \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} \Delta h_q^{(1)}(t) &= \Delta h_q^{(1)}(0) e^{\int_0^t dt' \lambda_{\Delta q}(t')} + \\ &\quad \int_0^t dt' \left\{ e^{\int_{t'}^t dt'' \lambda_{\Delta q}(t'')} (\eta_{\Delta q}(t') + \varphi_{\Delta q}(t')) \right\}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Dans la suite, nous allons caractériser les fluctuations des interfaces par le carré de leur rugosité

$$W_{\pm}^2(t) = \frac{1}{L} \int_0^L dx h_{\pm}^2 - \left(\frac{1}{L} \int_0^L dx h_{\pm} \right)^2, \quad (2.36)$$

$$W_{\pm}^2(t) = \frac{1}{L} \int_0^L dx h_{\pm}^2 - \left(\frac{1}{L} \int_0^L dx h_{\pm} \right)^2. \quad (2.37)$$

Pour la suite, il est pratique de définir le carré de la rugosité du mode en phase $\Sigma h(x, t) = h_+(x, t) + h_-(x, t)$ (qui est égal à deux fois la position moyenne du front $(h_+(x, t) + h_-(x, t))/2$), et du mode en opposition de phase $\Delta h(x, t) = h_+(x, t) - h_-(x, t)$ (qui est égal à la distance entre les deux fronts) :

$$W_{\Sigma}^2(t) = \frac{1}{L} \int_0^L dx \Sigma h(x, t)^2 - \left(\frac{1}{L} \int_0^L dx \Sigma h(x, t) \right)^2. \quad (2.38)$$

$$W_{\Delta}^2(t) = \frac{1}{L} \int_0^L dx \Delta h(x, t)^2 - \left(\frac{1}{L} \int_0^L dx \Delta h(x, t) \right)^2. \quad (2.39)$$

Les valeurs attendues pour le carré de ces rugosités sont

$$\langle W_{\Sigma}^2(t) \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L dx \langle |\Sigma h^{(1)}|^2 \rangle = \frac{1}{L} \sum_{q \neq 0} \frac{dq}{2\pi} \langle |\Sigma h_q^{(1)}|^2 \rangle, \quad (2.40)$$

$$\langle W_{\Delta}^2(t) \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L dx \langle |\Delta h^{(1)}|^2 \rangle = \frac{1}{L} \sum_{q \neq 0} \frac{dq}{2\pi} \langle |\Delta h_q^{(1)}|^2 \rangle, \quad (2.41)$$

où $\langle \rangle$ est la notation utilisée pour une moyenne d'ensemble sur les fluctuations des forces de Langevin.

Les corrélations du bruit de déposition φ sont calculées à l'aide d'un simple modèle unidimensionnel. Nous démarrons avec la déposition et la diffusion de particules entre les deux fronts dans un modèle discret, et nous prenons ensuite la limite continue. La procédure est détaillée en Annexe A.1. En considérant un système périodique d'une longueur totale L le long de la direction x , nous trouvons

$$\langle \varphi_{iq}(t) \varphi_{jq'}(t') \rangle = 2\Omega^2 F \bar{h}^{(0)} \delta_{i,j} \delta(t - t') \delta_{n+n'} L, \quad (2.42)$$

où les indices i et j représentent Σ ou Δ . De plus, l'indice n représente les modes de Fourier selon x avec un nombre d'onde $q = 2\pi n/L$.

Contrairement au processus de déposition, qui est un processus irréversible hors-équilibre dans notre modèle, le processus de détachement-diffusion-réattachement d'atomes peut donner lieu à un équilibre thermodynamique. Nous avons ainsi recours à une approche différente fondée sur l'utilisation du théorème de fluctuation-dissipation qui est défini au voisinage de l'équilibre, pour calculer les corrélations de η [24]. Sachant que ce processus est indépendant de la diffusion des atomes fraîchement déposés, nous considérons un état d'équilibre en forçant simplement $F = 0$. À partir de (2.32) et (2.33), nous obtenons ainsi :

$$\partial_t \Sigma h_q^{(1)} = -\Sigma h_q^{(1)} \Omega D c_{eq}^0 \Gamma q^3 \frac{\cosh k}{V_q} + \eta_{\Sigma q}, \quad (2.43)$$

$$\partial_t \Delta h_q^{(1)} = -\Delta h_q^{(1)} \Omega D c_{eq}^0 \Gamma q^3 \frac{\sinh k}{U_q} + \eta_{\Delta q}. \quad (2.44)$$

Comme l'équilibre est un état stationnaire en temps et que les propriétés du système sont spatialement homogènes suivant x , les fluctuations sont un processus stationnaire en temps t et en espace x . Nous faisons ainsi l'hypothèse que la fonction d'autocorrélation de η prend la forme suivante :

$$\langle \eta_{\Sigma q}(t) \eta_{\Sigma q'}(t') \rangle = \delta_{n+n'} \delta(t-t') B_{\Sigma q} L, \quad (2.45)$$

$$\langle \eta_{\Delta q}(t) \eta_{\Delta q'}(t') \rangle = \delta_{n+n'} \delta(t-t') B_{\Delta q} L. \quad (2.46)$$

où $B_{\Sigma q}$ et $B_{\Delta q}$ sont constantes par rapport à ω . La rugosité des fronts peut être déterminée dans notre modèle et dépend de $B_{\Sigma q}$ et $B_{\Delta q}$. Cependant, à l'équilibre, le spectre statique est complètement déterminé par la rigidité de ligne $\tilde{\gamma}(\psi)$ du front de propagation [9] :

$$\langle |h_q^{(1)}|^2 \rangle_{eq} = \frac{k_B T}{\tilde{\gamma} q^2} L, \quad (2.47)$$

où nous avons défini $\tilde{\gamma} = \tilde{\gamma}(\psi = 0)$ avec $\psi = 0$ l'orientation moyenne des bords. La rugosité s'écrit ainsi :

$$\langle |W^2| \rangle_{eq} = \frac{1}{L^2} \sum_{n \neq 0} \langle |h_q^{(1)}|^2 \rangle_{eq} = \frac{k_B T L}{12 \tilde{\gamma}} = \frac{\Omega L}{12 \Gamma}, \quad (2.48)$$

avec $\Gamma = \Omega \tilde{\gamma} / k_B T$. Cette expression à l'équilibre doit être cohérente avec celle de la rugosité en fonction de $B_{\Sigma q}$ et $B_{\Delta q}$. Cela impose l'expression des deux amplitudes

$$B_{\Sigma q} = 4\Omega^2 D c_{eq}^0 \left[\frac{q \cosh k}{V_q} \right], \quad (2.49)$$

$$B_{\Delta q} = 4\Omega^2 D c_{eq}^0 \left[\frac{q \sinh k}{U_q} \right]. \quad (2.50)$$

Puisque les corrélations du bruit sont complètement déterminées, nous obtenons l'expression des deux contributions à la rugosité, dépendantes du temps, à partir de la combinaison des Eqs.(2.34), (2.40) et (2.41)

$$\begin{aligned} \langle W_{\Sigma}^2 \rangle &= \frac{1}{L^2} \sum_{n \neq 0} \{ | \Sigma h_q^{(1)}(0) |^2 e^{2 \int_0^t dt' \lambda_{\Sigma q}} + \\ &\quad L \int_0^t dt' \{ e^{2 \int_{t'}^t dt'' \lambda_{\Sigma q}} (B_{\Sigma q} + 2\Omega^2 F \bar{h}^{(0)}) \} \}. \end{aligned} \quad (2.51)$$

$$\begin{aligned} \langle W_{\Delta}^2 \rangle &= \frac{1}{L^2} \sum_{n \neq 0} \{ | \Delta h_q^{(1)}(0) |^2 e^{2 \int_0^t dt' \lambda_{\Delta q}} + \\ &\quad L \int_0^t dt' \{ e^{2 \int_{t'}^t dt'' \lambda_{\Delta q}} (B_{\Delta q} + 2\Omega^2 F \bar{h}^{(0)}) \} \}. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Pour les évaluations numériques, les expressions complètes (2.51) et (2.52) sont peu pratiques. Pour les évaluer numériquement, nous intégrons leur dérivée temporelle au lieu de calculer directement les intégrales sur le temps. Nous évaluons ainsi les densités de puissance spectrale $\langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle$ des contributions Σ à la rugosité de chaque mode q en résolvant

$$\partial_t \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle = 2\lambda_{\Sigma q}(t) \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle + B_{\Sigma q}L + 2\Omega^2 F \bar{h}^{(0)} L \quad (2.53)$$

avec un schéma d'Euler. Une procédure similaire est utilisée pour la contribution Δ de la rugosité :

$$\partial_t \langle |\Delta h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle = 2\lambda_{\Delta q}(t) \langle |\Delta h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle + B_{\Delta q}L + 2\Omega^2 F \bar{h}^{(0)} L. \quad (2.54)$$

2.2 Analyse du modèle

2.2.1 Évolution temporelle de la rugosité

Nous avons étudié la dynamique en démarrant de fronts plats à $t = 0$, c'est à dire que pour chaque q

$$\langle |\Sigma h_q^{(1)}(0)|^2 \rangle = \langle |\Delta h_q^{(1)}(0)|^2 \rangle = 0. \quad (2.55)$$

Différents types d'évolution ressortent selon le flux entrant de particules F et sont tracés sur la Fig. 2.3. Pour des petites valeurs de flux, les rugosités en phase W_{Σ}^2 et en opposition de phase W_{Δ}^2 sont initialement identiques et grandissent à cause des fluctuations statistiques. Lorsque deux interfaces se retrouvent plus proches l'une de l'autre, la rugosité en opposition de phase W_{Δ}^2 décroît rapidement à cause de la répulsion diffusive entre les deux interfaces. Cependant, la rugosité en phase W_{Σ}^2 continue de croître avant d'atteindre asymptotiquement une valeur constante. Quand le flux entrant est plus grand, la rugosité présente une croissance plus rapide aux temps courts. Une fois de plus, W_{Δ}^2 décroît rapidement quand les deux interfaces s'approchent l'une de l'autre. Cependant, W_{Σ}^2 décroît ensuite quand les interfaces s'approchent l'une de l'autre. Finalement, pour des temps plus longs, la rugosité en phase W_{Σ}^2 se remet à croître et atteint la même valeur asymptotique, qui ne dépend pas du flux F .

Dans les paragraphes suivants, nous discutons de manière plus détaillée l'évolution temporelle de la rugosité.

2.2.2 Rugosité aux temps courts en régime de déposition aléatoire (RD)

Un développement linéaire de l'Eq. (2.51) avec des conditions initiales plates (2.55) révèle que le carré de la rugosité est linéaire avec le temps aux temps courts

$$\langle W_{\Sigma}^2 \rangle = \left(\Omega c_{\text{eq}}^0 \chi + \Omega F \frac{h^{(0)}(0)}{a} \right) 2\Omega t, \quad (2.56)$$

où a est un cutoff microscopique selon la direction x . Le nombre total de modes est fixé à $L/2a$, ce qui implique que le cutoff pour la plus petite longueur d'onde est $\lambda_c = 2a$. De plus, nous définissons un facteur cinétique $\chi = \pi D/a^2$ pour les cinétiques d'attachement rapides $\nu/Dh^{(0)}(0) \gg 1$ et $\chi = 2\nu/a$ pour les cinétiques lentes $\nu/Dh^{(0)}(0) \ll 1$. La dérivation de l'équation (2.56) est donnée en annexe A.3.

Un comportement linéaire du carré de la rugosité est associé au processus RD. Dans ce cas, les événements d'attachement et de détachement non corrélés rendent la surface rugueuse aux temps courts [9], [17]. Ces événements décorrélés d'attachement et de détachement mènent, pour un x donné, à la diffusion de l'interface dans la direction y . Puisque les processus de diffusion sont caractérisés par un déplacement quadratique moyen proportionnel à t , on retrouve la dépendance linéaire de l'équation (2.56). Le premier terme de l'Eq. (2.56) représente les événements détachement-diffusion-réattachement, le second terme représente les événements déposition-diffusion-attachement. Nous pouvons remarquer également que $\langle W_{\Sigma}^2 \rangle$ dépend, aux temps courts, du cutoff microscopique a suivant la direction x .

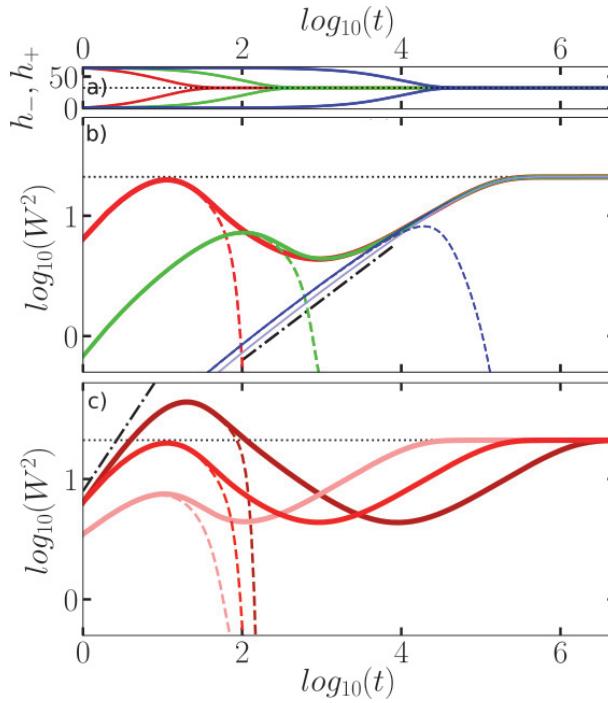


FIGURE 2.3: a) Évolution de la position moyenne des interfaces. b) Rugosité du mode en phase (en traits pleins) et du mode en opposition de phase (en lignes pointillées) pour $\nu = 1$ et pour différentes valeurs de flux : $F = 10^{-1}$ en rouge, $F = 10^{-2}$ en vert et $F = 10^{-4}$ en bleu. La solution de l'équation (2.59) est tracée en bleu clair pour $F = 10^{-4}$. c) Rugosité des modes en phase et en opposition de phase pour $F = 10^{-1}$ et pour différentes valeurs de cinétique ν : $\nu = 10^{-1}$ en rouge foncé, $\nu = 1$ en rouge et $\nu = 10^1$ en rouge clair. De plus, $\Omega = 1$, $D = 10^4/4$, $c_{\text{eq}}^0 = 10^{-2}$, $\Gamma = 4.05$, $L = 512$, $\bar{h}^{(0)}(0) = 32$. La ligne pointillée noire représente la rugosité à l'équilibre W_{eq}^2 . Les deux lignes discontinues-pointillées sont utilisées comme guide pour $W_{\Sigma}^2 \propto t$ et $W_{\Sigma}^2 \propto t^{1/2}$.

2.2.3 Rugosité d'équilibre asymptotique

Dans la limite opposée aux temps longs, nous observons que la rugosité en phase atteint une valeur constante, alors que la rugosité en opposition de phase disparaît. Les modes en opposition de phase sont en fait éliminés efficacement par la répulsion diffusive entre les deux interfaces, de sorte que $\langle W_{\Delta}^2 \rangle \rightarrow 0$. Sachant que l'amplitude du mode en opposition de phase disparaît, l'interface est composée de deux fronts en phase, ayant un profil identique aux temps longs. En conséquence, cette interface effective constituée des deux fronts présente des fluctuations qui sont identiques à celles d'une interface possédant une tension de ligne 2γ . Le profil de l'interface effective est $(h_+ + h_-)/2 = \Sigma h/2$, ce qui induit que sa rugosité est $\langle W_{\Sigma}^2 \rangle/4$. En utilisant la formule à l'équilibre de l'Eq. (2.48) pour l'interface effective avec une tension de ligne doublée, nous obtenons $\langle W_{\Sigma}^2 \rangle/4 = \Omega L/(12 \times 2\Gamma)$. Cela aboutit à la valeur asymptotique de la rugosité

$$\langle W_{\Sigma}^2 \rangle = \frac{\Omega L}{6\Gamma} \quad (2.57)$$

$$\langle W_{\Delta}^2 \rangle \rightarrow 0 \quad (2.58)$$

Comme observé en Fig. 2.3, ce résultat est en accord quantitatif avec la valeur asymptotique $\langle W_{\Sigma}^2 \rangle/4$ dans la résolution purement numérique du modèle de Langevin.

2.2.4 Rugosification proche équilibre de type Edwards-Wilkinson

Dans la limite des petits flux F de la Fig 2.3, la rugosité s'établit lentement et augmente continûment jusqu'à atteindre sa valeur d'équilibre (2.57). Comme le spectre de puissance à

l'équilibre (2.47) est dominé par les grandes longueurs d'onde (c'est-à-dire les petits q), nous prévoyons que le développement limité aux grandes longueurs d'onde puisse contenir la physique de la convergence vers l'équilibre. Dans la limite $q \rightarrow 0$, une expression relativement simple de $\langle W_\Sigma^2 \rangle$ peut être obtenue

$$\langle W_\Sigma^2 \rangle = \frac{\Omega L}{2\pi^2 \Gamma} \sum_{n \neq 0} \frac{1}{n^2} (1 - e^{-vn^2}), \quad (2.59)$$

où

$$v = 2\Omega\Gamma \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 \frac{\nu c_{\text{eq}}^{(0)}}{\Omega F} \ln \frac{1 + \frac{D}{\nu \bar{h}^{(0)}(t)}}{1 + \frac{D}{\nu \bar{h}^{(0)}(0)}} > 0. \quad (2.60)$$

Les détails de la dérivation sont reportés en Annexe A.2. Cette expression semble fournir une bonne approximation de l'évolution de $\langle W_\Sigma^2 \rangle$ pour des petits flux de déposition F de la Fig. 2.3.

À partir de l'Eq. (2.59), nous constatons que la rugosité tend vers sa valeur d'équilibre de l'Eq. (2.57) aux temps longs. En effet, lorsque $t \rightarrow +\infty$, la distance entre les deux fronts disparaît $\bar{h}^{(0)}(t) \rightarrow 0$, de sorte que $v \rightarrow +\infty$ et $e^{-vn^2} \rightarrow 0$ dans l'Eq. (2.57).

Dans les régimes où le temps t n'est pas trop court de manière à ce que les grandes longueurs d'onde aient suffisamment de temps pour se développer, et pas trop long de sorte que la rugosité d'équilibre ne soit pas encore atteinte, nous obtenons l'habituelle loi d'échelle d'Edwards-Wilkinson [17]

$$\langle W_\Sigma^2 \rangle \simeq \Omega \left(\frac{\Omega c_{\text{eq}}^{(0)}}{1/\nu + \bar{h}^{(0)}(0)/D} \frac{8t}{\pi \Gamma} \right)^{1/2} \quad (2.61)$$

qui est associé à la rugosification proche équilibre [17], [101]. La dérivation de l'Eq. ((2.61) est reportée dans l'annexe A.2.

2.2.5 Pic de rugosité pour les forts flux de déposition F

Avant la collision, les trois sources de rugosité sont l'instabilité de Mullins-Sekerka, le bruit hors équilibre φ et le bruit d'équilibre η . Les deux premières sources sont renforcées lors d'une croissance rapide par un F plus grand. Elles surpassent donc l'effet stabilisateur de la tension de ligne ce qui mène à une forte augmentation de la rugosité avant la collision. Mais pendant et après la collision, elles sont arrêtées car la déposition décroît et tend vers zéro dû au rapprochement des interfaces ($h^{(0)} \rightarrow 0$). Or, la rigidité de ligne $\tilde{\gamma}$ continue à supprimer efficacement toutes les perturbations qui ne sont pas à grande longueur d'onde, ce qui mène à une chute rapide de la rugosité. Finalement à temps longs, le bruit d'équilibre η qui persiste ré-augmente lentement la rugosité jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint. En résumé la rugosité passe par un maximum puis un minimum, comme on peut le voir sur la Figure 2.3.

L'estimation du temps t_{peak} pour lequel le pic de rugosité apparaît peut être obtenu dans la limite des cinétiques d'attachement-détachement lente et rapide.

Quand la cinétique est lente, la rugosité est dominée par les fluctuations statistiques. En négligeant les contributions reliées aux fluctuations d'équilibre du côté droit de l'équation (2.53), et en considérant que la rugosité est dominée par les modes de courte longueur d'onde autour de la valeur du cutoff microscopique $q_c = \pi/a$, nous obtenons

$$t_{\text{peak}} = \frac{1}{\Omega F - 2\nu\Gamma c_{\text{eq}}^0 \pi^2} \ln \left(\frac{\Omega F}{2\nu\Gamma c_{\text{eq}}^0 \pi^2} \right). \quad (2.62)$$

Les détails de ce calcul sont reportés en Annexe A.4.

Dans la limite opposée, pour les régimes de cinétique d'attachement-détachement rapide, nous supposons que la rugosité est dominée par l'instabilité de Mullins-Sekerka. Nous appelons t_c le

temps pour lequel l'instabilité disparaît. Comme discuté ci-dessus, l'instabilité disparaît lorsque la distance entre les deux interfaces décroît. Sur la Fig. 2.2, nous remarquons que l'instabilité disparaît lorsque le taux de croissance du mode $\lambda_{\Sigma q}$ change de signe aux grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire aux petits q . À partir d'un développement de $\lambda_{\Sigma q}$ autour de $q \rightarrow 0$, l'instabilité disparaît lorsque $\bar{h}^{(0)}(t)$ devient plus petit que $\bar{h}^{(0)}(t_c) = (3c_{\text{eq}}^0 \Gamma D / F)^{1/3}$. En faisant appel à l'Eq. (2.14), cela correspond à

$$t_c = \frac{1}{3\Omega F} \ln\left(\frac{F h_0^{(0)3}}{3c_{\text{eq}}^0 D \Gamma}\right). \quad (2.63)$$

Comme indiqué en Fig. 2.4, les valeurs du temps du pic t_c obtenues à partir des résolutions numériques du modèle de Langevin pour des forts flux de déposition F sont en accord avec l'Eq. (2.62) pour des cinétiques d'attachement-détachement lentes, et avec l'Eq. (2.63) pour des cinétiques rapides.

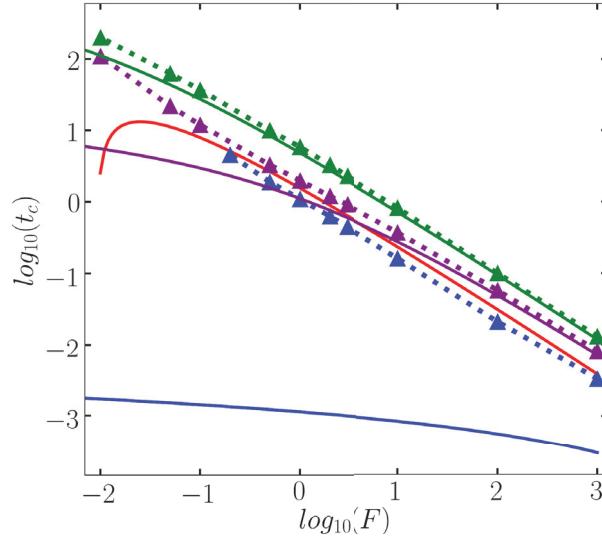


FIGURE 2.4: Temps auquel le pic de rugosité est atteint en fonction du flux F . Les triangles (reliés par des lignes pointillées) sont tirées de la résolution numérique du modèle avec les valeurs : $\nu = 10^{-2}$ (vert), $\nu = 1$ (violet), et $\nu = 10^4$ (bleu). Les courbes en traits pleins correspondent à l'expression approximée de l'Eq. (2.62) dans le régime dominé par les fluctuations. La courbe rouge en trait plein correspond à l'expression approximée de l'Eq. (2.63) pour le régime dominé par l'instabilité. Les autres paramètres du modèle sont $\Omega = 1$, $D = 10^4/4$, $c_{\text{eq}}^0 = 10^{-2}$, $\Gamma = 4.05$, $L = 512$, and $\bar{h}^{(0)}(0) = 32$.

2.2.6 Classification des régimes de rugosité

Dans ce paragraphe, nous voulons identifier les différents régimes d'évolution de la rugosité en fonction des différents paramètres physiques. Pour identifier les contributions qui dominent l'évolution de la rugosité, nous analysons l'évolution du rapport entre le terme déterministe et la somme des termes stochastiques (2.53) :

$$R_{\Sigma}(t) = \frac{\sum_{n \neq 0} 2\lambda_{\Sigma q}(t) \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle}{\sum_{n \neq 0} (B_{\Sigma q}(t) + 2\Omega^2 F \bar{h}^{(0)}(t)) L}. \quad (2.64)$$

où nous rappelons que $q = 2\pi/(nL)$ et L est la taille du système suivant x . Le dénominateur de R_{Σ} est toujours positif. Ainsi le signe du numérateur donne le signe de R_{Σ} . La valeur spéciale $R_{\Sigma} = -1$ correspond à $\partial_t \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle = 0$ dans l'Eq. (2.53). L'état d'équilibre qui est toujours obtenu à temps longs respecte cette condition. Ainsi, R_{Σ} converge toujours vers -1 aux temps

longs, c'est-à-dire pour $t \rightarrow \infty$. Lorsque R_Σ coupe la ligne $R_\Sigma = -1$ à un temps fini, la rugosité atteint un extremum, qui est soit un maximum si R_Σ diminue, ou un minimum si R_Σ augmente.

De plus, R_Σ peut être positif si $\lambda_{\Sigma q}(t) > 0$ pour certaines valeurs de q , c'est-à-dire, uniquement en présence d'instabilité de Mullins-Sekerka. Nous fixons arbitrairement le seuil pour un régime dominé par l'instabilité en $R_\Sigma > 1$ à un certain moment pendant la dynamique. Par ailleurs, lorsque $R_\Sigma < 1$ et R_Σ coupe la ligne $R_\Sigma = -1$, nous considérons que la dynamique appartient au régime avec un pic de rugosité dominé par les fluctuations. Finalement, en absence d'instabilité déterministe de Mullins-Sekerka, nous avons $\lambda_{\Sigma q}(t) < 0$ quelle que soit la valeur de q et ainsi $R_\Sigma < 0$. C'est pourquoi si $0 < R_\Sigma < -1$ à tout temps t , nous caractérisons la dynamique comme appartenant au régime de rugosification monotone.

Certains exemples de ces dynamiques sont reportés sur la Fig. 2.5. Les lignes noires verticales en traits discontinus pointillés marquent les extrema locaux de rugosité. Ils coïncident avec les événements $R_\Sigma = -1$.

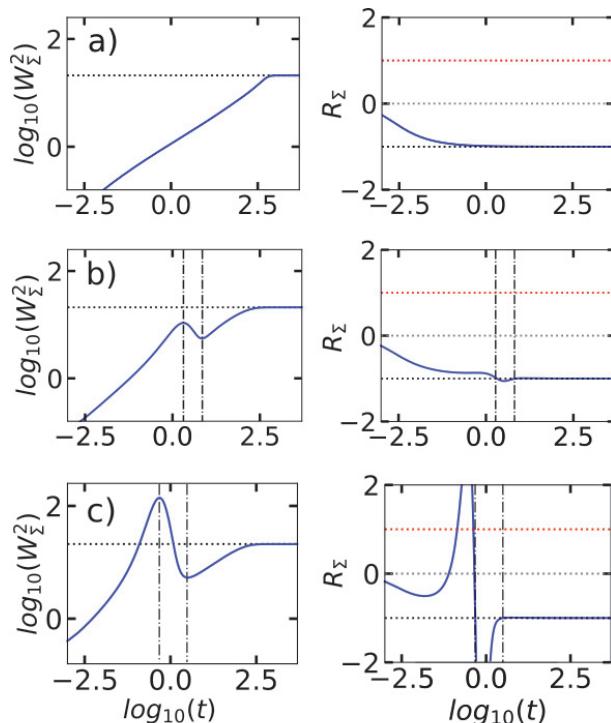


FIGURE 2.5: Évolution temporelle de W_Σ^2 et de R_Σ . R_Σ est défini dans (2.64) comme l'amplitude du rapport des termes déterministes et stochastiques. Cela permet de définir un critère de classification dans le diagramme de phase de la Fig. 2.7. Les traits discontinus-pointillées marquent les extrema locaux de rugosité. Ils coïncident avec les événements $R_\Sigma = -1$. Dans ce modèle, nous utilisons les paramètres suivants : $\nu/D = 0.4$, $\Omega = 1$, $D = 10^4/4$, $c_{\text{eq}}^0 = 10^{-2}$, $\Gamma = 4.05$, $L = 512$, $\bar{h}^{(0)}(0) = 32$. a) $F/D = 1.2 \cdot 10^{-3}$. b) $F/D = 2.0 \cdot 10^{-4}$. c) $F/D = 2.0 \cdot 10^{-6}$.

Une autre façon de classifier les régimes est d'identifier l'exposant de la croissance initiale du carré de la rugosité. L'exposant peut être $1/2$, ce qui correspond à une croissance lente de type EW. Il peut aussi être égal à 1 avant le pic de rugosité, ce qui correspond à une croissance du pic liée à l'attachement-détachement. Finalement, s'il est supérieur à 1 , nous considérons que nous avons une instabilité morphologique. Pour expliciter le critère de détermination de la position des symboles rouges et oranges sur la Fig. 2.7, nous ajoutons un guide de la forme de l'évolution des rugosités et leur exposant associé sur la Figure 2.6.

La Fig. 2.7 récapitule les différentes occurrences de ces régimes en fonction de F/D et de ν/D . La frontière entre le régime de rugosification monotone et le régime de pic de rugosité dominé par les fluctuations est linéaire en ν pour les faibles valeurs de cinétique d'attachement-détachement, alors que la frontière entre le régime de rugosification monotone et le régime du pic dominé par

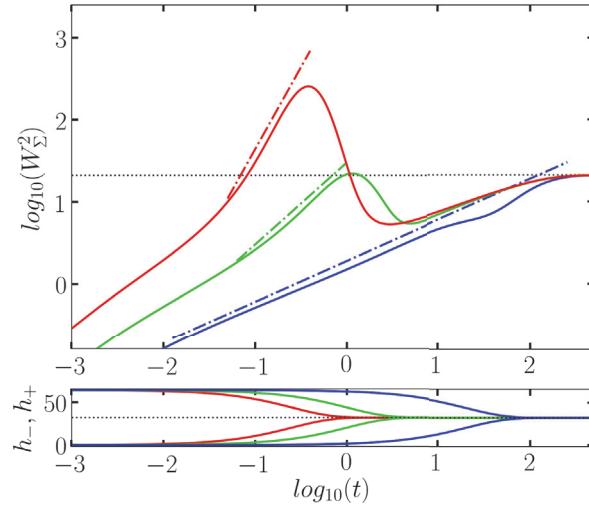


FIGURE 2.6: Rugosité du mode en phase pour différentes valeurs de F . En bleu $F = 5.10^{-2}$, en vert $F = 1$, en rouge $F = 4$. Les pentes sont affichées pour guider le lecteur dans la reconnaissance des comportements asymptotiques : en bleu $W_\Sigma^2 \propto t^{1/2}$, en vert $W_\Sigma^2 \propto t$ et en rouge $W_\Sigma^2 \propto t^2$. Nous avons utilisés les paramètres suivants pour les modèles : $\Omega = 1$, $D = 10^4/4$, $c_{\text{eq}}^0 = 10^{-2}$, $\Gamma = 4.05$, $L = 512$, $\bar{h}^{(0)}(0) = 32$, $\nu = 10^3$.

les instabilités correspondent à une valeur constante de F/D de l'ordre de grandeur 1.

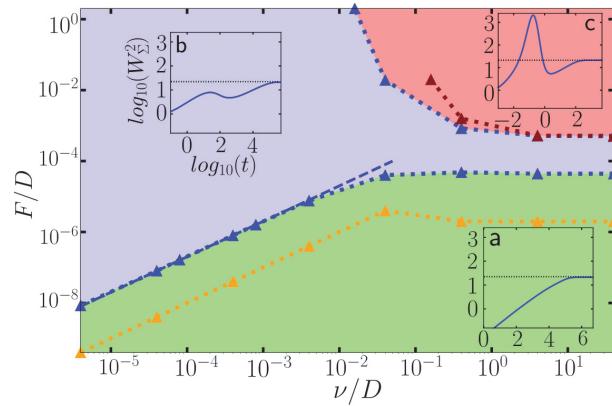


FIGURE 2.7: Diagramme de phase de la rugosité dans le plan des paramètres $(F/D, \nu/D)$, ainsi que des formes des rugosités dans les trois domaines. Dans ce modèle, nous avons utilisé les paramètres suivants : $\Omega = 1$, $D = 10^4/4$, $c_{\text{eq}}^0 = 10^{-2}$, $\Gamma = 4.05$, $L = 512$, $\bar{h}^{(0)}(0) = 32$. Les triangles bleus définissent les trois régions. Le domaine vert correspond au régime de rugosification monotone. Le premier maximum de rugosité dans le domaine bleu représente un cas où le système est dominé par les fluctuations hors-équilibre. Le premier maximum de rugosité dans le domaine rouge correspond cette fois à un cas où le système est dominé par l'instabilité morphologique de Mullins-Sekerka. Les triangles oranges et rouges donnent respectivement les paramètres pour lesquels la rugosité vérifie une loi d'échelle en $W^2 \propto t^{1/2}$ et $W^2 \propto t^2$. a) $F/D = 4.10^{-8}$, $\nu/D = 4.10^{-4}$. b) $F/D = 4.10^{-5}$, $\nu/D = 4.10^{-3}$. c) $F/D = 4.10^{-3}$, $\nu/D = 4.10^{-1}$.

2.3 Conclusion

En résumé, nous avons présenté un modèle de Langevin de collision d'interfaces qui vise à décrire la formation d'un joint de grains dans les matériaux 2D. Des développements passés de modèles de Langevin ont déjà montré leur efficacité pour décrire la rugosité d'interfaces 1D

(marches atomiques par exemple) par des comportements asymptotiques en loi d'échelle [9]. Cependant, la formation de joints de grains est un problème complexe car cela met en jeu des phénomènes transitoires en temps fini.

Une première avancée dans la modélisation des joints de grains [69] a permis de modéliser les collisions d'interfaces en présence d'interactions à courte-portée. Pour se rapprocher des conditions expérimentales, nous pourrions ajouter des interactions à longue portée et des fluctuations associées à la diffusion de particules, mais cela entraîne des difficultés techniques supplémentaires. La croissance du matériau et la jonction des deux domaines sont alors gouvernées par effet Zénon. L'état de référence des interfaces est donc dépendant du temps, et les fluctuations émergent comme des perturbations de cet état.

Le modèle de Langevin présenté dans ce chapitre vise à s'attaquer à ce problème. Il nous permet d'identifier les caractéristiques majeures dans la formation des joints de grains associées aux fluctuations statistiques et aux instabilités. Nous constatons qu'une croissance suffisamment rapide est accompagnée d'un comportement non monotone de la rugosité en fonction du temps, avec un pic et un minimum avant de passer par une lente relaxation du joint de grains après la collision vers son état d'équilibre. L'instabilité de régime limité par la diffusion et le bruit statistique entrent en compétition pour la production de rugosité. Cette compétition donne naissance à différents régimes qui sont résumés dans un diagramme de phase.

Chapitre 3

Simulations de Monte-Carlo cinétique (KMC)

Sommaire

3.1 Modèle et méthodes	32
3.1.1 Algorithme BKL (Bortz, Kalos, Lebowitz)	32
3.1.2 Modèle de déposition, diffusion et agrégation	33
3.1.3 Définition des grandeurs observables	34
3.2 Résultats des simulations numériques	36
3.2.1 Évolution morphologique des bords de domaine	36
3.2.2 Description des 4 régimes observés	38
3.2.3 Temps moyen de collision	41
3.2.4 Évolution vers le régime stationnaire	41
3.2.5 Dépendance des autres paramètres du modèle	41
3.2.6 Diagramme de phase de la croissance des domaines	42
3.3 Conclusion	44

Chapitre 3

Simulations de Monte-Carlo cinétique (KMC)

Dans ce chapitre, nous abordons la modélisation des collisions d’interfaces à l’aide d’un modèle sur réseau. Plutôt que de chercher à reproduire fidèlement les mécanismes microscopiques qui régissent la dynamique de la croissance d’un matériau 2D particulier, nous utilisons un modèle simple qui prend en compte les ingrédients physico-chimiques essentiels. Ce modèle est simulé numériquement à l’aide d’un algorithme Monte Carlo Cinétique (KMC).

Nous allons d’abord décrire le modèle utilisé en définissant les grandeurs observables. Les premières analyses donnent une approche qualitative de la morphologie des bords de domaines pour différents jeux de paramètres. En gardant en tête les trois régimes recensés au chapitre 2, nous étudions la rugosité à faible flux F , à F intermédiaire, et à forte valeur de F . Nous analysons ensuite la dynamique après collision vers le régime stationnaire (pour laquelle F ne joue plus de rôle). Enfin, nous observons les influences des autres paramètres du modèle Q , D , d_0 et ϵ .

Lors de la croissance avec un faible taux de déposition, les simulations KMC mènent à des comportements en accord avec le modèle de Langevin décrit ci-dessus. Notamment, la transition entre des régimes avec des évolutions temporelles monotone et non-monotone de la rugosité est retrouvée et semble donc être une caractéristique générique et robuste des collisions d’interfaces. De plus, à fort taux de déposition, un nouveau régime apparaît dans les simulations, pour lequel le taux de couverture du substrat est proche de 1. La rugosité minimum atteinte après la collision est la plus faible dans ce régime.

3.1 Modèle et méthodes

3.1.1 Algorithme BKL (Bortz, Kalos, Lebowitz)

L’historique de cet algorithme est décrit en section 1.1.3.1. L’équipe de A. B. Bortz, M. H. Kalos et J. L. Lebowitz [11] a développé en 1975 un algorithme baptisé Monte Carlo cinétique (KMC) dont le principe détaillé est le suivant :

- Les événements possibles sont notés j et sont listés de 1 à N , N étant le nombre total de processus différents. Leurs taux de transition sont notés R_j .
- On définit un taux de transition cumulé d’ordre k , $Q_k = \sum_{j=1}^k R_j$ pour lequel on retrouve $R_j = Q_k - Q_{k-1}$, $\forall k \leq 1$. La somme de tous les taux de transition est alors notée Q_N .
- On tire un nombre rationnel aléatoire $U_1 \in [0, Q_N]$ distribué uniformément.
- On réalise l’événement j tel que $Q_{k-1} < U_1 \leq Q_k$.
- On incrémente le temps d’une quantité Δt qui est l’intervalle de temps stochastique entre deux mouvements $\Delta t = -\frac{\ln u}{Q_N}$ avec $u \in [0, 1]$, un nombre aléatoire distribué uniformément¹ [102].

À chaque itération, un événement est effectué. La probabilité de réalisation de chaque événement est proportionnelle à son taux de transition R_k/Q_N . Cela permet une accélération de la vitesse des simulations du modèle, notamment à basse température.

¹Il convient de noter que cette formule d’incrément du temps n’est valide que si les probabilités de transition suivent une loi de Poisson.

Historiquement, cet algorithme a d'abord été développé pour les systèmes de spins [11]. Cependant, il est aussi devenu l'un des outils majeurs de modélisation de la croissance cristalline [103]. En tenant compte de son efficacité, c'est donc la méthode algorithmique retenue pour les simulations.

Dans la suite, nous allons décrire les ingrédients physiques du modèle.

3.1.2 Modèle de déposition, diffusion et agrégation

La structure des cristaux est modélisée ici par un réseau carré, différent de la géométrie de la plupart des matériaux 2D, mais bien adapté aux calculs analytiques et numériques. Le substrat sous le réseau carré est supposé être inerte. Chaque site du réseau est soit libre, soit occupé par une particule mobile, soit occupé par une particule du matériaux 2D. Ces particules représentent une molécule élémentaire (ou un atome) de graphène ou de dichalcogénure de métal. Le paramètre du réseau est noté a .

Deux domaines solides ont initialement des interfaces plates de longueur L suivant la direction x , et sont séparés par d'une distance $2d_0$, comme illustré en Fig. 3.1(a). Des conditions aux limites périodiques sont définies dans la direction x . Ce modèle ne décrit pas les processus de nucléation et de croissance de domaines qui aboutissent à cet état initial particulier, car son but est de se focaliser sur les étapes plus tardives de propagation des bords et de rugosification des joints de grains formés après leur collision. Une fois qu'elles sont accrochées à un des domaines, les particules sont indiquées par A ou B dépendant du cristal en question. Ces indices sont conservés même après le remplissage complet de l'intervalle, de manière à ce que les deux domaines ne fusionnent pas en un. Cette approche vise à saisir les principales caractéristiques de la croissance des interfaces, ainsi que le reconfiguration lente des joints de grains après la collision des domaines.

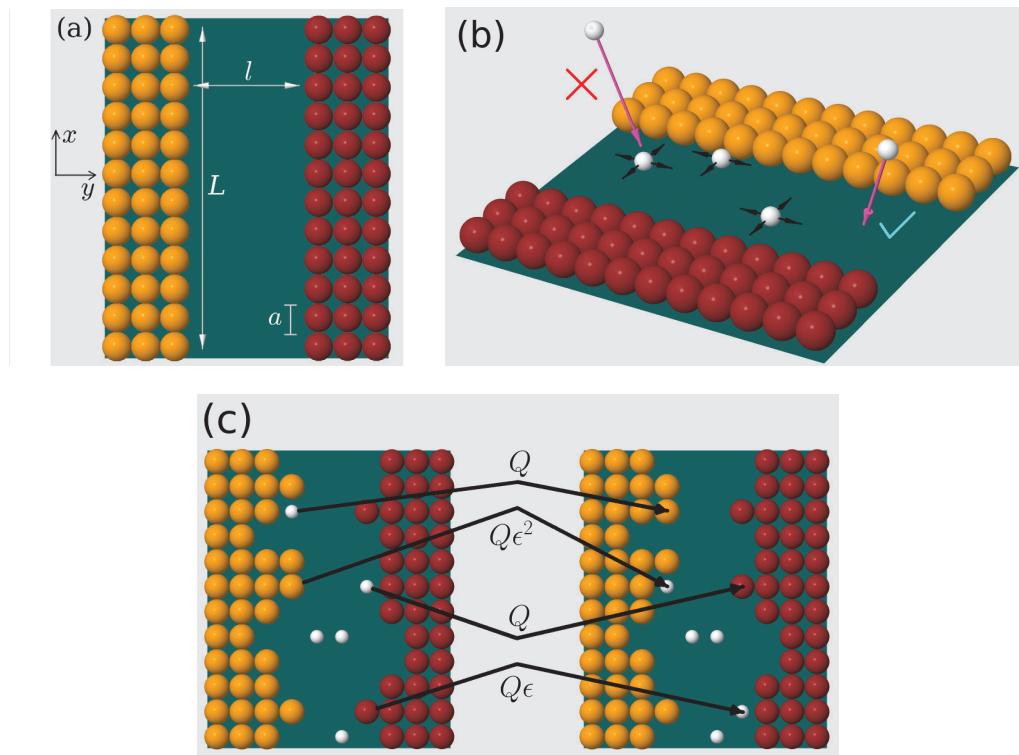


FIGURE 3.1: (a) Configuration initiale des domaines A (jaune) et B (rouge). Dans la figure, on utilise la notation $l = 2d_0$. (b) Deux particules se déposant sur le substrat (flèches magenta), celle de droite est acceptée tandis que celle de gauche est refusée (par interaction de volume exclu). Les potentiels sauts d'un site à l'autre des particules précédemment déposées sur le substrat sont également indiqués par des flèches noires. (c) Taux d'évolution des processus qui permettent de passer de la configuration de gauche à la configuration de droite. Figures tirées de [77].

Le flux de particules externes F est le nombre de particules incidentes par site par unité de temps. Si une particule incidente atteint un site vide sur le substrat, elle devient une particule mobile à cette position. Cependant, si elle atteint un site déjà occupé, alors elle est rejetée. Ce processus est illustré en Fig. 3.1(b). Les particules mobiles peuvent diffuser sur le substrat, avec une fréquence de saut vers les sites plus proches voisins égale à \tilde{D} . Un essai de saut est exécuté seulement si le site ciblé est vide. Sinon, la particule mobile reste dans sa position initiale. Le processus est aussi illustré par les flèches noires en Fig. 3.1(b). Le coefficient de diffusion correspondant s'écrit

$$D = \frac{\tilde{D}a^2}{4}. \quad (3.1)$$

D'autres domaines ne peuvent pas se former au milieu du substrat, et le volume exclu est le seul type d'interaction entre les particules mobiles. Il n'y a pas de potentiel d'attraction, ni de lien possible entre deux atomes mobiles. Les interfaces avancent ou reculent via l'attachement et le détachement de particules. Ces processus sont restreints, pour chaque domaine, uniquement au sommet de colonne de coordonnée latérale x . La position de l'interface est donc donnée par une fonction univoque de la coordonnée x . Cette contrainte est aussi appelée Solid-on-Solid (SOS) dans la littérature. L'intérêt premier est de faciliter les interprétations entre la théorie de la rugosité cinétique et les autres approches analytiques. De plus, la définition de la rugosité est plus simple dans ce cas précis que dans le cas où on autoriserait la présence de parties en surplomb de l'interface (i.e. de sinuosités suffisamment importantes pour briser le caractère univoque de la position de l'interface en fonction de x).

Lorsqu'une particule mobile est située sur le site directement au-dessus de la dernière particule solide d'une colonne, son attachement se produit à un taux Q . Simultanément, la particule solide la plus haute peut se détacher du domaine à un taux $Q\epsilon^n$, où n est le nombre de sites plus proches voisins occupés par des particules solides de ce même domaine et $\epsilon < 1$ est la probabilité de casser un lien avec un seul site plus proche voisin. Ce paramètre ϵ est relié à l'énergie de lien J

$$\epsilon = \exp[-J/k_B T], \quad (3.2)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température du système. Ces processus sont illustrés en Fig. 3.1(c).

Avec ces règles, le taux d'attachement ne dépend pas de la configuration locale du bord du domaine. Cependant, le détachement est facilité au niveau des pointes ($n = 1$) et est rendu plus difficile au niveau des régions plates ($n = 3$). Ce modèle permet d'avoir un équilibre thermodynamique bien défini [8], [104] en l'absence de déposition. L'algorithme de Monte Carlo développé pour ces simulations est semblable à celui de travaux précédents sur la croissance de monocouche atomique [101], [104], [105].

Après la collision des interfaces, la frontière entre les domaines A et B est formée. Les règles ci-dessus pour l'attachement et le détachement restent valables et les interactions entre les particules des différents domaines sont limitées à la simple interaction de volume exclu. Cela signifie que la formation de liens entre particules plus proches voisines de deux domaines différents est négligée. C'est une approximation raisonnable si l'énergie des liens atomiques entre deux domaines est suffisamment faible par rapport à celle des liens atomiques au sein d'un même domaine. Dans cette approximation, les temps caractéristiques de la dynamique des interfaces avant et après la collision restent semblables.

La diffusion, le détachement et l'attachement des particules sont supposés être des processus activés par la température. Les taux D et Q et le paramètre ϵ peuvent donc dépendre de la température. Ces paramètres peuvent alors être écrits sous une forme d'Arrhenius (voir chapitre B.1 de l'annexe).

3.1.3 Définition des grandeurs observables

Les simulations ont été réalisées avec des réseaux de longueur L compris entre $128a$ et $1024a$. La plupart des résultats a été obtenue pour $L = 512a$. La largeur initiale du gap $2d_0$ varie quant

à elle entre $16a$ et $128a$. Les taux du modèle sont mesurés en terme de flux F . Les rapports F/D et F/Q varient de 10^{-8} à 10^4 , ces valeurs limites représentent respectivement des très bas et très haut flux pour une température donnée.

La plupart des simulations sont réalisées avec une valeur de $\epsilon = 0.1$. Cette hypothèse est raisonnable uniquement à haute température pour la plupart des matériaux ($k_B T \approx 0.43$ multiplié par l'énergie d'activation par plus proche voisin). Des simulations complémentaires ont été effectuées avec $0.01 \leq \epsilon \leq 0.07$ pour vérifier que les mêmes tendances sont observées. Pour la plupart des jeux de paramètres, les quantités moyennes sont calculées sur 100 configurations différentes, mais dans certains cas elles le sont sur $10^3-2 \times 10^3$ configurations.

La principale quantité calculée ici est la rugosité des bords de domaines. Nous notons $h(x, t)$ le champ de positions d'un bord sur l'axe y pour toute position x et temps t , mesurée relativement à la position centrale, la rugosité est définie par

$$W \equiv \left\langle \overline{(h - \bar{h})^2} \right\rangle^{1/2}, \quad (3.3)$$

où les barres horizontales indiquent une moyenne spatiale (sur les valeurs de x pour un échantillon donné) et les brackets indiquent une moyenne sur les configurations (sur différents échantillons). Par symétrie des domaines A et B, la moyenne sur les configurations inclut également une moyenne sur les deux domaines d'un même échantillon.

Nous mesurons aussi le taux de remplissage du substrat, noté θ , qui est la fraction de l'espace libre initial sur le substrat couvert par les particules déposées

$$\theta(t) = \frac{N_d(t)}{(L/a)(2d_0/a)}, \quad (3.4)$$

où N_d est le nombre total de particules déposées depuis le moment initial $t = 0$, et $(L/a)(2d_0/a)$ est le nombre de sites libres initialement. Quand $\theta = 1$, tous les sites du réseau sont occupés et la déposition de nouvelles particules est impossible. Il convient de noter que l'attachement et le détachement de particules n'affectent pas cette quantité, donc quand $\theta = 1$, il peut rester des particules mobiles non-incorporées dans les solides 2D.

Cette quantité globale ne doit pas être confondue avec une quantité locale : la concentration normalisée (ou taux de couverture)

$$\tilde{C}(x, y, t) = \Omega c(x, y, t), \quad (3.5)$$

où $\Omega = a^2$ est l'aire occupé par une particule sur le réseau. Cette concentration normalisée sature à la valeur $\tilde{C} = 1$ lorsque le substrat est localement recouvert de particules mobiles (et n'est pas lié à l'état de croissance du cristal). Les conditions $\tilde{C}(x, y, t) = 1$, en tout point de l'espace (x, y) et $\theta(t) = 1$ sont équivalentes. De plus, un fort taux de couverture implique forcément un fort taux de remplissage, mais la réciproque n'est pas vraie.

Pour caractériser la transition de la croissance de l'interface (où l'attachement des particules domine par rapport à leur détachement) à la relaxation du GB (lorsque les domaines évoluent avec un équilibre entre attachement et détachement), nous définissons un temps moyen de collision t_{col} . Pour chaque position x et une configuration de bords de domaines donnée, le temps de collision local $t_{\text{col}}^{(\text{local})}(x)$ est défini comme le premier instant pour lequel les domaines A et B occupent des sites plus proches voisins en une position x (quelle que soit la valeur y).

Il convient de remarquer également que le GB n'est pas gelé après la collision, les particules peuvent ainsi se détacher d'un domaine et se réattacher ensuite sur un des deux domaines. La valeur de t_{col} est obtenue en effectuant la moyenne de $t_{\text{col}}^{(\text{local})}$ sur toutes les positions x et sur les différentes configurations des interfaces. Nous pouvons également définir l'écart-type du temps de collision Δt_{col} .

3.2 Résultats des simulations numériques

Dans cette partie, nous allons décrire les différents régimes d'évolution morphologique en fonction des différentes valeurs des paramètres. Nous observons notamment de manière qualitative puis quantitative l'évolution de la rugosité au cours de la dynamique. La rugosité, soit suit une croissance monotone vers une valeur d'équilibre, soit atteint un pic suivi d'un minimum puis d'une relaxation vers un état d'équilibre.

Nous analysons ensuite le temps de collision moyen dans les différents régimes, et l'évolution du GB vers le régime stationnaire. L'influence des paramètres Q , D , d_0 et ϵ est alors envisagée. Pour finir, les régimes sont recensés dans un diagramme de phase rassemblant toutes ces informations.

Dans la suite de ce chapitre, nous considérerons que $a = 1$.

3.2.1 Évolution morphologique des bords de domaine

Les Figs. 3.2(a)-(c) montrent des instantanés du système en croissance pour différentes valeurs de flux incident, et pour des valeurs constantes de D , Q , et ϵ , fixées à $Q/D = 10^{-1}$ and $\epsilon = 0.1$. Les simulations réalisées ici utilisent une température constante et des flux de précurseurs F différents. Les temps de croissance sont affichés en unité adimensionnelle Dt .

Dans cette section, nous décrivons la morphologie des bords de domaines dans les cas de faibles valeurs de flux F , de F intermédiaire et de grand F . L'influence du coefficient de diffusion D est aussi questionnée.

3.2.1.1 Faibles flux, régimes proches de l'équilibre

Pour les plus faibles valeurs de flux ($F/D = 10^{-6}$), la Figure 3.2(a) montre que la rugosité des interfaces en croissance est dominée par les fluctuations de grandes longueurs d'onde. Les bosses et les creux évoluent sur des tailles typiques de $10a$ - $30a$ pour $Dt = 5 \times 10^5$ jusqu'à des tailles plus grandes que $30a$ pour $Dt = 2 \times 10^6$. En revanche, la rugosité ne semble pas changer sensiblement. La densité de particules entre les deux domaines est très faible jusqu'au moment de la collision, ce qui est confirmé par la vue grossie en Figure 3.3(a) de la zone encadrée en Figure 3.2(a). Une évolution similaire est observée pour des plus grands coefficients de diffusion des particules, c'est-à-dire lorsque Q/D et F/D diminuent d'un même facteur, comme montré dans l'appendice B.2. Ces caractéristiques sont représentatives du régime de croissance lente limité par l'attachement de particules.

Pendant la collision, c'est-à-dire juste après le premier contact entre les deux fronts, la rugosité des interfaces diminue drastiquement. Ce phénomène, également observé dans les modèles de collisions d'interfaces sans interaction se propageant à vitesse finie, est indépendant de la physique microscopique et du type d'interaction à courte portée [69]. Après la collision, le GB relaxe lentement par détachement de certaines particules d'un bord suivi d'un réattachement de ces mêmes particules sur l'autre bord, ce qui continue d'induire des changements de rugosité.

3.2.1.2 Valeurs intermédiaires de flux, instabilité de Mullins-Sekerka

Pour les valeurs intermédiaires de flux ($F/D = 10^{-3}$), en conservant le même rapport Q/D , la Fig. 3.2(b) montre la présence de pics au niveau des bords des domaines aux temps courts. Pour $Dt = 10^3$, une forte densité de particules est déjà présente sur le substrat. Ce temps est beaucoup plus court que celui de la Fig. 3.2(a).

La vue grossie en Figure 3.3(b) montre que la densité de particules est diminuée uniquement au voisinage des creux des bords des domaines. La fréquence d'essais d'attachement étant largement plus grande au niveau des pics par qu'au niveau des creux, on se retrouve dans la configuration d'instabilité de Mullins-Sekerka déjà discutée dans le paragraphe 1.1.5 : les pics grossissent plus vite que les creux, ce qui est également visible en comparant les snapshots à $Dt = 10^3$ et 2×10^3 en Figure 3.2(b).

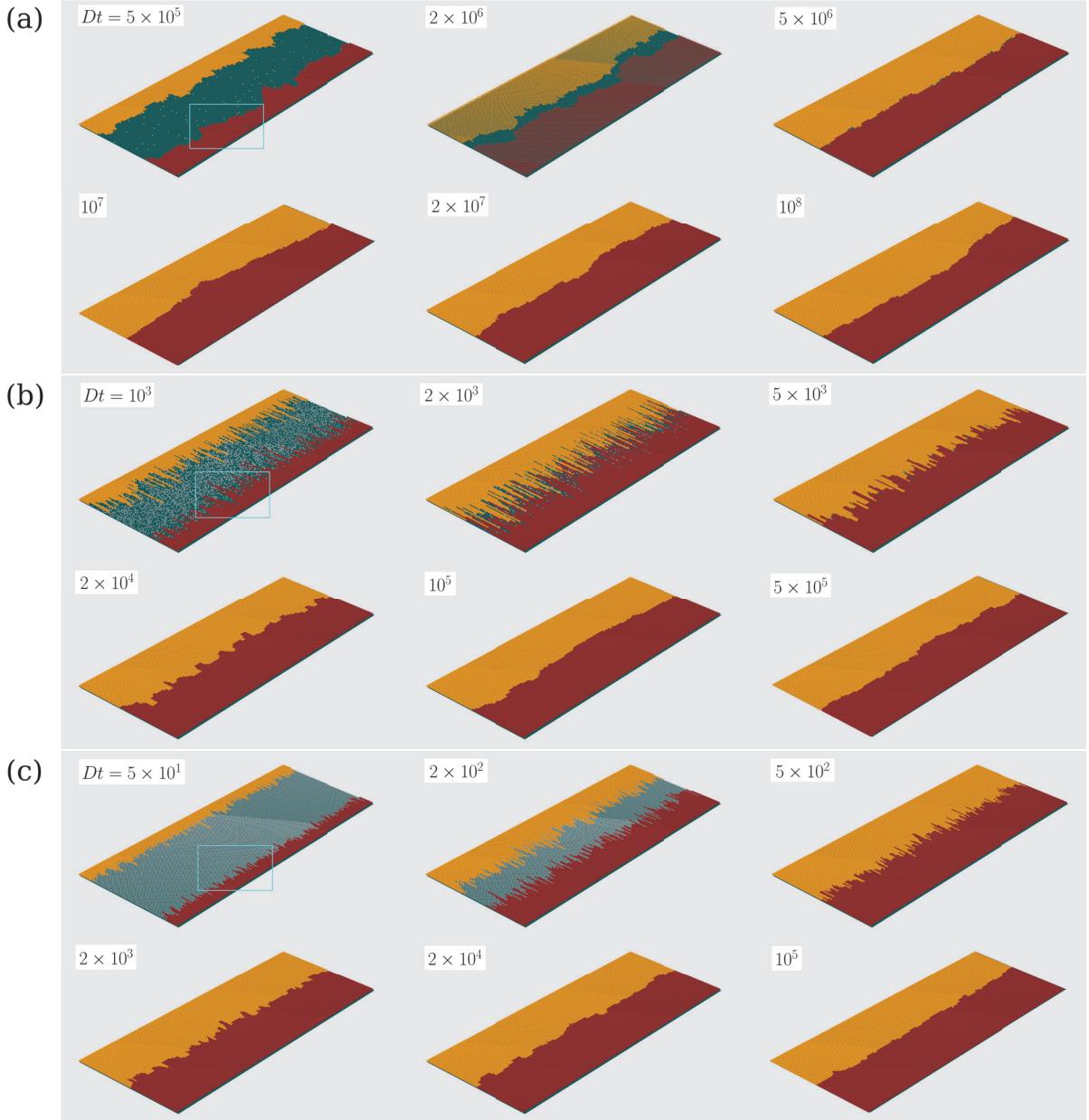


FIGURE 3.2: Clichés du système en croissance avec $Q/D = 10^{-1}$, $\epsilon = 0.1$, $L = 1024a$, et $2d_0 = 128a$: (a) $F/D = 10^{-6}$; (b) $F/D = 10^{-3}$; (c) $F/D = 10$. Les rectangles bleu clair encadrent les régions représentées en Figure 3.3.

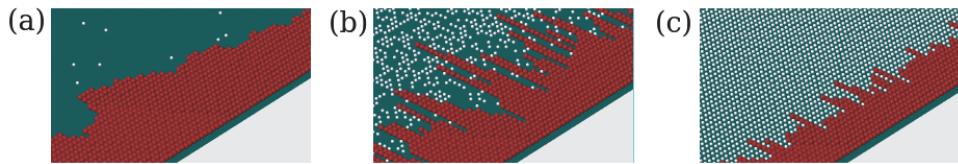


FIGURE 3.3: (a), (b), et (c) sont des zooms des régions indiquées respectivement en Figs. 3.2(a), 3.2(b), et 3.2(c).

Les pics formés lors d'une croissance instable sont caractéristiques d'un régime limité par la diffusion. Cependant, ils ne reproduisent pas ici les formes fractales ou dentritiques observées dans les expériences et avec d'autres modèles de croissance instable [40], [57]. Cette différence est une conséquence de la contrainte SOS, qui restreint les conditions d'attachement des particules : une particule ne peut s'attacher qu'au niveau du site le plus haut pour chaque position x . Cela empêche l'attachement latéral qui serait à l'origine de morphologies plus complexes.

Juste après la collision des interfaces, les pics persistent et la rugosité du GB est initialement très élevée. À $Dt = 2 \times 10^4$, la Figure 3.2(b) montre que les pics se sont transformés en structures plus petites et plus larges. Un GB lisse est obtenu à $Dt = 10^5$. Il est important de remarquer que ce temps est beaucoup plus court que les temps utilisés pour représenter l'évolution de la rugosité après collision dans le régime limité par l'attachement montré en Fig. 3.2(a).

3.2.1.3 Grand flux, grande concentration \tilde{C}

La Figure 3.2(c) montre la morphologie de l'interface pour une valeur de flux bien plus élevée $F/D = 10$, mais toujours avec la même valeur de Q/D .

Aux temps courts, $Dt = 5 \times 10^1$, la région libre est entièrement recouverte par les particules mobiles (voir en version agrandie sur la Figure 3.3(c)) et le reste jusqu'à ce que les deux bords entrent en collision et forment un GB. La situation est différente de celle en régime limité par la diffusion pour laquelle la densité est appauvrie au niveau des creux. Dans ce cas, les particules déjà déposées sur le substrat mais pas encore incorporées dans le solide sont effectivement statiques. En effet, ces particules ne peuvent pas diffuser car tous les sites voisins sont occupés.

Il n'y a aucune corrélation de l'attachement des particules par l'intermédiaire du champ de concentration car la concentration est strictement constante partout $\tilde{C} = 1$. La Figure 3.2(c) montre aussi des bords avec des pics, mais ils sont plus fins et plus petits que ceux du régime limité par la diffusion de la Figure 3.2(b).

Le GB est formé à $Dt \sim 5 \cdot 10^2$ avec une rugosité non négligeable. La relaxation du GB entraîne son lissage. Ce processus est plus rapide que celui reporté en Figure 3.2(b). En effet, à $Dt = 2 \times 10^4$, le GB en Figure 3.2(c) est beaucoup moins rugueux que celui observé en Figure 3.2(b). Pourtant les uniques paramètres qui influencent la relaxation, Q et ϵ , sont les mêmes. Puisque les conditions physiques sont les mêmes, la différence doit résider dans la configuration initiale pour la relaxation du GB, c'est-à-dire la configuration du GB juste après la collision.

3.2.1.4 Influence de la diffusion D

En annexe B.2, nous montrons que des morphologies similaires sont obtenues si le rapport Q/D décroît d'un facteur 10^2 , c'est-à-dire pour une diffusivité de particules 10^2 fois plus grande. Un remplissage complet du substrat est aussi atteint aux temps courts pour une valeur de flux élevée, ce qui correspond au même rapport $F/Q = 10^2$ de la Figure 3.2(c).

3.2.2 Description des 4 régimes observés

Dans cette section, nous allons décrire les caractéristiques des 4 régimes observés en fonction des différentes valeurs de flux F , à l'aide des grandeurs observables rugosité W^2 , taux de remplissage θ et temps de collision t_{col} .

La Figure 3.4(a) montre l'évolution temporelle de la rugosité W des bords de domaines pour $Q/D = 10^{-1}$, $\epsilon = 0.1$, une séparation initiale entre les deux cristaux $d_0 = 32a$, une longueur $L = 512a$, et plusieurs valeurs de F/D . Pour chaque colonne positionnée en x , le contact s'effectue en un temps $t_{\text{col}}^{(\text{local})}(x)$. Les barres horizontales sur la Fig. 3.4(a) au-dessus des pics de rugosité donnent l'intervalle de temps minimum dans lequel est compris l'ensemble des valeurs de $t_{\text{col}}^{(\text{local})}(x)$. Avant cet intervalle, on a deux interfaces distinctes. Après cet intervalle, on a un GB. La Fig. 3.4(b) montre le taux de remplissage θ comme une fonction du temps pour un même jeu de paramètres.

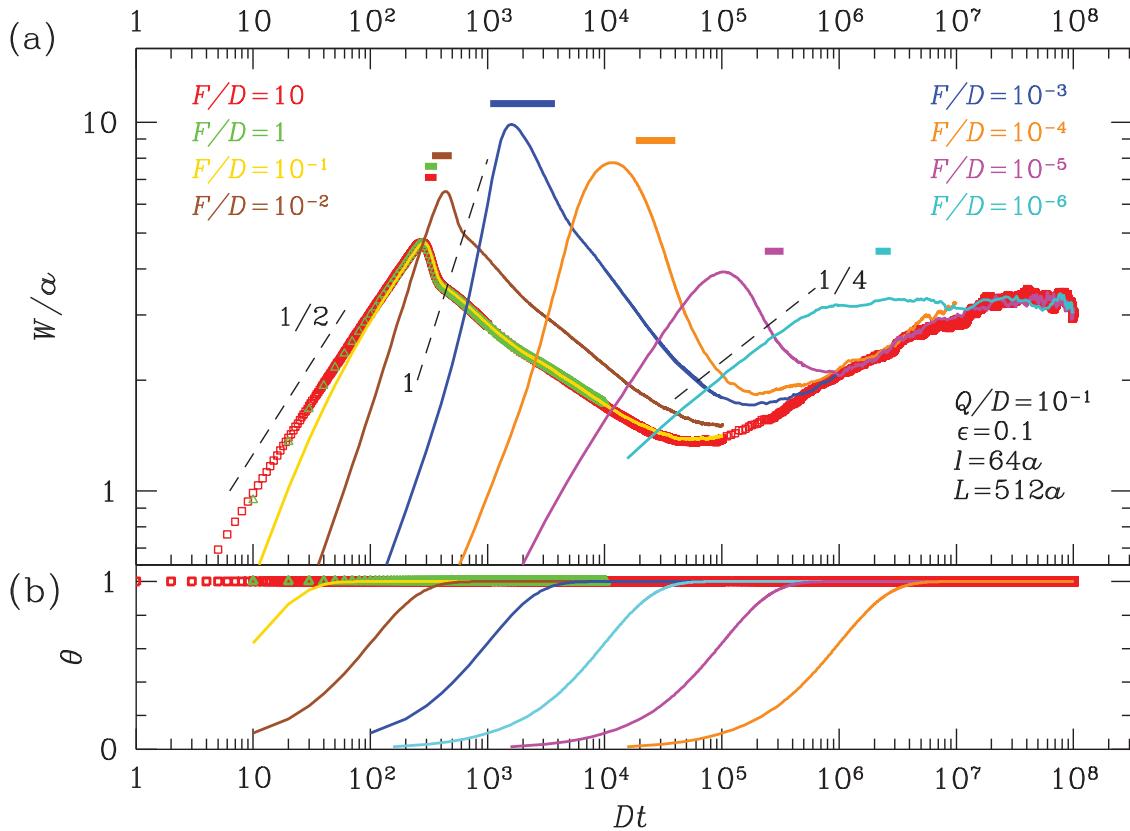


FIGURE 3.4: (a) Évolution de la rugosité pour une valeur constante $Q/D = 10^{-1}$ et pour différentes valeurs de flux. Des lignes pointillées avec une valeur de pente indiquée sont dessinées à titre de comparaison. Elles correspondent à des lois de puissance dont l'exposant est égal à la pente. Les barres horizontales à $W/a \lesssim 1$ donnent une indication du temps de collision des domaines (valeur moyenne plus ou moins un écart-type σ). (b) Évolution du taux de remplissage θ pour le même jeu de paramètres, avec le même code couleur que (a).

3.2.2.1 Description générale

Dans chacun des cas, W augmente initialement pendant la croissance, ce qui est attendu pour tout processus de rugosification cinétique démarrant avec une configuration parfaitement plate [17], [106]. Dans la plupart des cas, W atteint une valeur maximale en un temps proche du temps moyen de collision. La seule exception à cette observation est le cas avec la plus faible valeur de flux ($F/D = 10^{-6}$), pour laquelle W semble saturer après l'augmentation initiale.

Dans un deuxième temps, après le pic, la rugosité du GB évolue plus lentement. Ces processus de lissage ou de rugosification qui ont lieu après la formation du GB dépendent de la configuration des interfaces au moment de la collision. Cette configuration dépend particulièrement du flux de particules lors de la croissance. Cependant, une fois que les interfaces se sont touchées, le

flux n'a plus aucun impact sur la relaxation du GB et seuls les paramètres Q et ϵ influencent la dynamique.

Nous allons désormais analyser la croissance dans chacun des régimes de F .

3.2.2.2 Faibles flux, régimes proches de l'équilibre

Le flux le plus faible de la Fig. 3.4(a), $F/D = 10^{-6}$, correspond aux instantanés de la Fig. 3.2(a). Le graphique montre que la croissance initiale proche de l'équilibre a lieu avec une rugosité $W \sim t^{1/4}$.

C'est le scaling attendu pour le processus de rugosification décrit par l'équation d'Edwards-Wilkinson (EW) [107] à l'échelle mésoscopique, pour laquelle la tension de surface et le bruit blanc sont les mécanismes principaux. Cette équation décrit la rugosification des interfaces à l'équilibre et proche de l'équilibre, ou loin de l'équilibre quand les symétries du système interdisent les non-linéarités telles que celles qui mènent à l'équation de Kardar-Parisi-Zhang [108]. Le système en croissance est hors-équilibre mais comme le flux est suffisamment faible, la dynamique se retrouve être proche de l'équilibre.

Après la formation du GB, la rugosité ne varie presque plus, ce qui indique que le GB atteint un régime stationnaire que nous détaillerons au paragraphe 3.2.4.

3.2.2.3 Valeurs intermédiaires de flux, instabilité de Mullins-Sekerka

Pour les valeurs intermédiaires de flux, $F/D = 10^{-3}$, la Fig. 3.4(a) montre que l'augmentation initiale de la rugosité est plus rapide qu'une loi linéaire. Cela correspond aux images de la Fig. 3.2(b). L'augmentation explosive des fluctuations de position des interfaces confirme la croissance instable qui est attendue dans un régime limité par la diffusion. Il convient de noter que lorsqu'une instabilité linéaire apparaît dans les perturbations d'un état stationnaire (i.e. indépendant du temps), la croissance de ces fluctuations est exponentielle. Cependant, si l'instabilité se greffe ici sur un état qui n'est pas stationnaire la croissance n'est plus forcément exponentielle.

Quand les interfaces entrent en collision, W diminue. Après avoir atteint une valeur minimale, W augmente à nouveau. W converge vers sa valeur stationnaire aux temps longs. Dans des études précédentes, des résultats similaires ont été obtenus comme une conséquence d'un changement bref de cinétique de rugosification, où un lissage rapide de l'interface était alors suivi d'une lente rugosification [109], [110].

3.2.2.4 Grand flux, fort taux de remplissage θ (et \tilde{C} proche de 1)

Pour les plus grandes valeurs de flux ($F/D = 10$), la rugosité en Fig. 3.4(a) augmente approximativement en $W \sim t^{1/2}$. L'image correspondante est en Fig. 3.2(c). La même tendance serait obtenue avec une déposition aléatoire complètement décorrélée aux deux interfaces [17].

La Fig. 3.4(b) montre que le taux de couverture du substrat atteint sa valeur 1 bien avant le temps de collision ($\theta = 1 \Rightarrow \tilde{C} = 1$), au contraire des autres régimes pour lesquels $\theta = 1$ n'est atteint qu'aux temps proches de la collision. Cela confirme que les deux domaines grandissent avec un remplissage complet du substrat. La rugosité maximale W est également atteinte au moment où les interfaces entrent en collision, et la diminution qui s'ensuit est associée à la formation du GB.

Pour $F/D > 10^{-1}$, on observe une rupture de pente dans la diminution de la rugosité après le pic. La décroissance s'effectue d'abord rapidement, puis plus lentement (la rupture de pente est aussi observée pour $F/D = 10^{-2}$ et 10^{-3} , mais la transition est moins marquée). La première diminution rapide est identifiée à un phénomène rapporté dans un travail précédent de F. Reis et O. Pierre-Louis [69] dans lequel la rugosité diminue pendant la collision de deux interfaces se propageant à vitesse constante, indépendamment du détail de leurs interactions à courte portée.

Après que le GB est formé, la rugosité atteint une valeur minimale qui est plus petite que les valeurs obtenues en croissance proche de l'équilibre et dans le régime limité par la diffusion.

De plus, cette valeur minimum est atteinte en un temps plus court comparé aux autres régimes, comme il l'était précédemment suggéré par les images des Figs. 3.2(a)-(c).

3.2.2.5 Régimes hybrides

Entre les trois régimes décrits ci-dessus, l'évolution de la rugosité montre des caractéristiques hybrides, intermédiaires. Sur la Fig. 3.4(a), le tracé pour des valeurs $F/D = 10^{-5}$ et 10^{-4} représente la transition entre le régime limité par l'attachement et le régime limité par la diffusion, alors que celui avec les valeurs $F/D = 10^{-2}$ et 10^{-1} représente la transition à partir de ce dernier jusqu'au régime de haut \tilde{C} .

Nous avons ainsi retrouvé 4 régimes de croissance différents pour la rugosité des domaines avant la collision.

3.2.3 Temps moyen de collision

Une caractéristique commune des régimes limités par l'attachement et par la diffusion est que le temps de formation d'un GB (i.e. le temps moyen de collision) est grossièrement proportionnel à l'inverse du flux : $t_{\text{col}} \sim 1/F$.

La distance initiale entre les domaines et les mécanismes de diffusion de particules, d'attachement et de détachement déterminent la morphologie des interfaces. Cependant, dans le régime de haut \tilde{C} (obtenu avec les flux les plus élevés), le temps de formation des joints de grains dépend du taux Q mais pas du flux F . Cela peut se remarquer en comparant les données pour $F/D = 1$ et $F/D = 10$ en Fig. 3.4(a).

Après que le substrat est rempli $\theta = 1$ dans les régimes à grand F , le taux d'attachement Q contrôle la propagation des interfaces. Le taux de diffusion a un impact négligeable parce que les positions des particules sont fixées. Ainsi le temps de collision est inversement proportionnel à Q et proportionnel à la largeur initiale du substrat $2d_0$: $t_{\text{col}} \approx d_0/Q$. Les détails sont discutés dans le paragraphe 4.2.2 et sur la Figure 4.3.

Suite à la jonction des deux domaines, la rugosité relaxe vers un état d'équilibre.

3.2.4 Évolution vers le régime stationnaire

À temps long, il n'y a plus de sites libres pour la déposition. Il n'y a donc plus de croissance. Or, c'est la croissance qui maintient le système hors de l'équilibre. En l'absence de croissance, le système peut relaxer vers l'équilibre, et le régime stationnaire atteint aux temps longs peut être relié à un état d'équilibre thermodynamique, pour lequel la rugosité dépend uniquement des paramètres qui ne sont pas des coefficients cinétiques, comme ϵ et L .

Ainsi, pour toutes les valeurs de taux du modèle (F , D , and Q) et de d_0 , on s'attend à ce que la rugosité converge vers la même valeur stationnaire pour des temps suffisamment longs. Dépendant de la rugosité maximale atteinte avant la collision des interfaces, W peut augmenter ou diminuer après la formation du GB. Par exemple, la Fig. 3.4(a) montre que W augmente vers une valeur stationnaire pour $F/D = 10^{-5}$ et $F/D = 10^{-4}$ indépendante de F .

Les 4 régimes de F ont donc été décrits du début de la croissance des domaines jusqu'à la relaxation du GB. Mais les autres paramètres du modèle influencent également la dynamique.

3.2.5 Dépendance des autres paramètres du modèle

Dans cette section, nous analysons l'influence de l'attachement cinétique Q , du coefficient de diffusion D , de la distance initiale entre les deux domaines $2d_0$ et de ϵ .

3.2.5.1 Influence du coefficient d'attachement cinétique Q

Des résultats similaires sont obtenus pour des autres valeurs de Q/D . La Fig. 3.5(a) montre l'évolution de la rugosité pour différentes valeurs du flux F avec $Q/D = 10^3$, c'est-à-dire pour des

systèmes avec une diffusion de surface très lente en comparaison avec les taux d'attachement et de détachement. Les autres paramètres demeurent les mêmes comme sur la Fig. 3.4(a). L'échelle de temps du processus de diffusion est aussi utilisée en échelle des abscisses.

La principale différence ici est que le régime instable limité par la diffusion couvre une zone plus étendue de F , car la diffusion plus lente favorise l'appauvrissement en particules au niveau des creux des interfaces. Pour cette raison, le régime limité par la cinétique d'attachement-détachement n'est pas observé en Fig. 3.5(a).

Cependant, pour $F/D > 10^3$ (et donc à $F/Q > 10$), les caractéristiques d'un régime à fort taux de couverture \tilde{C} sont encore observées : les interfaces suivent initialement une loi d'échelle de croissance décorrélée en régime RD en $W \sim t^{1/2}$, tandis que θ et donc \tilde{C} ont déjà atteint une valeur 1, comme montré en Fig. 3.5(b). Finalement, après la formation du GB, W atteint une valeur minimale plus petite que celle atteinte dans les autres régimes, et cela a lieu en un temps plus court.

3.2.5.2 Influence du coefficient de diffusion D

Un coefficient de diffusion largement supérieur au taux d'attachement facilite la redistribution des particules sur le substrat et permet l'observation du régime limité par l'attachement, mais bloque l'établissement du régime limité par la diffusion qui donne lieu à l'instabilité de Mullins et Sekerka avec une croissance de W plus rapide que linéaire en temps.

Cependant, pour les plus grandes valeurs de flux, les caractéristiques d'un régime à fort \tilde{C} sont toujours observées parce que la diffusion n'est pas efficace dans ce cas. Ceci est illustré dans l'annexe B.4 pour $Q/D = 10^{-3}$ où le régime limité par la diffusion n'est pas observé.

3.2.5.3 Influence de la distance initiale entre les domaines $2d_0$

Des variations de d_0 affectent la zone de transition entre le régime limité par la diffusion et le régime limité par l'attachement, mais ne changent pas les caractéristiques à flux très élevé. Pour des plus petites valeurs de $2d_0$, une croissance instable n'a pas forcément le temps de se développer, donnant place à une rugosification EW des interfaces pour des flux légèrement supérieurs (voir annexe B.3 de l'appendice). Au contraire, pour des d_0 plus grands, le régime instable s'étend à des plus petites valeurs de flux parce que l'instabilité se développe avant que les interfaces n'entrent en collision.

3.2.5.4 Influence de ϵ

Le taux de détachement est relié à la probabilité de détachement ϵ^n . Des variations de ϵ entraînent certains changements notables dans l'évolution de la rugosité, ce qui est montré en Fig. 3.5(c) pour $\epsilon = 0.05$, les autres paramètres restant les mêmes qu'en Fig. 3.4(a).

L'influence de ce paramètre ϵ sera discutée plus en détails dans la section 4.3.6, à l'aide d'un modèle microscopique de relaxation du GB développé en section 4.3.2.

3.2.6 Diagramme de phase de la croissance des domaines

À partir de nos simulations, nous identifions 4 régimes de croissance précédant le début de leur collision. Le régime limité par l'attachement et proche de l'équilibre sont caractérisés par des pentes de tangente de la rugosité proches de 1/4, c'est-à-dire proches des valeurs du régime EW. Le régime instable (limité par la diffusion) est caractérisé par des pentes supérieures à 1 pour des temps antérieurs au maximum de rugosité W . Finalement, le régime à très grand flux (ou régime de croissance aléatoire) est caractérisé par des pentes proches de 1/2. Les autres comportements sont considérés comme des régimes de transition.

La Fig. 3.6 montre le diagramme de phase obtenu avec les critères énoncés ci-dessus pour une valeur de $\epsilon = 0.1$ et des séparations initiales $2d_0 = 32a$ et $64a$. Pour les matériaux 2D comme le

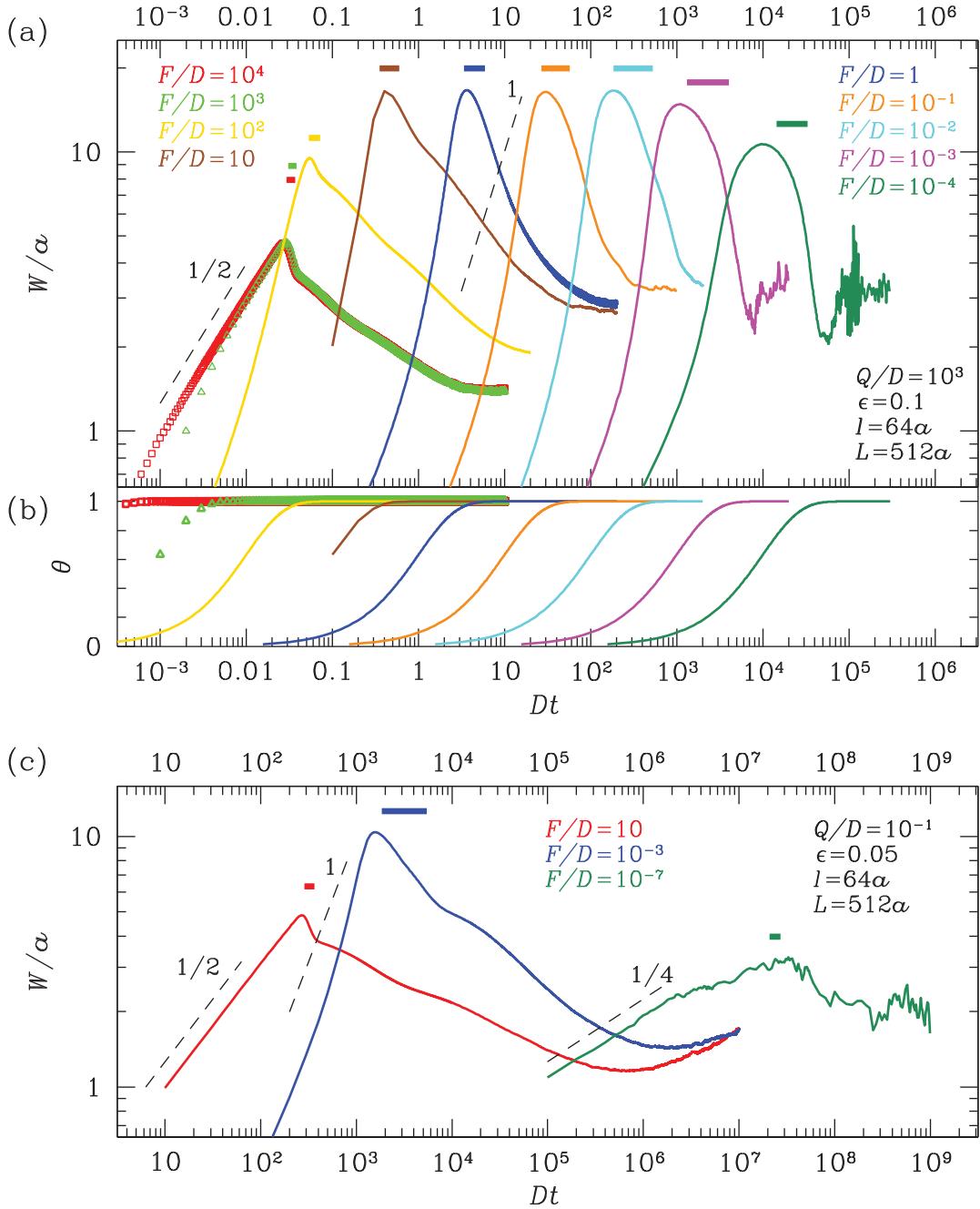


FIGURE 3.5: (a), (c) Évolution de la rugosité pour Q/D constant et pour différente valeurs de F . Les lignes pointillées avec une valeur de pente indiquée sont dessinées à titre de comparaison avec les pentes des tangentes des autres courbes. Les barres horizontales à $W/a \lesssim 1$ donnent une indication du temps de collision des domaines (valeur moyenne plus ou moins un écart-type σ). (b) Évolution du taux de remplissage θ pour le même jeu de paramètres, avec le même code couleur que (a).

graphène ou les dichalcogénures de métaux, le paramètre du réseau est $a \sim 0.3$ nm. Ces valeurs correspondent à des distances $d_0 \sim 10\text{--}20$ nm.

Pour des cinétiques d'attachement-détachement très lentes par rapport à la diffusion (très petites valeurs de Q/D), le régime de croissance instable n'est pas observé parce que les particules mobiles sont uniformément distribuées sur le substrat. La croissance instable est typiquement observée pour $F/Q \lesssim 0.1$ (pour éviter la croissance en régime RD), $F/D \gtrsim 10^{-3}$ (pour éviter la déposition très lente, qui favorise la croissance proche de l'équilibre), et $Q/D \gtrsim 1$ (pour les

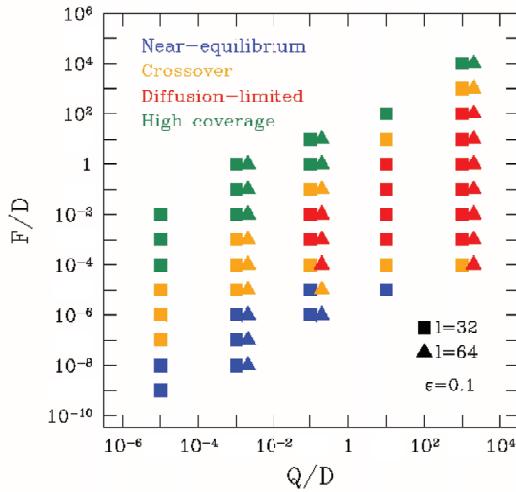


FIGURE 3.6: Régimes de croissance de domaines atomiques en fonction du paramètre d’attachement cinétique pour $\epsilon = 0.1$ et deux valeurs de largeur initiale $l = 2d_0$.

cinétiques d’interfaces rapides comparé à la diffusion).

Cependant, ces conditions changent avec la largeur $2d_0$ ou avec ϵ . Pour d_0 plus larges, l’instabilité a plus de temps pour se développer avant la collision, et donc elle peut être observée pour des valeurs plus faibles de F/D . Comme ϵ diminue, le détachement de particules devient plus lent, ce qui favorise aussi la formation d’instabilités. Ainsi, le régime instable peut aussi être observé pour des valeurs plus faibles de F/D .

Le régime de fort \tilde{C} est plus robuste face aux changements de paramètres physiques ou chimiques. Il apparaît pour des valeurs typiques de l’ordre de $F/Q \gtrsim 10$, condition pour laquelle le substrat est presque entièrement rempli avant l’attachement d’une unique couche de particules de chaque côté. Le coefficient de diffusion D n’est pas important dans ce régime parce que les particules déposées sur le substrat ne peuvent pas se déplacer sur les sites occupés par les plus proches voisins.

3.3 Conclusion

Nous avons développé un modèle de simulations KMC pour décrire la croissance de deux cristaux bidimensionnels ainsi que la formation d’un joint de grains après qu’ils sont entrés en contact. Les ingrédients physiques (déposition, diffusion, attachement/détachement des particules) sont les mêmes que ceux du modèle de Langevin développé au Chapitre 2.

La rugosité des bords de domaines évolue de manière non monotone à l’exception des cas à très faible flux de déposition F . Pour les autres cas à flux plus élevé, un pic de rugosité est atteint avant la collision entre les deux domaines, suivi d’une relaxation du GB formé vers sa rugosité d’équilibre.

Les trois régimes de croissance observés en Figure 2.7 sont retrouvés, et les simulations KMC indiquent la présence d’un régime additionnel sur la Figure 3.6 lorsque le taux de déposition est suffisamment grand pour recouvrir complètement le substrat avant même la croissance du matériau 2D. Dans ce quatrième régime, la rugosité suit un comportement de déposition aléatoire (RD). Ce régime est caractérisé par un plus faible minimum de rugosité après la collision atteint en un temps plus court que pour les autres régimes.

Notre modèle présente certaines limites, notamment le fait que l’attachement des particules mobiles est restreint au site supérieur de chaque colonne x . Nous avons remarqué que cela mène à des motifs instables qui semblent différents de ceux observés en expérience. Si cette restriction d’attachement est abandonnée, l’agrégation de particules mobiles sur les côtés des interfaces

rugueuses peut mener à la formation de surplombs.

Dans le chapitre suivant, nous allons comparer quantitativement les deux approches développées dans les chapitres 2 et 3, et développer un deuxième modèle de Langevin pour décrire la relaxation des GBs.

Chapitre 4

Comparaison des résultats entre les modèles de Langevin et KMC

Sommaire

4.1	Avant la collision, régime EW de faible taux de couverture \tilde{C}	48
4.2	Avant la collision, régime de fort taux de couverture $\tilde{C} = 1$	49
4.2.1	Modèle RD pour l'attachement de particules	49
4.2.2	Pendant la collision, chute brutale de la rugosité	51
4.3	Après la collision, relaxation du joint de grains	51
4.3.1	Rugosité à l'équilibre	52
4.3.2	Modèle de Langevin de relaxation du GB vers l'équilibre	53
4.3.3	Minimum de rugosité en régime de croissance rapide $\tilde{C} = 1$	56
4.3.4	Rugosité minimale des joints de grains dans les simulations KMC	58
4.3.5	Transition entre le régime EW et l'équilibre	59
4.3.6	Influence de ϵ dans la relaxation du GB	60
4.4	Comparaison des diagrammes de phase	60
4.5	Potentielles applications avec la croissance de matériaux 2D	62
4.6	Conclusion	62

Chapitre 4

Comparaison des résultats entre les modèles de Langevin et KMC

Nous avons développé deux modèles de croissance de domaines cristallins bidimensionnels : un modèle de Langevin et un modèle sur réseau intégré par un algorithme KMC. Dans ce chapitre, nous allons comparer quantitativement les deux modèles précédents avant, pendant et après la collision. Dans le modèle de Langevin précédemment développé, les interfaces ne se touchent jamais réellement (effet Zénon), ce qui permet de continuer à décrire la dynamique après la collision.

Bien que son comportement qualitatif soit en assez bon accord avec les simulations KMC, cette description ne prend pas en compte le cutoff microscopique imposé par la taille atomique, et ne permet pas de décrire quantitativement la dynamique après la collision. Nous allons donc développer un deuxième modèle de Langevin spécifique pour décrire la relaxation des GBs et obtenir une estimation de la valeur minimale de la rugosité ainsi que du temps auquel elle est atteinte.

4.1 Avant la collision, régime EW de faible taux de couverture \tilde{C}

Dans le régime de faible \tilde{C} , la loi d'échelle d'EW est observée dans les simulations KMC. La rigidité d'une ligne 1D, définie par l'Eq. (2.7), s'écrit avec la condition SOS [8]

$$\tilde{\gamma} = \frac{k_B T a_{\parallel}}{2a_{\perp}^2} (\exp[J/4k_B T] - \exp[-J/4k_B T])^2, \quad (4.1)$$

où le pas du réseau est noté a_{\parallel} suivant la direction x des bords de domaines et a_{\perp} suivant la direction normale y . Dans cette section, nous considérons désormais $a_{\parallel} = a_{\perp} = a = \Omega^{1/2} = 1$. Avec l'Eq. (3.2), nous pouvons réécrire la rigidité comme

$$\tilde{\gamma} = \frac{k_B T}{2\Omega^{1/2}} (\varepsilon^{-1/4} - \varepsilon^{1/4})^2. \quad (4.2)$$

À partir de l'Eq. (3.2), nous pouvons réécrire le taux de détachement comme

$$Q\epsilon^n = Q \exp[-nJ/k_B T]. \quad (4.3)$$

Rappelant que le taux d'attachement est Q , nous retrouvons l'habituel modèle SOS de lien cassé (bond-breaking model) et son mapping direct avec le modèle d'Ising [8], [104] avec un lien d'énergie J et une concentration d'équilibre

$$c_{\text{eq}} = \exp[-2J/k_B T] = \epsilon^2. \quad (4.4)$$

De plus, la constante cinétique d'attachement-détachement est [104]

$$\nu = Q. \quad (4.5)$$

D'après les équations (2.61) et (4.2), nous obtenons une expression pour la rugosité dans le régime d'EW :

$$W_{\Sigma}^2 = \frac{4}{\pi^{1/2}} \frac{\varepsilon}{\varepsilon^{-1/4} - \varepsilon^{1/4}} (Qt)^{1/2}. \quad (4.6)$$

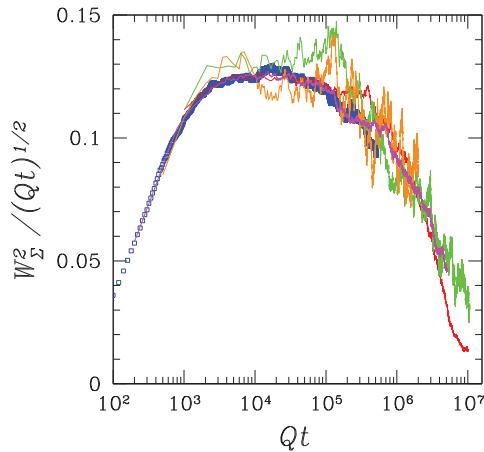


FIGURE 4.1: Évaluation du préfacteur pour la loi d'échelle en EW pour la rugosité. Dans tous les cas, $\epsilon = 0.1$ et $L = 512$. Les autres paramètres sont $(F/D, \nu/D, d_0) = (4 \times 10^{-10}, 4 \times 10^{-4}, 64)$ carrés bleus; $(4 \times 10^{-9}, 4 \times 10^{-3}, 32)$ courbe rouge; $(4 \times 10^{-10}, 4 \times 10^{-3}, 32)$ courbe verte; $(4 \times 10^{-9}, 4 \times 10^{-3}, 64)$ courbe orange; $(4 \times 10^{-10}, 4 \times 10^{-3}, 64)$ courbe rose.

Cette expression est valide dans la limite $\bar{h}_0^{(0)} Q/D \ll 1$, ce qui est vérifié dans les simulations KMC.

Sur la Figure 4.1, le rapport $W_\Sigma^2/(Qt)^{1/2}$ atteint 0.12 ± 0.02 pour une large gamme de paramètres. D'après l'équation (4.6) avec $\epsilon = 10^{-1}$, nous obtenons $W_\Sigma^2/(Qt)^{1/2} \approx 0.18$. Ici, les prédictions donnent le bon ordre de grandeur, mais ne permettent pas un accord quantitatif précis. Ces différences entre les simulations de KMC et les prédictions du modèle de Langevin pourraient être dues aux imprécisions dans l'estimation de la rigidité de ligne. Nous faisons appel à sa valeur à l'équilibre de l'équation (4.2) dans des conditions hors-équilibre. Une étude plus précise de ces déviations devrait être basée sur une modélisation microscopique de la cinétique de formation de la rugosité hors-équilibre.

4.2 Avant la collision, régime de fort taux de couverture $\tilde{C} = 1$

Lorsque le taux de couverture atteint la valeur $\tilde{C} = 1$, tous les sites initialement vacants sont occupés par des particules mobiles, il n'est donc plus possible de déposer des particules. Le flux de déposition de particules n'a alors plus d'impact sur la croissance. Par contre, la cinétique d'attachement Q joue alors un rôle prépondérant. Les particules s'accrochent alors de manière complètement aléatoire, à un taux Q sur une des colonnes du cristal. Le modèle qui suit vise à retrouver la loi d'échelle de croissance de rugosité en régime RD [17].

4.2.1 Modèle RD pour l'attachement de particules

Afin de retrouver la loi qui régit l'évolution de la rigidité dans le régime RD, nous considérons d'abord le modèle de probabilité avec un temps discréteisé de la Figure 4.2.

En régime RD, les particules sont déposées avec une probabilité p sur un site donné (une colonne donnée). Dans cette section, nous avons toujours $a_{\parallel} = a_{\perp} = \Omega^{1/2} = 1$. La probabilité qu'une colonne donnée soit de hauteur h après N tentatives de déposition est

$$P(h, N) = \binom{N}{h} p^h (1-p)^{N-h} = \frac{N!}{h!(N-h)!} p^h (1-p)^{N-h}. \quad (4.7)$$

En notant Δt le pas de temps entre deux essais, on a $t = N\Delta t$. La hauteur moyenne et la rugosité

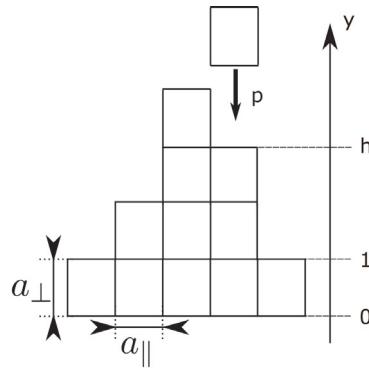


FIGURE 4.2: Modèle de déposition de particules par colonne. Nous considérons la 4^{ème} colonne de hauteur h . Pour chaque intervalle de temps Δt , une particule peut être déposée au sommet de la colonne avec une probabilité p .

sont données par

$$\langle h \rangle = \sum_{h=0}^{h=N} h P(h, N) = Np \quad (4.8)$$

$$W^2 = \langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2 = \sum_{h=0}^{h=N} h^2 P(h, N) - (Np)^2 = Np(1-p). \quad (4.9)$$

En utilisant la formule de Stirling pour $n \gg 1$

$$n! \sim (2\pi n)^{1/2} \left(\frac{n}{e}\right)^n, \quad (4.10)$$

la probabilité s'écrit

$$P(h, N) = \left(\frac{N}{2\pi h(N-h)} \right)^{1/2} \exp \left\{ \left(N \ln \frac{N}{e} - h \ln \frac{h}{ep} - (N-h) \ln \frac{N-h}{e(1-p)} \right) \right\}. \quad (4.11)$$

Nous écrivons le développement limité de $P(h, N)$ autour de sa valeur moyenne en $h = \langle h \rangle + \delta h$ avec $\delta h \ll \langle h \rangle$. Au second ordre en δh , nous avons

$$N \ln \frac{N}{e} - h \ln \frac{h}{ep} - (N-h) \ln \frac{N-h}{e(1-p)} \approx -\frac{\delta h^2}{2Np(1-p)} = -\frac{(h-Np)^2}{2Np(1-p)}. \quad (4.12)$$

Ainsi, nous pouvons écrire

$$P(h, N) = \left(\frac{1}{2\pi Np(1-p)} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{(h-Np)^2}{2Np(1-p)} \right\} \quad (4.13)$$

qui est une distribution gaussienne décrivant la diffusion à 1D. La probabilité peut se réécrire,

$$P(h, N) = P(h, t) = \left(\frac{1}{4\pi D t} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{(h-vt)^2}{4Dt} \right\} \quad (4.14)$$

Par identification, nous avons

$$v = \frac{p}{\Delta t} \quad (4.15)$$

$$D = \frac{p(1-p)}{2\Delta t}. \quad (4.16)$$

D'après l'Eq. (4.15), pour une vitesse v finie, nous avons nécessairement $p \rightarrow 0$ lorsque $\Delta t \rightarrow 0$. Ainsi

$$D \xrightarrow[\Delta t \rightarrow 0]{} \frac{v}{2}. \quad (4.17)$$

La position moyenne de l'interface est donnée par le point $\langle h \rangle = \int h P(h, t) dh$, et la rugosité de l'interface est donnée par la variance de la distribution $P(h, t)$:

$$\langle h \rangle = vt \quad (4.18)$$

$$W^2 = 2Dt, \quad (4.19)$$

en accord avec la solution du modèle discret des Eqs. (4.8) et (4.9). À partir de (4.19), nous déduisons que

$$W(t) \sim t^{1/2}, \quad (4.20)$$

avec un exposant $\beta = 1/2$ caractéristique du régime RD.

4.2.2 Pendant la collision, chute brutale de la rugosité

Dans la suite, nous reprenons explicitement les expressions en fonction de a_{\parallel} et a_{\perp} . Nous supposons que le régime de croissance avant collision correspond à un régime RD, avec un taux d'attachement des particules sur une colonne de l'interface

$$Q = \frac{p}{\Delta t}. \quad (4.21)$$

La vitesse de déplacement des deux interfaces est égale à $v = a_{\perp}Q$ et dans la limite $\Delta t \rightarrow 0$ la constante de diffusion est $D = a_{\perp}^2 Q / 2$. Pour une distance initiale d_0 entre les interfaces, l'Eq. (4.18) suggère un temps de collision moyen

$$t_{\text{col}} = d_0 / (a_{\perp}Q). \quad (4.22)$$

La Figure 4.3 montre le temps de collision adimensionné à l'échelle de l'attachement Q divisé par l'écart initial adimensionné entre les domaines $2d_0/a_{\perp}$, en fonction du rapport $\epsilon F/D$. Les données sont obtenues pour différentes valeurs du taux de détachement $0.01 \leq \epsilon \leq 0.1$ et pour différentes longueurs d'interfaces L . Ce graphique montre que ($l = 2d_0$)

$$t_{\text{col}} \sim 0.5 \frac{l/a_{\perp}}{Q} \sim \frac{d_0/a_{\perp}}{Q}, \quad (4.23)$$

indépendamment des autres paramètres du modèle, ce qui est bien prévu par l'Eq. (4.22).

D'après l'Eq. (4.16), $D \rightarrow p/2\Delta t = Q/2$. En utilisant cette relation, l'Eq. (4.19) donne la rugosité juste avant la collision

$$W_{bc}^2 = a_{\perp}^2 Q t_0 = a_{\perp} d_0. \quad (4.24)$$

Précédemment discuté en Ref. [69], la collision réduit le carré de la rugosité d'un facteur 2, ce qui entraîne une rugosité immédiatement après collision égale à

$$W_{1ac}^2 = W_{bc}^2 / 2 = a_{\perp} d_0 / 2. \quad (4.25)$$

4.3 Après la collision, relaxation du joint de grains

L'objectif de cette section est d'établir un modèle de Langevin pour la relaxation du GB vers l'équilibre. Puisque la couche est complètement remplie, les deux interfaces sont en contact direct. Les seuls déplacements possibles de l'interface sont alors dus au détachement d'une particule depuis un bord pour se réattacher sur le bord opposé. Nous obtenons une dynamique de relaxation du GB depuis son maximum de rugosité puis une croissance de type EW. De ce modèle, nous extrayons les grandeurs $W_{\min}^{(\text{Lang})}$ et $t_{\min}^{(\text{Lang})}$ qui représentent la rugosité minimale du GB, et le temps auquel cette rugosité est atteinte. Nous les comparons ensuite avec les résultats des simulations KMC.

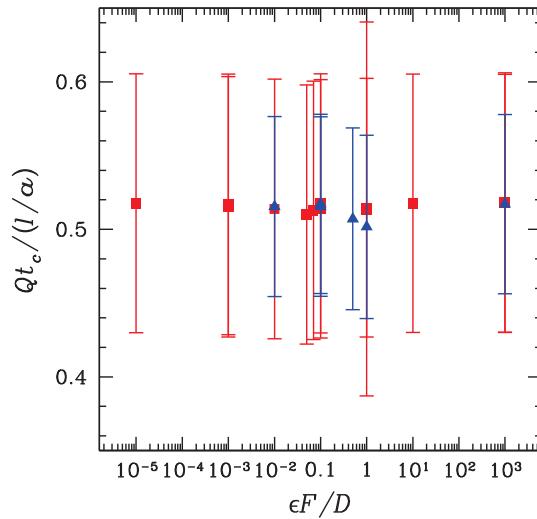


FIGURE 4.3: Résultat des simulations KMC. Temps de collision adimensionné à l'échelle de l'attachement des particules en fonction du rapport flux-diffusion F/D . Les différentes largeurs $l = 2d_0$ sont différencierées par couleurs.

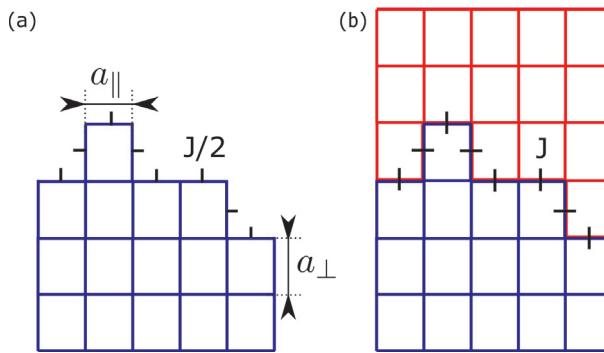


FIGURE 4.4: Énergie d'une interface. (a) L'énergie de l'interface simple est la somme des énergies de liens cassés pour chaque particule $J/2$. (b) Dû à la présence des deux cristaux, l'énergie de l'interface double est la même qu'en (a) en considérant la substitution $J/2 \rightarrow J$.

4.3.1 Rugosité à l'équilibre

La rugosité à l'équilibre d'une ligne est donnée par la formule (2.48) où Γ est proportionnel à la rigidité $\tilde{\gamma}$ de ligne d'une interface 1D. Chaque bord de domaine a une énergie proportionnelle au nombre de liens atomiques cassés sur toute sa longueur (voir Figure 4.4(a)). Lorsque les deux bords de domaines se sont rejoints, la ligne qui les sépare a une énergie donnée par le nombre de liens cassés sur chaque bord.

Ainsi, s'il n'y pas de site vacant ou de particule mobile entre les deux bords, l'énergie de la double ligne est deux fois supérieure à l'énergie d'une seule ligne pour une configuration donnée (voir Figure 4.4(b)). Cependant, l'entropie de la ligne est la même, car le nombre de configurations possibles de la ligne n'est pas changé. Par conséquent, il est possible d'obtenir l'énergie libre du GB à partir de la formule connue pour l'énergie libre d'une ligne en multipliant simplement le coût énergétique de chaque longueur atomique élémentaire a_{\parallel} par 2.

Puisque deux liens atomiques cassés sont formés par la rupture d'un lien d'énergie J , le coût d'un lien cassé est $J/2$. Nous devons ainsi compter une énergie $2 \times J/2 = J$ pour chaque élément de longueur atomique a_{\parallel} . Finalement, l'énergie libre du joint de grains s'obtient simplement par la substitution $J/2 \rightarrow J$. C'est aussi le cas pour la rigidité qui en découle par l'Eq. (2.7).

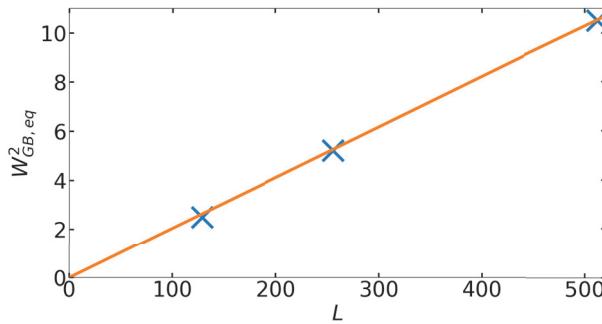


FIGURE 4.5: Rugosité du joint de grains en fonction de sa longueur. En bleu, valeurs tirées des simulations KMC pour $L=128, 256$ et 512 . En orange, valeurs théoriques de l’Eq. (4.27).

La rigidité du GB $\tilde{\gamma}_{\text{GB}}$ est alors obtenue à partir de l’Eq. (4.2) en effectuant la substitution $J \rightarrow 2J$ pour tenir compte des liens cassés de chaque côté du GB (Figure 4.4) :

$$\tilde{\gamma}_{\text{GB}} = \frac{k_B T a_{\parallel}}{2a_{\perp}^2} (\varepsilon^{-1/2} - \varepsilon^{1/2})^2. \quad (4.26)$$

En utilisant l’Eq. (2.48), la rugosité du GB à l’équilibre s’écrit ainsi :

$$\langle W^2 \rangle_{\text{GB,eq}} = \frac{\Omega L}{12\Gamma_{\text{GB}}}, \quad (4.27)$$

avec

$$\Gamma_{\text{GB}} = \frac{\Omega \tilde{\gamma}_{\text{GB}}}{k_B T} = \frac{a_{\parallel}^2 (1-\epsilon)^2}{2a_{\perp} \epsilon}. \quad (4.28)$$

La Figure 4.5 recense les valeurs de rugosité d’équilibre du GB obtenues à temps long à partir des simulations KMC pour différentes valeurs de longueurs d’interfaces L , pour $\epsilon = 0.1$, c’est-à-dire pour $\Gamma_{\text{GB}} = 4.05$. Les résultats des simulations KMC sont représentés par les croix bleues, et la loi donnée par l’Eq. (4.27) est tracée en orange. Nous obtenons un bon accord quantitatif de l’Eq. (4.27) avec les simulations KMC. Pour $L = 512$, nous obtenons une valeur numérique $W_{\text{GB,eq}}^2 = 10.53$, ce qui correspond à une rugosité de $W_{\text{GB,eq}} = 3.25$. Cela est compatible avec les valeurs d’équilibre des Figures 3.4 et B.3. Pour $L = 256$, la valeur $W_{\text{GB,eq}} = 2.30$ est compatible avec le résultat de la Figure B.2. Ces résultats confirment que l’approximation que nous avons faite en négligeant les particules détachées intercalées dans le GB entre les deux matériaux 2D pour calculer la tension de ligne est quantitativement satisfaisante dans les régimes étudiés.

4.3.2 Modèle de Langevin de relaxation du GB vers l’équilibre

Dans cette section, nous écrivons un modèle de Langevin pour la dynamique des interfaces après collision. La dynamique est décrite par les taux

$$R_+(n) = \frac{Q}{2} \epsilon^{4-n} \quad (4.29)$$

$$R_-(n) = \frac{Q}{2} \epsilon^n \quad (4.30)$$

où n est le nombre initial de liens entre l’atome et le cristal du bas. $R_+(n)$ est la fréquence de passage des atomes du cristal du haut vers les atomes du cristal du bas, et $R_-(n)$ est le taux du processus inverse. Par exemple pour le cas de $R_-(n)$, les particules du cristal du bas se détachent avec une fréquence $Q\epsilon^n$ et forment une particule mobile entre les deux interfaces. Cette particule se ré-attache avec une probabilité $1/2$ sur le cristal du bas ou sur celui du haut, d’où l’Eq. (4.30).

Dans la limite où $\epsilon \ll 1$, les taux R_{\pm} sont petits devant Q . Par conséquent, le temps de ré-attachement $\sim 1/Q$ est beaucoup plus petit que les autres temps impliqués dans la dynamique

du GB. C'est pour cette raison que nous ne considérons pas de façon explicite les configurations avec une particule détachée entre les deux grains.

Sachant que les marches atomiques sont des systèmes 1D avec des interactions à courte portée, elles se trouvent toujours dans un état de phase à haute température, c'est-à-dire qu'elles sont toujours rugueuses, elles ne peuvent pas transiter vers un état à basse température présentant des facettes [8]. Ainsi, leur concentration de kinks est finie. À basse température (ce qui correspond à $\epsilon \ll 1$), leur concentration est faible et donnée par le poids de Boltzmann d'excitations d'énergie E_k indépendantes entre elles. Cela aboutit à $p_k = 2 \exp[-E_k/k_B T]$, où $E_k = J$ est l'énergie d'un kink, et le facteur 2 vient de l'existence de deux types de kinks (kinks montants et descendants suivant la direction $+x$).

En utilisant un modèle avec des kinks de hauteur arbitraire (non restreintes à ± 1), mais en imposant la contrainte SOS qui empêche la possibilité d'avoir des surplombs comme dans les modélisations de KMC, la densité de kinks à l'équilibre s'écrit [8]¹

$$p_k = \langle |n| \rangle = \frac{2e^{-J/k_B T}}{1 - e^{-2J/k_B T}} = \frac{2\epsilon}{1 - \epsilon^2}. \quad (4.31)$$

De plus, la fréquence de saut d'un kink vers la gauche ou vers la droite est identique, et on définit $R(2) = R_+(2) = R_-(2)$. Ainsi, la constante de diffusion d'un kink est donné par

$$D_k = a_{\parallel}^2 R(2) = a_{\parallel}^2 \frac{Q}{2} \epsilon^2, \quad (4.32)$$

où nous désignons explicitement le paramètre de réseau le long de x par a_{\parallel} . À partir de la relation d'Einstein qui relie la mobilité au coefficient de diffusion, la mobilité d'un kink est

$$M_k = \frac{D_k}{k_B T} = \frac{a_{\parallel}^2 R(2)}{k_B T}. \quad (4.33)$$

Ainsi la vitesse d'un kink est

$$v_k = -\frac{M_k \mu_k}{a_{\parallel}}, \quad (4.34)$$

où μ_k est le potentiel chimique d'un kink.

Nous voulons désormais faire un lien avec les observables macroscopiques. La position macroscopique de l'interface est $h_{GB}(x, t)$. La vitesse macroscopique de l'interface est reliée aux quantités microscopiques v_k et p_k par [111], [112]

$$\partial_t h_{GB} = a_{\perp} \frac{\langle v_k \rangle_m}{a_{\parallel}} p_k, \quad (4.35)$$

où h_{GB} est la position du GB, a_{\perp} est la distance atomique le long de y et la notation $\langle \cdot \rangle_m$ représente une moyenne mésoscopique pour les kinks au voisinage de la coordonnée macroscopique y .

Nous avons défini la vitesse moyenne d'avancée d'un kink $\langle v_k \rangle_m$. Il convient de noter que l'Eq.(4.35) a été dérivée dans Refs. [111], [112] pour les modèles de croissance sous l'hypothèse que tous les kinks ont la même vitesse, mais sa signification n'est pas évidente à l'équilibre, où le mouvement des kinks est diffusif. Cependant, dans la théorie d'Einstein en régime proche de l'équilibre, c'est le lien habituel entre la mobilité d'un système en mouvement macroscopique sous l'effet d'une force extérieure et sa diffusion à l'équilibre. Comme M_k ne varie pas d'un kink à l'autre, nous avons

$$\langle v_k \rangle_m = -\frac{M_k \langle \mu_k \rangle_m}{a_{\parallel}}, \quad (4.36)$$

¹Nous utilisons la relation $\langle |n| \rangle = \partial_{J_x} \beta_0$ de l'Eq.10.33 de Saito [8], et ensuite $J_x \rightarrow J$.

et comme le potentiel chimique représente l'énergie libre gagnée par l'ajout d'une particule, nous nous attendons à ce que le potentiel chimique microscopique d'un kink soit égal au potentiel chimique macroscopique

$$\langle \mu_k \rangle_m = \mu. \quad (4.37)$$

Le potentiel chimique macroscopique s'écrit

$$\mu = \frac{(\delta \mathcal{F} / \delta h)}{(\delta \mathcal{N} / \delta h)} = \Omega \tilde{\gamma}_{\text{GB}} \kappa \approx -\Omega \tilde{\gamma}_{\text{GB}} \partial_{xx} h_{\text{GB}} \quad (4.38)$$

où \mathcal{F} et \mathcal{N} sont respectivement l'énergie libre de l'interface et le nombre d'atomes du cristal inférieur. De plus, l'aire atomique Ω obéit à la relation $\Omega = a_{\parallel} a_{\perp}$. La rigidité du GB $\tilde{\gamma}_{\text{GB}}$ est définie par l'Eq.(4.26).

Finalement, nous obtenons

$$\partial_t h_{\text{GB}} = -\frac{a_{\perp}}{a_{\parallel}} \frac{M_k \mu}{p_k} = \frac{R(2)p_k}{k_B T} a_{\perp} \Omega \tilde{\gamma}_{\text{GB}} \partial_{xx} h_{\text{GB}}. \quad (4.39)$$

En ajoutant une force de Langevin η_{GB} de moyenne nulle $\langle \eta_{\text{GB}} \rangle = 0$, nous obtenons un modèle d'EW

$$\partial_t h_{\text{GB}} = R(2)p_k a_{\perp} \Gamma_{\text{GB}} \partial_{xx} h_{\text{GB}} + \eta_{\text{GB}}. \quad (4.40)$$

Une deuxième dérivation à partir d'un modèle de réaction-diffusion réalisée en Annexe C.1 donne un résultat très similaire.

Nous faisons alors appel au théorème de fluctuation-dissipation pour déterminer l'amplitude de la force de Langevin à l'équilibre $\eta_{\text{GB}}(x, t)$. Pour cela, nous écrivons d'abord l'Eq. (4.40) dans l'espace de Fourier ($x \rightarrow q$).

$$\partial_t h_{q,\text{GB}} = -R(2)p_k a_{\perp} \Gamma_{\text{GB}} q^2 h_{q,\text{GB}} + \eta_{q,\text{GB}} \quad (4.41)$$

La résolution de l'Eq. (4.41) donne

$$h_{q,\text{GB}}(t) = h_{q,\text{GB}}(0) e^{-bn^2 t/2} + \int_0^t dt' \eta_{q,\text{GB}}(t') e^{bn^2(t'-t)/2} \quad (4.42)$$

avec

$$b = 2R(2)p_k a_{\perp} \Gamma_{\text{GB}} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2, \quad (4.43)$$

et

$$q = \frac{2\pi n}{L}. \quad (4.44)$$

Notez que dans les calculs qui suivent et uniquement dans cette section, le temps $t = 0$ correspond au temps juste après la collision.

Nous définissons l'intensité du bruit d'équilibre $B_{\eta,q,\text{GB}}$ par

$$\langle \eta_{q,\text{GB}}(t) \eta_{q',\text{GB}}(t') \rangle = B_{\eta,q,\text{GB}} \delta_{n+n'} \delta(t-t') L. \quad (4.45)$$

La rugosité du GB s'écrit alors

$$W_{\text{GB}}^2 = \frac{1}{L^2} \sum_{n \neq 0} \langle h_{q,\text{GB}} h_{-q,\text{GB}} \rangle \quad (4.46)$$

$$= \frac{2}{L^2} \sum_{n>0} \langle |h_q(0)|^2 \rangle e^{-bn^2 t} + \frac{2}{L^2} \sum_{n>0} \int_0^t dt' B_{\eta,q,\text{GB}} e^{bn^2(t'-t)} L \quad (4.47)$$

$$= \frac{2}{L^2} \sum_{n>0} \langle |h_q(0)|^2 \rangle e^{-bn^2 t} + \frac{2B_{\eta,q,\text{GB}}}{L} \sum_{n>0} \frac{1}{bn^2} \left(1 - e^{-bn^2 t} \right). \quad (4.48)$$

Pour déterminer la valeur de $B_{\eta,q,\text{GB}}$, nous calculons d'abord la rugosité à l'équilibre (c'est-à-dire aux temps longs $bn^2t \gg 1$, lorsque les termes exponentiels s'annulent). Ainsi, nous pouvons écrire

$$W_{\text{GB},\text{eq}}^2 = \frac{2B_{\eta,q,\text{GB}}}{L} \sum_{n>0} \frac{1}{bn^2} = \frac{2LB_{\eta,q,\text{GB}}}{2R(2)p_k a_\perp \Gamma_{\text{GB}} (2\pi)^2} \sum_{n>0} \frac{1}{n^2} = \frac{LB_{\eta,q,\text{GB}}}{24R(2)p_k a_\perp \Gamma_{\text{GB}}}. \quad (4.49)$$

Nous utilisons alors le critère que la rugosité d'équilibre du GB de l'Eq. (4.49) coïncide avec celle de l'expression (4.27). Ainsi,

$$B_{\eta,q,\text{GB}} = 2\Omega R(2)p_k a_\perp. \quad (4.50)$$

Finalement,

$$W_{\text{GB}}^2 = \frac{2}{L^2} \sum_{n>0} \langle |h_q(0)|^2 \rangle e^{-bn^2t} + \frac{\Omega L}{2\pi^2 \Gamma_{\text{GB}}} \sum_{n>0} \frac{1}{n^2} (1 - e^{-bn^2t}). \quad (4.51)$$

Aux temps longs, nous retombons sur la valeur attendue de la rugosité d'équilibre (4.27). Aux temps courts, c'est-à-dire dans la limite opposée $bn^2t \ll 1$, la somme peut être approximée par une intégrale

$$\begin{aligned} \frac{\Omega L}{2\pi^2 \Gamma_{\text{GB}}} \sum_{n>0} \frac{1}{n^2} (1 - e^{-bn^2t}) &\approx \frac{\Omega L}{2\pi^2 \Gamma_{\text{GB}}} \int_0^\infty dn \frac{1}{n^2} (1 - e^{-bn^2t}) \\ &\approx \frac{\Omega L}{2\pi^2 \Gamma_{\text{GB}}} (bt)^{1/2} \int_0^\infty dx \frac{1}{x^2} (1 - e^{-x^2}) \\ &= \frac{\Omega L}{2\pi^2 \Gamma_{\text{GB}}} (bt)^{1/2} \pi^{1/2}. \end{aligned} \quad (4.52)$$

où $x = bn^2t$. Nous pouvons ainsi réécrire l'Eq. (4.51) comme

$$W_{\text{GB}}^2 = \frac{2}{L^2} \sum_{n>0} \langle |h_q(0)|^2 \rangle e^{-bn^2t} + \frac{L\Omega}{2\pi \Gamma_{\text{GB}}} \left(\frac{bt}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (4.53)$$

avec b défini par l'Eq. (4.43).

Le second terme de l'Eq. (4.53) est en accord avec Ref. [9] Eqs. (2.63,2.65) en substituant $(\nu_+ + \nu_-)\Omega c_{eq}^0 \rightarrow R(2)p_k a_\perp$. En remplaçant les expressions de p_k et $\tilde{\gamma}_{\text{GB}}$ par leur fonction de ϵ (4.31) et (4.26), nous obtenons

$$W_{\text{GB}}^2 = \frac{2}{L^2} \sum_{n>0} \langle |h_q(0)|^2 \rangle e^{-bn^2t} + \Omega \left(\frac{4\epsilon^4 a_\perp^2}{\pi(1+\epsilon)(1-\epsilon)^3 a_\parallel^2} Qt \right)^{1/2}. \quad (4.54)$$

En omettant la relaxation initiale, nous retrouvons une relaxation du GB de type EW :

$$W_{\text{GB}} \sim (Qt)^{1/4}. \quad (4.55)$$

À ce stade, pour déterminer complètement l'évolution de la rugosité du joint de grains après la collision, il reste à déterminer le spectre statique de la condition initiale $\langle |h_q(0)|^2 \rangle$ résultant de la rugosité juste après la collision. Cette condition initiale peut être déterminée dans certains régimes.

4.3.3 Minimum de rugosité en régime de croissance rapide $\tilde{C} = 1$

Dans la limite de croissance rapide avec un $\tilde{C} = 1$, nous supposons que le régime de croissance avant collision correspond à un régime RD. La rugosité après collision est donnée par l'Eq. (4.25). Dans le régime RD, la rugosité est totalement décorrélée. Nous pouvons donc écrire

$$\langle h_{ac}(x)h_{ac}(x') \rangle = W_{1ac}^2 a_\parallel \delta(x - x'), \quad (4.56)$$

ce qui se traduit dans l'espace de Fourier par

$$\langle h_{ac,q} h_{ac,q'} \rangle = a_{\parallel} W_{1ac}^2 2\pi\delta(q - q') = a_{\parallel} W_{1ac}^2 L\delta_{n+n'}, \quad (4.57)$$

où q défini à l'Eq. (4.44) est en principe une variable discrète, mais nous écrivons un delta de Dirac par analogie avec la limite continue où L est grand. En conséquence, $\langle |h_q(0)|^2 \rangle = a_{\parallel} W_{1ac}^2 L = \Omega d_0 L / 2$ dans l'Eq.(4.53), ce qui conduit à

$$\begin{aligned} W_{\text{GB}}^2 &= \frac{2a_{\parallel} W_{1ac}^2}{L} \sum_{n>0} e^{-bn^2 t} + \frac{L\Omega}{2\pi\Gamma_{\text{GB}}} \left(\frac{bt}{\pi}\right)^{1/2} \\ &= \frac{2a_{\parallel} W_{1ac}^2}{L} \Theta_3(e^{-bt}) + \frac{L\Omega}{2\pi\Gamma_{\text{GB}}} \left(\frac{bt}{\pi}\right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (4.58)$$

où Θ_3 est la fonction thêta de Jacobi.

Pour $t \gg 1/b$, nous avons $e^{-bt} \ll 1$ et $\Theta_3(e^{-bt}) \approx e^{-bt}$, et

$$W_{\text{GB}}^2 = \frac{2a_{\parallel} W_{1ac}^2}{L} e^{-bt} + \frac{L\Omega}{2\pi\Gamma_{\text{GB}}} \left(\frac{bt}{\pi}\right)^{1/2}, \quad (4.59)$$

c'est-à-dire la somme dominée par le mode de plus lente relaxation $n = 1$. Cette expression ne mène pas nécessairement à un minimum. La condition d'existence d'un minimum de la fonction $e^{-x} + \alpha x^{1/2}$ est que $\alpha < 2^{1/2}e^{-1/2}$. En notant $x = bt$, nous obtenons la condition pour l'existence d'un minimum

$$\frac{L^2\Omega}{4\pi^{3/2}W_{1ac}^2\Gamma_{\text{GB}}a_{\parallel}} < 2^{1/2}e^{-1/2} \quad (4.60)$$

$$L < L_{\max} = \left(2^{1/2}e^{-1/2}\pi^{3/2}\frac{d_0a_{\parallel}^2}{a_{\perp}}\frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon}\right)^{1/2}. \quad (4.61)$$

Dans le régime opposé où $bt \ll 1$, lorsque le temps est assez long pour que les modes de courte longueur d'onde puissent relaxer (de sorte que la somme sur n puisse être prise jusqu'à l'infini avec une contribution des modes non-physiques à grand n correspondant à des longueurs d'ondes plus petites que la taille atomique qui est négligeable), nous pouvons prendre la limite continue en n

$$\sum_{n>0} e^{-bn^2 t} \approx \int_0^{\infty} dn e^{-bn^2 t} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{bt}\right)^{1/2}, \quad (4.62)$$

à une constante additive près, liée à la précision de la limite continue au voisinage de $n = 0$. Cela aboutit à

$$\begin{aligned} W_{\text{GB}}^2 &= \frac{a_{\parallel} W_{ac}^2}{L} \left(\frac{\pi}{bt}\right)^{1/2} + \frac{L\Omega}{2\pi\Gamma_{\text{GB}}} \left(\frac{bt}{\pi}\right)^{1/2} \\ &= \frac{a_{\parallel} W_{ac}^2}{\tau^{1/2}} + \frac{\Omega\tau^{1/2}}{2\pi\Gamma_{\text{GB}}} \end{aligned} \quad (4.63)$$

où $\tau = L^2bt/\pi$.

Un minimum est obtenu pour $\tau_M = 2\pi\Gamma_{\text{GB}}W_{1ac}^2a_{\parallel}/\Omega$, ce qui aboutit à

$$t_M = \frac{W_{1ac}^2}{4R(2)p_k a_{\perp}^2} = \frac{d_0}{8R(2)p_k a_{\perp}}. \quad (4.64)$$

Notons que t_M ne dépend pas de la rigidité $\tilde{\gamma}_{\text{GB}}$.

Ce minimum est atteint pour $bt_M = 2\pi^2 a_{\parallel} \Gamma_{GB} W_{1ac}^2 / (L^2 \Omega) = \pi^2 \Gamma_{GB} d_0 / L^2 \ll 1$ pour des grandes valeurs de L , ce qui est cohérent avec l'hypothèse initiale $bt \ll 1$, et qui aboutit à la condition

$$L > L_{\min} = \pi(\Gamma_{GB} d_0)^{1/2} = \pi \left(\frac{a_{\parallel}^2}{2a_{\perp}} \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon} d_0 \right)^{1/2}. \quad (4.65)$$

Les expressions très similaires de L_{\max} de l'Eq.(4.61) et L_{\min} de l'Eq.(4.65) ne diffèrent que par leurs préfacteurs qui sont très proches numériquement : $\pi \approx 3.14$ et $(8\pi^3/e)^{1/4} \approx 3.09$.

La valeur de la rugosité au minimum est

$$W_{\min}^{(\text{Lang})^2} = \frac{2W_{1ac}(a_{\parallel}\Omega)^{1/2}}{(2\pi\Gamma_{GB})^{1/2}} = \Omega \left(\frac{d_0}{\pi\Gamma_{GB}} \right)^{1/2}, \quad (4.66)$$

$$W_{\min}^{(\text{Lang})} = \left[\frac{1}{\pi(1-\epsilon)^2} \right]^{1/4} (2d_0\epsilon a_{\perp}^3)^{1/4}. \quad (4.67)$$

Un résultat remarquable est que $W_{\min}^{(\text{Lang})}$ ne dépend pas du coefficient cinétique $R(2)$. La dépendance de W_{\min} en d_0 peut être expliquée par des simples arguments d'échelle [109], [110].

Finalement, le temps total $t_{\min}^{(\text{Lang})}$ auquel le minimum de rugosité est atteint est

$$\begin{aligned} t_{\min}^{(\text{Lang})} &= t_0 + t_M = \frac{d_0}{a_{\perp} Q} \left(1 + \frac{1}{4\epsilon^2 p_k} \right) \\ Qt_{\min}^{(\text{Lang})} &= \frac{2d_0}{2a_{\perp}} \left[1 + \frac{(1-\epsilon^2)}{8\epsilon^3} \right]. \end{aligned} \quad (4.68)$$

De même que la rugosité minimum ne dépend pas des paramètres physiques décrivant la cinétique de l'interface dans l'Eq. (4.67), nous remarquons que le temps du minimum ne dépend pas de la rigidité de ligne. Par ailleurs, le second terme est dominant à basse température, i.e. $t_{\min}^{(\text{Lang})} \gg t_0$ pour $\epsilon \ll 1$.

Pour $\epsilon \ll 1$, la rugosité, le temps du minimum de rugosité et la valeur seuil de longueur pour la validité de l'Eq.(4.65) suivent une loi d'échelle en d_0 et ϵ :

$$W_{\min}^{(\text{Lang})} \approx 0.75 \times (2d_0\epsilon a_{\perp}^3)^{1/4} \quad (4.69)$$

$$Qt_{\min}^{(\text{Lang})} \approx 0.063 \times \frac{2d_0}{a_{\perp}\epsilon^3} \quad (4.70)$$

$$L_{\min} \approx 2.2 \times \left(\frac{a_{\parallel}^2 d_0}{a_{\perp} \epsilon} \right)^{1/2}. \quad (4.71)$$

Ces valeurs sont comparées aux valeurs numériques des simulations KMC dans la section suivante 4.3.4.

4.3.4 Rugosité minimale des joints de grains dans les simulations KMC

Dans les simulations de croissance avec les flux de précurseurs les plus élevés ($F/Q \gtrsim 10$), nous mesurons la valeur minimale de rugosité obtenue durant la relaxation du GB W_{\min} , et le temps auquel ce minimum est atteint t_{\min} , puis nous les comparons avec les formules (4.69) et (4.70) estimées à l'aide du modèle de Langevin.

La rugosité minimale W_{\min} ne dépend pas des autres paramètres F , Q , D , et L . Elle est uniquement affectée par le taux de détachement ϵ et la largeur initiale $l = 2d_0$. La Fig. 4.6(a) représente W_{\min}/a en fonction de la variable d'échelle $\epsilon(2d_0)/a$, c'est-à-dire en fonction du produit adimensionné des paramètres précédemment cités. Le temps auquel le minimum de rugosité est atteint augmente rapidement lorsque ϵ diminue et les simulations deviennent plus lentes lorsque d_0 augmente. Nous considérons ainsi des intervalles restreints pour ces variables ($0.05 \leq \epsilon \leq 0.1$

et $16 \leq 2d_0 \leq 64$) pour obtenir des estimations précises de W_{min} . L'ajustement linéaire de la Fig. 4.6(a) donne une relation

$$W_{min} \approx 0.87(2d_0\epsilon a^3)^{0.25}. \quad (4.72)$$

Cette relation est à comparer avec l'expression (4.69) déterminée à l'aide du modèle de Langevin de relaxation des joints de grains.

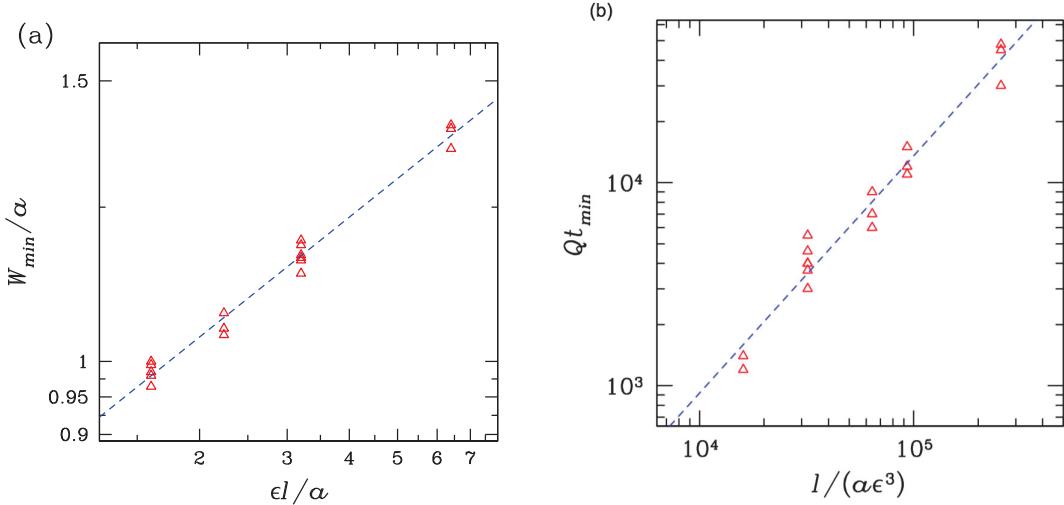


FIGURE 4.6: $l = 2d_0$. (a) Rugosité minimale dans le régime de fort taux de couverture \tilde{C} comme une fonction de $\epsilon 2d_0/a$. La ligne pointillée est une régression linéaire obtenue par la méthode des moindres carrés avec une pente de 0.25. (b) Temps adimensionné auquel le minimum de rugosité est atteint comme une fonction de $2d_0/(ae^3)$. La ligne pointillée est une régression linéaire obtenue par la méthode des moindres carrés avec une pente de 0.16.

L'approximation (4.69) donne un préfacteur 0.75, ce qui est proche de celui obtenu par estimation numérique 0.87 dans l'Eq. (4.72).

L'approche de Langevin prédit également avec l'Eq. (4.68) que le minimum de rugosité est atteint en un temps adimensionné, où le premier terme compte pour la croissance non corrélée des bords de domaines indépendants, et le second terme compte pour la rugosification du GB (ou lissage) après collision. Pour $\epsilon \ll 1$, le premier terme est négligeable par rapport au second, ce qui donne l'Eq. (4.70). Nous nous attendons à ce que ce soit une approximation raisonnable même pour $\epsilon = 0.1$, valeur qui était choisie dans la plupart des simulations. Guidé par ce résultat analytique, la Fig. 4.6(b) représente Qt_{min} en fonction de $2d_0/(ae^3)$. Un ajustement avec une régression linéaire semble raisonnable. La pente de cette droite est 0.16, ce qui est plus grand que la pente théorique 0.063.

De plus, la longueur d'interface utilisée $L = 512$ dépasse largement la valeur minimale nécessaire pour obtenir un minimum de rugosité donné par l'Eq. (4.65) : avec $d_0 = 32$, $L_{min} = 35.76$.

Comme nous avons vu que W_{min} ne dépend pas de la cinétique et est prédit quantitativement alors que t_{min} dépend de la cinétique et n'est pas prédit quantitativement, nous pouvons conclure que c'est la description de la cinétique qui n'est pas quantitative dans notre modèle de Langevin. Plus précisément, puisque $t_{min} \approx t_M$ donné par l'Eq. (4.64) pour $\epsilon \ll 1$ est sous-estimé d'un facteur entre 2 et 3, on en déduit que la mobilité de la marche, proportionnelle au facteur $R(2)p_k$ est surestimée par ce même facteur.

4.3.5 Transition entre le régime EW et l'équilibre

Ici, nous voulons évaluer le temps de transition entre la croissance en régime EW de la rugosité du GB, et l'équilibre qui a lieu aux temps longs. À partir de l'Eq. (4.53), la croissance de la

rugosité du GB dans le régime EW se lit

$$W_{GB,EW}^2 = \Omega \left(\frac{2R(2)p_k a_\perp t_{eq}}{\pi \Gamma_{GB}} \right)^{1/2} \frac{\Omega L}{12\Gamma_{GB}} \quad (4.73)$$

À partir de la condition $W_{GB,EW}^2 = W_{eq}^2$ à $t = t_{eq}$, nous obtenons une estimation du temps nécessaire pour atteindre le régime d'équilibre

$$Qt_{eq} = \frac{\pi}{144} \left(\frac{L}{a} \right)^2 \frac{1}{\epsilon^2} \left(\frac{1+\epsilon}{1-\epsilon} \right). \quad (4.74)$$

Une définition alternative du temps de transition peut être donnée en considérant que le mode le plus lent $n = 1$ dans l'Eq.(4.53) s'atténue suffisamment, aboutissant à $bt_{eq}^* = 1$. Ces conditions peuvent être réécrites en $t_{eq}^* = (36/\pi^3)t_{eq} \approx 1.16t_{eq}$. Cette autre définition du temps de transition est très similaire à celle définie par l'Eq.(4.74).

4.3.6 Influence de ϵ dans la relaxation du GB

Le modèle microscopique développé en section 4.3.2 nous permet de comprendre plus intuitivement l'importance du paramètre ϵ sur la dynamique de relaxation du GB.

L'effet stabilisant pour l'instabilité de Mullins et Sekerka est proportionnel à $c_{eq}\Gamma$. Or, d'après l'Eq. (4.4), $c_{eq} \sim \epsilon^2$ et d'après l'Eq. (4.2), $\Gamma \sim \epsilon^{-1/2}$ quand ϵ est petit. Ainsi, $c_{eq}\Gamma \sim \epsilon^{3/2}$, donc l'effet stabilisant diminue pour une diminution de ϵ et l'instabilité est plus forte bien que la rigidité de ligne augmente. Le régime limité par la diffusion est ainsi poussé à des plus faibles valeurs de flux. Pour cette raison, un scaling de type EW n'est clairement observé sur la Figure 3.5(c) que pour des valeurs $F/D < 10^{-7}$, contrairement au cas où $\epsilon = 0.1$ sur la Fig. 3.4(a) avec la valeur $F/D = 10^{-6}$.

Pour les valeurs de F intermédiaires et élevées, les plus faibles ϵ aboutissent à une rugosité qui décroît plus lentement après la formation du GB. En dépit de ces différences, le régime de fort \tilde{C} atteint pour les plus grandes valeurs de flux ($F/D = 10$) produit toujours la plus faible rugosité du GB pendant la relaxation.

Pour $F/D = 10$ sur la Fig. 3.5(c), une caractéristique non triviale émerge : une deuxième rupture de pente (ou coude) apparaît pendant la diminution de la rugosité du GB. La première décroissance de la rugosité au moment de la collision juste après le maximum de rugosité est un effet stochastique caractéristique de la collision d'interfaces [69]. Lors de la seconde, la rugosité décroît par élimination des pics les plus fins du GB (rugosité à courte longueur d'onde spatiale). Cela requiert le détachement de particules avec un seul plus proche voisin, ayant un taux de détachement égal à $Q\epsilon$. La troisième relaxation du GB dépend alors du taux de détachement des kinks avec deux voisins qui est égal à $Q\epsilon^2$ rappelé par les Eqs. (4.29) et (4.30)). Ce taux est plus petit que le taux d'élimination des pics par le facteur ϵ , ce qui explique un second coude pour la rugosité.

Cette double rupture de pente n'apparaît que pour les plus petites valeurs de ϵ car les échelles de temps des différents processus sont bien séparées : celle associée à la croissance (donnée par Q) est plus courte que celle associée au processus de détachement d'une particule ayant un seul voisin (donnée par $Q\epsilon$) qui est également plus courte que celle associée au détachement d'un kink (donnée par $Q\epsilon^2$).

Ces caractéristiques deviennent plus prononcées pour des plus petites valeurs de ϵ , comme montré dans le paragraphe B.5.

4.4 Comparaison des diagrammes de phase

Sur tous les graphiques d'évolution temporelle de rugosité, les lignes pointillées permettent de guider le lecteur pour les lois d'échelle avec les exposants indiqués. Si l'exposant dépasse la valeur 2 avant le maximum pendant un intervalle de temps assez grand, le système est considéré

comme instable. En effet, les amplitudes peuvent grandir plus rapidement que linéairement en présence d'instabilité de Mullins-Sekerka. À l'inverse, lorsque l'exposant est proche de 1/2, nous retrouvons une croissance proche de l'équilibre d'EW, ce qui est discuté en section 2.2.4.

Sur la Fig. 2.7, le critère simple de la valeur de l'exposant de la loi d'échelle avant le pic du modèle de Langevin est indiqué par les triangles oranges et rouges. Ce critère mène qualitativement aux trois mêmes régions qu'avec le critère sur l'évolution de $R_\Sigma(t)$ discuté en Section 2.2.6. Des exemples de comparaison de lois d'échelles obtenus avec le modèle de Langevin sont reportés sur la Fig. 2.6.

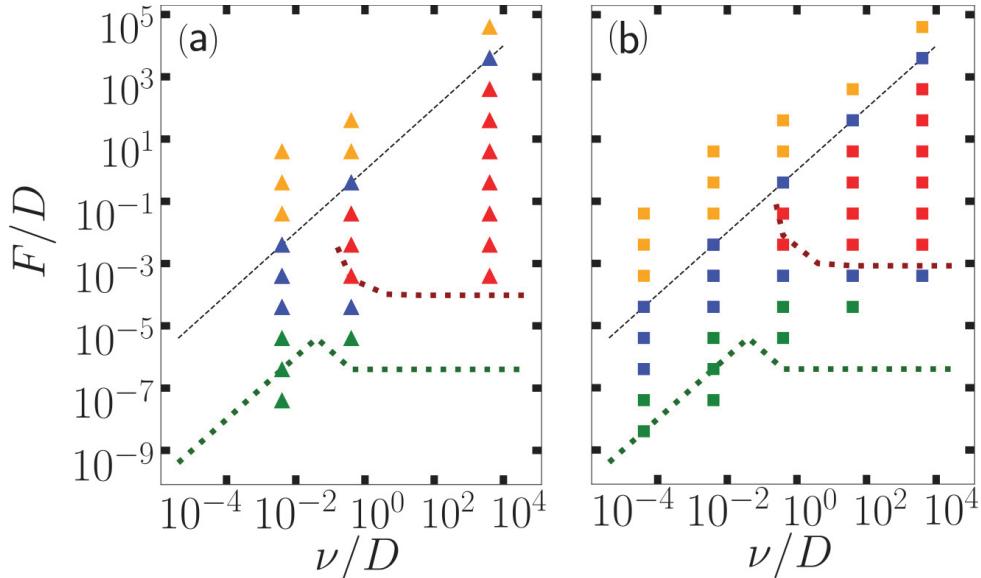


FIGURE 4.7: Diagramme de phase pour le modèle de KMC et comparaison avec le modèle de Langevin. Les symboles représentent les régimes identifiés dans les simulations KMC. Les lignes pointillées représentent les prédictions du modèle de Langevin de croissance (chapitre 2). Les traits discontinus indiquent la condition $F/Q = 1$. (a) $h_0 = 32$ et (b) $h_0 = 16$. Les autres paramètres sont $\epsilon = 10^{-1}$, $L = 512$. Les données des simulations KMC de ces graphiques sont tirées de Ref. [77].

Tiré de cette classification avec les exposants, un diagramme de phase est également tracé pour des simulations KMC avec $\epsilon = 10^{-1}$ en Figure 4.7. Les simulations KMC donnent les trois mêmes régions que le diagramme de phase de la Figure 2.7, avec des accords qualitatifs, mais pas très précis quantitativement.

Cependant, pour les simulations KMC, nous observons également une région différente pour le flux élevé, ce qui correspond à une situation où presque tous les sites du substrat sont recouverts par des atomes. Dans ce régime à F élevé, l'exposant avant le maximum est proche de 1, et la dynamique est classifiée comme un régime de déposition aléatoire (RD) **Barabasi1995**, ce qui a déjà été discuté en Sec. 2.2.2. Ce régime de fort taux de couverture est obtenu pour des valeurs de \tilde{C} de l'ordre de 1.

En utilisant l'expression quasi-statique de la concentration au niveau des bords de domaines donnée par l'Eq. (2.11), nous obtenons une condition limite pour définir le régime de faible taux de couverture $\tilde{C} = \Omega c \ll 1$, ce qui aboutit à $\Omega F \ll \nu/\bar{h}_0^{(0)}(0)$. Cette condition est qualitativement correcte, mais n'est pas en accord quantitatif avec la transition vers le régime de fort \tilde{C} de la Figure 4.7. En effet, la concentration quasi-statique ne fournit qu'une borne supérieure pour les valeurs possibles de concentration au bord.

Une condition simple basée sur un taux de déposition par site supérieur au taux d'attachement à l'interface $F/Q < 1$ montre un meilleur accord avec les simulations, suggérant comme attendu, que de forts effets non quasi-statiques entrent en jeu lorsque la concentration n'est pas faible.

4.5 Potentielles applications avec la croissance de matériaux 2D

Ici nous discutons les applications de la croissance dans le régime de fort \tilde{C} pour produire des matériaux 2D avec une faible rugosité de GB.

L'Eq. (4.67) montre que réduire la température lors de la croissance (ce qui réduit ϵ) est avantageux d'un facteur $\epsilon^{1/4}$ pour obtenir une rugosité plus faible de GB. Cependant, l'Eq. (4.68) montre que le temps pour atteindre cette rugosité minimale augmente car Q et ϵ diminuent d'un facteur $(Q\epsilon^3)^{-1}$. Ceci est montré en comparant les Figs. 3.4(a) ($\epsilon = 0.1$) et 3.4(c) ($\epsilon = 0.05$) avec la Fig. B.4 de l'annexe ($\epsilon = 0.01$).

Nous nous attendons donc de manière générale, à ce qu'une plus haute température soit plus favorable pour obtenir des joints de grains plus lisses. Cela implique que ϵ et Q soient grands. Cependant, la condition $F/Q \gtrsim 10$ est également nécessaire pour permettre une croissance initiale en régime RD au niveau des deux domaines séparés (paragraphe 3.2.6).

En suivant le raisonnement du paragraphe ci-dessus, nous supposons aussi que : la longueur des interfaces L et la largeur initiale entre les domaines $2d_0$ sont $\sim 10\mu\text{m}$. Le paramètre du réseau (distance inter-atomique) est $a \approx 0.3 \text{ nm}$ (qui diffère d'environ $\lesssim 20\%$ entre le graphène et plusieurs dichalcogénures de métaux), $\epsilon = 0.1$, ce qui signifie que le taux de détachement est 10^2 fois plus petit que le taux d'attachement à un kink.

À partir de l'Eq. (4.24), la rugosité maximale des interfaces avant collision est $\sim 40 \text{ nm}$. L'Eq. (4.72) prédit que la rugosité minimale atteinte par le GB est de $\sim 2 \text{ nm}$, ce qui correspond à une diminution d'un facteur ~ 20 . Le temps nécessaire pour atteindre la rugosité minimale peut être déterminé à partir de l'Eq. (4.68) en terme de taux d'attachement : $Qt_{min} \sim 4 \times 10^6$.

À titre de comparaison, si les conditions de croissance proche de l'équilibre sont choisies et que le GB relaxe vers sa configuration d'équilibre, les Eqs. (4.26) et (4.27) prédisent une rugosité du GB

$$W_{eq} = \sqrt{\frac{\epsilon a L}{6}} \left(\frac{1}{1 - \epsilon} \right). \quad (4.75)$$

Avec les paramètres ci-dessus, nous obtenons $W_{eq} \sim 7 \text{ nm}$, ce qui est 3.5 fois supérieur à la rugosité minimale obtenue ci-dessus. Le temps pour atteindre la transition vers l'état d'équilibre de la rugosité est obtenu à partir d'une cinétique EW du GB est donné par l'Eq. (4.74). Nous obtenons $Qt_{eq} \sim 3 \times 10^9$, ce qui est trois ordres de grandeurs supérieur au temps nécessaire pour obtenir une rugosité minimale en régime de fort taux de couverture \tilde{C} .

La croissance de matériaux 2D dans ce régime pourrait donc être avantageuse : à partir des simulations à l'échelle nanométrique et du modèle de Langevin de la section 4.3.2, nous estimons que ces résultats peuvent être extrapolés aux cristaux à l'échelle microscopique. La rugosité minimale du GB est atteinte en un temps plusieurs ordres de grandeurs inférieur au temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre.

4.6 Conclusion

La formule de rugosification proche de l'équilibre du modèle de Langevin de croissance nous permet de retrouver la loi d'échelle EW des simulations KMC sans un accord quantitatif : les préfacteurs restent cependant du même ordre de grandeur.

Un modèle RD a été écrit et a permis un accord quantitatif avec les simulations KMC pour la valeur du temps de collision t_{col} . La valeur de la rugosité à l'équilibre $W_{GB,eq}^2$ est en accord avec les modèles standards de la physique statistique.

Nous avons ensuite développé un modèle de Langevin pour décrire la relaxation du GB, et avons obtenu deux autres accords quantitatifs entre les résultats analytiques et les simulations KMC pour la valeur du minimum de rugosité. Il manque cependant un facteur 2 ou 3 pour le temps auquel ce minimum est atteint.

Une des limites du modèle KMC est donnée par l'attachement des particules mobiles restreint au site supérieur de chaque colonne x dans le modèle KMC. Cependant, l'appui des modèles de

Langevin nous laisse penser que cette limitation n'a pas d'impact important sur notre prédiction de la rugosité minimale dans le régime de fort taux de couverture \tilde{C} .

Nous avons finalement comparé les diagrammes de phase pour les deux modèles, et avons obtenu un accord qualitatif sans être quantitativement très précis. Les trois régimes de croissance obtenus avec le modèle de Langevin en Figure 2.7 sont retrouvés par les simulations KMC. Cependant, un quatrième régime à très fort flux de déposition est observé dans les simulations KMC, et correspond à une situation où tous les sites du substrat sont recouverts par des atomes avant même le début de la croissance du cristal. Le minimum de rugosité atteint dans ce régime à très haut flux de déposition est plus faible et atteint en un temps plus court que pour les autres régimes.

Les simulations KMC corroborent les modèles de Langevin pour l'existence de différents régimes de croissance, et la présence d'un minimum de rugosité. En pratique, dans l'objectif de minimiser l'impact des GB, ces modèles peuvent aider à déterminer les conditions de croissance optimales pour améliorer les propriétés des matériaux. Dans l'ensemble des modèles de collision d'interfaces décrits dans cette thèse, nous n'avons pas considéré de liens atomiques entre les deux cristaux. Un modèle prenant en compte ces liens est esquissé dans l'annexe C.2. Cependant, la dynamique résultante reste à explorer.

Chapitre 5

Modèle de champ de phase

Sommaire

5.1	Introduction	66
5.2	Construction du modèle de champ de phase	68
5.2.1	Schéma du système	68
5.2.2	Dérivation des équations	69
5.2.3	Choix du potentiel	70
5.2.4	Condition initiale	71
5.3	Résolution des équations	72
5.3.1	Smoothed Boundary Method (SBM)	75
5.3.2	Fonction de bord	75
5.3.3	Modification des équations	76
5.3.4	Résolution des équations modifiées	77
5.3.5	Croissance de plusieurs marches, modification du potentiel	78
5.3.6	Choix du système d'équations modifiées	80
5.3.7	Modification du bord de facette	83
5.4	Interaction avec le substrat	83
5.4.1	Nouvelles variables	83
5.4.2	Nouvelles équations dynamiques	85
5.4.3	Potentiel répulsif	85
5.4.4	Résolution des nouvelles équations et nouvelles conditions aux limites	88
5.5	Conclusion	95

Chapitre 5

Modèle de champ de phase

Nous avons développé un modèle de champ de phase décrivant l'évolution de marches atomiques pour décrire la croissance d'un cristal en milieu confiné.

Dans un premier temps, nous avons décrit la dynamique des marches à l'aide d'un modèle de champ de phase élémentaire. Deux variables sont mises en jeu : une analogue à la concentration en particules (ions ou molécules) en phase liquide θ et le paramètre d'ordre ϕ (ou champ de phase) qui traduit la hauteur de l'interface perpendiculairement à l'orientation de la facette.

Les équations peuvent être dérivées à partir d'une énergie libre, en fixant un potentiel dans lequel évolue le champ de phase. Un potentiel en double puits offre deux positions de stabilité à ϕ . Une seule marche peut alors évoluer. Un potentiel sinusoïdal permet une infinité de positions de stabilité, et permet donc à une infinité de marches de se développer [113].

Le code utilise une méthode de résolution numérique par transformée de Fourier, ce qui implique que les conditions aux limites au bord de la boîte de simulation soient périodiques. Or, nous voulons confiner la dynamique dans une zone de géométrie fixée qui décrit une zone de contact entre un cristal facetté et un substrat. Nous définissons dans un premier temps une fonction de bord où la concentration θ est fixée. Un des obstacles rencontrés est la maîtrise de la condition obéie par les marches dans cette zone proche du contour. Deux options sont envisagées et aboutissent à des conditions de raccordement différentes entre l'intérieur de la facette et le bord.

Afin de modéliser la réaction du système à une force extérieure, le cristal est laissé libre de se déplacer sur l'axe vertical. Ce mouvement est affecté par la pression de disjonction dans le film compris entre le substrat et le cristal. Cette pression est modélisée par un potentiel répulsif. Avec cette seule interaction, le cristal est voué à s'échapper à une distance infinie du substrat. De plus, le cristal est soumis à une force macroscopique externe qui peut maintenir le cristal dans une position d'équilibre quand elle s'oppose à la pression de disjonction répulsive.

Pour une force de poussée suffisamment grande, le cristal devrait se dissoudre. Cet effet est connu sous le nom de "dissolution sous contrainte". En revanche, pour une force de poussée assez faible, nous nous attendons à ce que le cristal soit maintenu à une distance d'équilibre suffisamment éloignée du substrat. Lorsque le substrat a un défaut unique (une protubérance localisée), un trou stationnaire peut alors se former à la surface du cristal sous le défaut. Notre modélisation n'inclut pas la nucléation de nouvelles couches atomiques. Cependant, nous pouvons rajouter les marches unes à unes pour mimer une croissance lente. Ce protocole permet d'aboutir à un diagramme qui résume les états stationnaires qui peuvent être observés pour un défaut unique en fonction de la sursaturation et de la force imposée.

5.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous définissons un modèle de champ de phase qui vise à décrire la croissance de marches atomiques sur la facette d'un cristal en solution confiné par des parois. Des expériences d'une telle situation ont déjà été réalisées par F. Kohler, D. K. Dysthe en collaboration avec O. Pierre-Louis [6]. Le schéma expérimental est représenté sur la Figure 5.1.

Sur la Figure 5.1(a), un cristal de $NaClO_3$ baigne dans une solution. Un objectif de microscope haute-résolution image la dynamique de croissance. La Figure 5.1(b) est un zoom sur le cristal vu en coupe verticale, et la Figure 5.1(c) montre la croissance de marches atomiques au niveau de la surface du cristal.

Plusieurs particules (impuretés de diamètre compris entre 10 et 80 nm) sont dispersées entre le cristal et la lamelle de verre pour contrôler leur espacement ζ et pour modéliser une

surface rugueuse. Les marches atomiques sont observées par microscopie à contraste de réflexion interférentiel (RICM), qui utilise les interférences entre la lumière réfléchie par l'échantillon et la lumière réfléchie par la surface de verre [114].

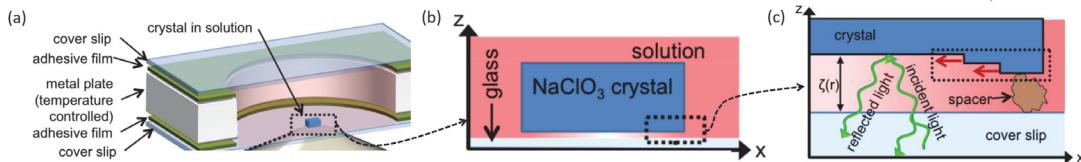


FIGURE 5.1: Dispositif expérimental utilisé dans [6]. (a) Schéma de la chambre expérimentale avec un cristal en solution et un objectif de microscope haute résolution. (b) Coupe verticale du cristal. (c) Zoom sur le petit encadré de la figure (b). La lumière incidente est réfléchie sur le cristal et sur la surface du verre qui confine le cristal dans la solution. Ces deux trajets lumineux permettent une analyse interférométrique pour mesurer la distance $\zeta(r)$ entre le cristal et le verre. L'encadré (c) montre la propagation de deux marches atomiques à partir d'un bord de facette. Ce qui est dénommé spacer fait référence à une impureté qui tient le cristal à distance de la surface du verre.

La croissance du cristal marche par marche a été effectuée et représentée sur les images des Figures 5.2 et 5.3. Les zones sombres correspondent à une distance plus faible que les zones claires entre le cristal et le verre. Cela signifie que l'interface entre une zone sombre et une zone claire correspond à la présence d'une marche atomique. Dans le cas de la Figure 5.2, la croissance est réalisée avec une sursaturation¹ $\sigma_s = 0.051$ et une distance typique avec le substrat ζ de l'ordre de 50 nm.

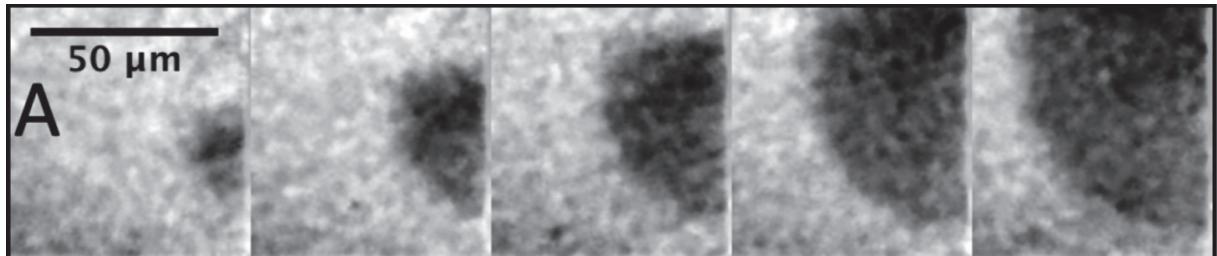


FIGURE 5.2: Croissance d'une marche atomique. Les zones sombres correspondent à une distance plus faible entre la surface du cristal et la surface du verre. Elles représentent ainsi une nouvelle marche se propageant de manière isotrope sur le cristal. La sursaturation est $\sigma_s = 0.051$ et la distance typique avec le substrat est $\zeta \approx 50$ nm. La série d'images est tirée de [6]. L'intervalle de temps entre deux images est 0.1 s.

Pour d'autres conditions expérimentales, un front de propagation de marche atomique instable a été observé et représenté sur la Figure 5.3. Les formes dendritiques observées ici sont caractéristiques d'une instabilité de Mullins-Sekerka (Sec. 1.1.5).

¹La sursaturation est définie par les auteurs des travaux [6] comme $\sigma_s = (c - c_{\text{eq}})/c_{\text{eq}}$, avec c_{eq} la concentration d'équilibre en ions entre les phases liquide et solide. Cette quantité exprime l'excès de concentration en ions dans le liquide.

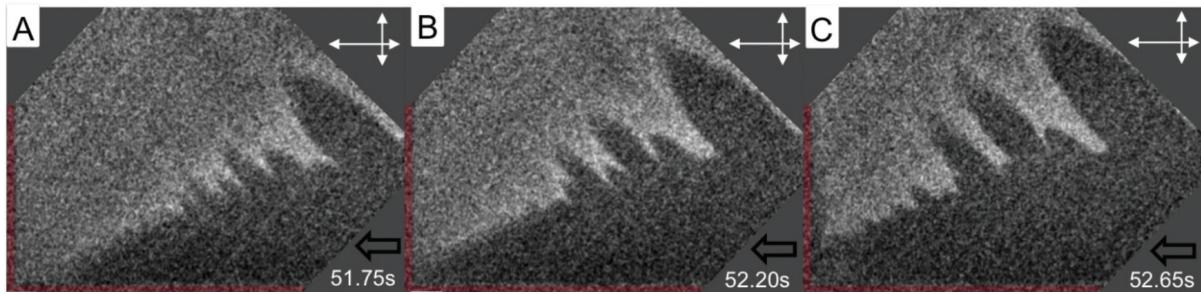


FIGURE 5.3: Instabilité d'une marche atomique. Les zones sombres correspondent à une distance plus faible entre la surface du cristal et la surface du verre. Elles représentent ainsi une nouvelle marche se propageant sur le cristal et ici, elles caractérisent la présence d'une instabilité de type Mullins-Sekerka. La sursaturation est $\sigma_s = 0.053$ et la distance typique avec le substrat est $\zeta \approx 22$ nm. La série d'images est tirée de [6]. L'intervalle de temps entre deux images est de 0.45 s. La flèche noire en bas à droite indique la direction spatiale de la propagation de la marche.

Nous cherchons à modéliser ce type d'expériences de croissance de cristal en solution, confiné par une paroi. Pour cela, nous faisons appel aux modèles de champ de phase.

Dans la suite (sections 5.2 et 5.3), nous exposerons les différentes versions des modèles de champ de phase que nous avons étudiés en incluant les ingrédients physiques de façon progressive. Nous présentons ensuite le modèle auquel nous avons finalement abouti et les résultats associés en section 5.4.

5.2 Construction du modèle de champ de phase

Dans cette section, nous allons définir les grandeurs pertinentes du système et établir les équations qui gouvernent la croissance d'une marche atomique sur la facette d'un cristal plongé dans une solution et confiné par la paroi d'un substrat.

Dans tout le chapitre, nous utilisons la notation \tilde{X} pour faire référence à la quantité X adimensionnée. Les quantités homogènes à des énergies surfaciques sont adimensionnées en les divisant par la constante β fixant l'échelle en énergie. Les quantités spatiales adimensionnées relatives aux dimensions du plan (x, y) s'expriment en unités de l_ϕ , la longueur caractéristique de diffusion du champ ϕ . Les quantités spatiales adimensionnées relatives à la dimension z transverse au plan (x, y) s'expriment en unités de a_\perp , la hauteur d'une couche atomique dans le solide. Les quantités temporelles adimensionnées s'expriment en unités de τ_ϕ , le temps caractéristique de la diffusion du champ de phase dans le plan (x, y) .

5.2.1 Schéma du système

La situation schématisée est la suivante. Un cristal en croissance baigne dans un liquide et est confiné par les parois d'un substrat (croissance cristalline dans un pore par exemple). Nous définissons toutes les grandeurs importantes du problème.

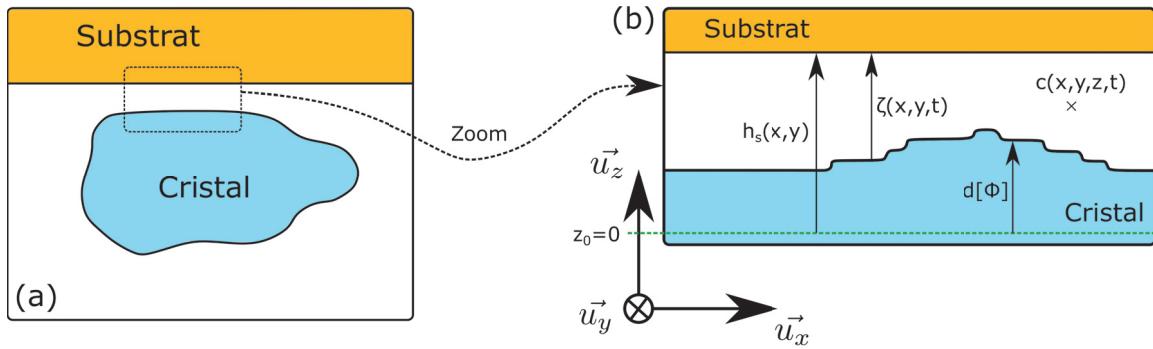


FIGURE 5.4: Schéma du système étudié. (a) Un cristal (bleu) baigne dans une solution (blanche). L'ensemble est confiné par les parois d'un substrat environnant (orange). (b) La ligne pointillée verte caractérise la position de référence du cristal notée z_0 . h_s est la distance entre le substrat et la base du cristal z_0 . Ici, le substrat est plat donc h_s est constant. $\zeta(x, y, t)$ est l'écart entre le substrat et la surface du cristal. La distance entre z_0 et la surface du cristal est notée $d[\phi]$. $c(x, y, z, t)$ est la concentration en particules. Le taux de couverture défini par l'Eq. (5.2) est noté $\theta(x, y, t)$.

Sur la Figure 5.4, un cristal (bleu) baigne dans une solution (blanche). L'ensemble est confiné par les parois d'un substrat environnant (orange). Dans ce premier modèle, le cristal et le substrat sont fixes. La position du cristal sur l'axe vertical est indiquée par la ligne pointillée verte située à l'altitude z_0 . La distance entre le substrat et la base du cristal z_0 est notée h_s . Dans un premier temps, h_s est supposée indépendante de la position (x, y) . L'épaisseur du cristal, définie comme la distance entre z_0 et la surface du cristal, est notée $d[\phi]$. L'écart entre le substrat et la surface du cristal en un point (x, y) et à un instant t est noté et défini par

$$\zeta(x, y, t) = h_s(x, y) - d[\phi]. \quad (5.1)$$

La concentration en particules est notée $c(x, y, z, t)$, mais nous travaillerons avec la quantité adimensionnée θ , qui est l'intégrale de la concentration c sur une colonne de surface Ω suivant la direction z

$$\theta(x, y, t) = \int_{d[\phi]}^{h_s} dz \Omega c(x, y, z, t), \quad (5.2)$$

où Ω est l'aire occupée par une particule dans une monocouche du cristal. θ est nommé taux de couverture. Par abus de langage, nous l'appellerons parfois sursaturation. C'est donc le nombre de particules par colonne de solution de hauteur $\zeta(x, y, t)$ et de section horizontale Ω en (x, y, t) . Les grandeurs étant définies, nous voulons désormais dériver les équations du mouvement de la dynamique du système.

5.2.2 Dérivation des équations

Les équations de la dynamique hors-équilibre sont dérivées à partir de la fonctionnelle d'énergie libre de Ginzburg-Landau [115]. Elle doit encoder des termes de forces motrices locales.

Une interface rugueuse est énergétiquement coûteuse. Nous ajoutons donc un terme qui vise à lisser les interfaces, analogue à l'effet de la tension de surface $(\vec{\nabla}\phi)^2$. Plus l'interface est abrupte, plus ce terme sera élevé.

De plus, le système a un nombre d'états stables fini. Chaque niveau de marche atomique est un état stable. Par exemple, dans le cas d'une seule marche atomique, nous avons deux états stables : une phase sur la terrasse inférieure du cristal, et une autre phase sur la terrasse supérieure, les deux étant séparées par une marche atomique. Nous ajoutons donc un terme de potentiel $f(\phi)$ homogène à une énergie surfacique. Sa dérivée $f'(\phi)$ est une force surfacique qui pousse le système à s'approcher d'un de ses états d'équilibre.

En outre, le coefficient devant le gradient est caractéristique de la taille typique de l'interface entre deux phases. Il est constitué d'un terme énergétique et d'une échelle d'espace. Nous le notons ici α . Ainsi, la fonctionnelle d'énergie libre de Ginzburg-Landau s'écrit, dans sa forme la plus simple :

$$\mathcal{F}(\phi, \theta_{\text{eq}}) = \int d\vec{x} \left[\frac{\alpha}{2} (\vec{\nabla}\phi)^2 + f(\phi) \right]. \quad (5.3)$$

L'énergie libre écrite sous cette forme est le point de départ pour l'étude de nombreux phénomènes modélisés par les méthodes de champs de phase. Dans notre cas, nous voulons ajouter une condition pour l'homogénéité de la concentration. En principe, c'est la concentration qui doit être constante à l'équilibre et pas θ_{eq} . Notre description est donc valide dans la limite où les variations de l'épaisseur du film liquide sont négligeables par rapport aux variations spatiales de la concentration dans les directions x et y . Nous abandonnerons cette hypothèse forte dans la section 5.4.4.

L'énergie libre \mathcal{F} ne peut être minimale que lorsque le taux de couverture a atteint l'état $\theta = \theta_{\text{eq}}$. Pour un taux de couverture hors-équilibre $\theta \neq \theta_{\text{eq}}$, nous considérons une relaxation harmonique de θ vers sa valeur d'équilibre. Dans ce cas, la fonctionnelle d'énergie libre s'exprime alors sous la forme de l'équation 5.4 [116] :

$$\mathcal{F}(\phi, \theta) = \int d\vec{x} \left[\frac{\alpha}{2} (\vec{\nabla}\phi)^2 + f(\phi) + \frac{\lambda}{2} (\theta - \theta_{\text{eq}})^2 \right], \quad (5.4)$$

où λ est la constante de couplage entre le champ de phase et le champ de diffusion. À partir de cette énergie libre, nous dérivons deux équations couplées gouvernant la dynamique de propagation des marches. Le calcul est réalisé en Annexe D.1.1.

La première équation est tirée d'une relation flux-force de la théorie de la réponse linéaire. Elle donne l'évolution de la position des marches représentées par le champ de phase ϕ . La seconde dérive de la conservation de la masse et de la cinétique de diffusion. Elle donne l'évolution du taux de couverture. Ces deux équations sont tirées des Eqs. (D.20) et (D.21) adimensionnées.

$$\partial_t \phi = \tilde{W}^2 \tilde{\nabla}^2 \phi - \tilde{f}'(\phi) + \tilde{\lambda} g'(\phi) (\theta - \theta_{\text{eq}}), \quad (5.5)$$

$$\partial_t \theta = \tilde{\nabla}^2 (\theta - \theta_{\text{eq}}) - \frac{1}{2} \partial_t \phi, \quad (5.6)$$

où ϕ est le champ de phase, θ le taux de couverture, \tilde{W} la largeur caractéristique d'une marche atomique, $\tilde{f}(\phi)$ le potentiel dans lequel baigne le système, $\tilde{\lambda}$ est la constante de couplage entre le champ de phase et le champ de diffusion et $g(\phi)$ une fonction de couplage (voir annexe D.1.1).

Le modèle thermodynamique dérive directement d'une énergie libre, auquel cas la fonction g' est la dérivée par rapport à ϕ du nombre de particules dans la phase solide. Mais un modèle numérique, qui vise à reproduire les observations expérimentales, peut s'affranchir de cette contrainte. Dans leur papier [117], les auteurs ont montré qu'un choix judicieux mais différent pour la fonction g' permettait de retrouver les mêmes équations que pour le modèle thermodynamique dans la limite appelée "sharp-interface" pour laquelle $\tilde{W} \rightarrow 0$. En effet, ils ont montré que les équations du modèle numérique tendent asymptotiquement vers celles du modèle thermodynamique pour une fonction g' vérifiant certaines conditions. Nous avons donc une liberté supplémentaire dans le choix de g pour lequel nous nous inspirons des travaux qui ont déjà été réalisés [113], [118] : g vérifie $\partial_\phi g(\phi) = 0$ et $\partial_{\phi\phi} g(\phi) = 0$ au niveau des minima de $\tilde{f}(\phi)$.

Le facteur $1/2$ du dernier terme de l'Eq. (5.6) tient compte de la variation de $\phi = -1$ en $\phi = 1$. Toutes les grandeurs portant des $\tilde{\cdot}$ sont des grandeurs adimensionnées. Ces équations sont résolues par méthode spectrale comme indiqué dans l'Annexe D.2.

5.2.3 Choix du potentiel

Nous choisissons d'abord un potentiel \tilde{f} en double puits, donnant deux positions d'équilibre distinctes. Numériquement, la fonction de couplage g' peut être choisie avec une certaine liberté.

Par simplification, elle est choisie avec une forme polynomiale similaire à celle de \tilde{f} , de manière à s'annuler aux minima de \tilde{f} .

$$\tilde{f}(\phi) = \frac{\phi^4}{4} - \frac{\phi^2}{2} \quad (5.7)$$

$$g'(\phi) = (1 - \phi^2)^2 \quad (5.8)$$

Ces deux fonctions sont représentées graphiquement sur la Figure 5.5.

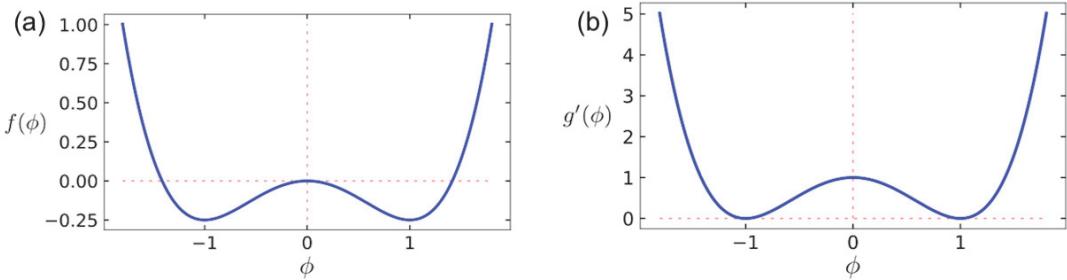


FIGURE 5.5: (a) Le potentiel \tilde{f} a une forme de double puits. Deux positions sont stables pour une particule baignant dans ce potentiel : $\phi = -1$ et $\phi = 1$. (b) La fonction de couplage g' est choisie de manière à s'annuler au niveau des minima de \tilde{f} .

Ce modèle aboutit à la formation de marches atomiques d'épaisseur typique \tilde{W} . La Figure 5.6 représente la transition d'une terrasse inférieure du cristal à une terrasse supérieure et de la marche intermédiaire d'épaisseur \tilde{W} . Le paramètre de champ de phase ϕ peut être interprété intuitivement comme un indicateur de la hauteur de la surface.

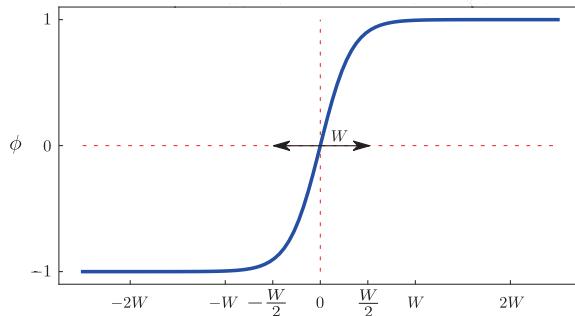


FIGURE 5.6: Transition entre deux terrasses séparées par une marche atomique. La marche possède une épaisseur caractéristique W .

En l'absence de sursaturation, quand $\theta = \theta_{\text{eq}}$, le système régit par l'Eq. (5.5) relaxe vers un état d'équilibre qui minimise l'énergie libre (5.4). Quand cette condition n'est pas vérifiée, le système est porté hors de l'équilibre. La marche peut alors croître ($\theta > \theta_{\text{eq}}$) ou se dissoudre ($\theta < \theta_{\text{eq}}$).

5.2.4 Condition initiale

Les marches atomiques évoluent en respectant les équations (5.5) et (5.6). Cependant, la nucléation, c'est-à-dire la formation de nouvelles marches, n'est pas incluse dans notre modèle. Il est donc nécessaire d'ajouter un excès de matière localisé sur la terrasse pour qu'une marche atomique puisse se constituer et se propager. Nous choisissons un profil initial gaussien de hauteur égale à $N_{\text{step}} = 2$ (ϕ varie entre -1 et $+1$) et d'écart-type $\sigma = 5$

$$\phi_{\text{init}}(x, y) = \phi_0 + N_{\text{step}} \exp \left[-\frac{(x - L/2)^2 + (y - L/2)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (5.9)$$

avec ϕ_0 la valeur du champ de phase en absence de marche². Ce profil est représenté sur la Figure 5.7.

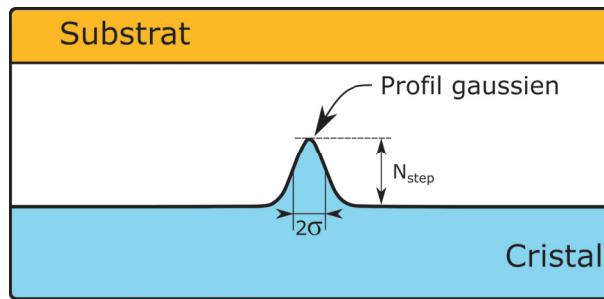


FIGURE 5.7: État initial considéré dans les simulations. Le substrat est plat, la surface cristalline est plate sur laquelle on dépose un îlot gaussien de nucléation d'épaisseur $N_{\text{step}} = 2$ et de largeur à mi-hauteur $2\sigma = 10$, à partir duquel une marche atomique va se former.

De plus, la condition initiale pour θ est une concentration homogène $\theta = \theta_{\text{init}}$ partout dans le système. La variable différence $\theta - \theta_{\text{eq}}$ est une quantité physique importante : elle exprime la quantité de matière susceptible de se solidifier en terme de nombre de couches cristallines. Nous pouvons la relier à la sursaturation σ_s à laquelle nous faisons référence dans les Figures 5.2, 5.3 et 5.15 de la Ref. [6], par la relation

$$\theta - \theta_{\text{eq}} = \theta_{\text{eq}}\sigma_s \quad (5.10)$$

Lorsque $\theta - \theta_{\text{eq}} = 1$, on peut former une couche complète, $\theta - \theta_{\text{eq}} < 1$ moins d'une couche, et $\theta - \theta_{\text{eq}} > 1$ correspond à plus d'une couche. Dans notre modèle, nous prenons sans perdre de généralité $\theta_{\text{eq}} = 0$. En effet ceci est équivalent à changement de variable $\theta - \theta_{\text{eq}} \rightarrow \theta$.

5.3 Résolution des équations

La marche se propage alors dans le système où la concentration initiale est homogène dans l'espace et les conditions aux limites sont périodiques. Le modèle utilisé dans cette section et les morphologies observées sont bien connus dans la littérature, voir par exemple [119]. Cependant, la condition initiale avec une concentration initiale constante et sans source de concentration est peu étudiée dans la littérature, voir par exemple [120] ; de plus, le cas avec un taux de couverture supérieur à 1 est aussi peu étudié dans la littérature [8]. Pour accélérer les simulations, nous avons systématiquement utilisé une grande valeur de la constante de couplage, $\tilde{\lambda} = 3$, qui correspond à une cinétique rapide de l'interface et permet de gagner du temps dans les simulations. Des études plus précises du choix de $\tilde{\lambda}$ et de son influence sur la dynamique, peuvent être obtenues à l'aide de limites asymptotiques appelées "sharp" ou "thin" interface [116], [117].

Suivant les valeurs des paramètres choisis, le régime observé est différent. Une croissance d'une marche circulaire stable est observée à faible sursaturation, comme indiqué sur la Figure 5.8(a-c) pour $\theta_{\text{init}} = 0.2$. La Figure 5.8(d-f) correspond à l'évolution de θ au cours du temps. La croissance du cristal nécessite un apport de particules. L'inhomogénéité marquée par la zone de couleur verte/bleue intermédiaire entre le jaune et le violet correspond à la région dans laquelle les particules ont été incorporées pour la croissance du cristal. Elles se transportent par diffusion.

²C'est-à-dire que $\phi_0 = -1$ pour un potentiel f en double puits et $\phi_0 = 0$ pour f sinusoïdal.

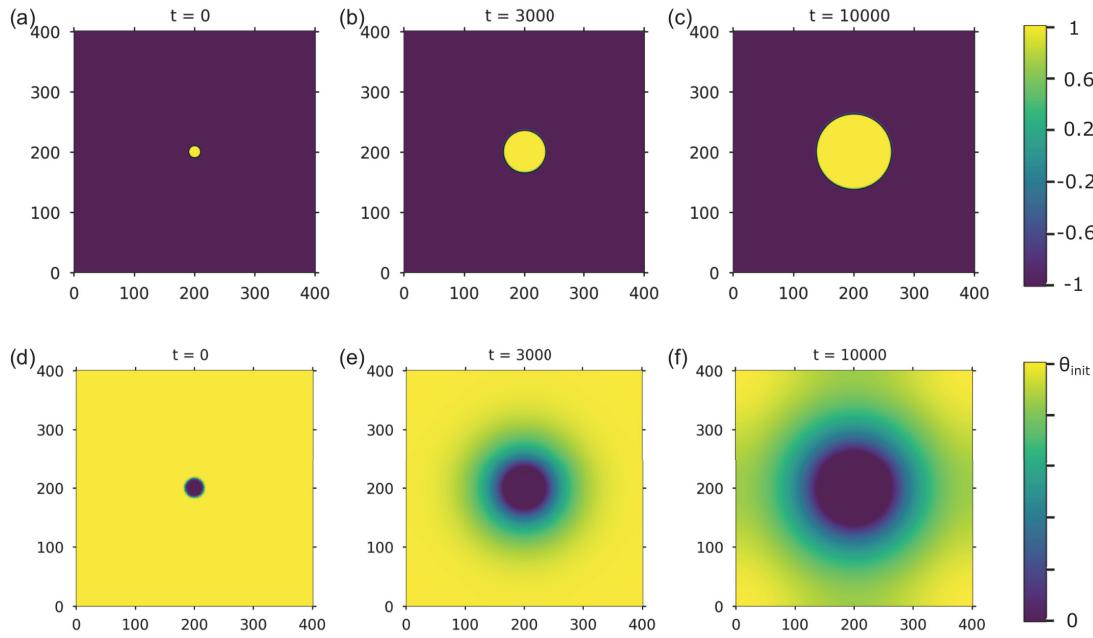


FIGURE 5.8: Simulations de l'évolution temporelle du système avec les conditions initiales fixées sur la Figure 5.7 dans une grille de taille $\tilde{L} \times \tilde{L}$. La marche atomique se propage de manière isotrope. Paramètres choisis : $\tilde{L} = 400$, $\theta_{\text{init}} = 0.2$, $\tilde{W} = 1$ et $\tilde{\lambda} = 3$. (a-c) Évolution de ϕ . (d-f) Évolution de θ .

Un régime stable est également observé pour un taux de couverture supérieur à 1. La Figure 5.9 montre les résultats de simulation pour $\theta_{\text{init}} = 1.3$, avec la Figure 5.9(a-c) pour l'évolution de ϕ , et la Figure 5.9(d-f) pour l'évolution de θ . Dans ce dernier cas, les particules abondent, la diffusion ne limite plus l'approvisionnement de la marche, le régime est alors limité par la cinétique d'attachement des particules [8].

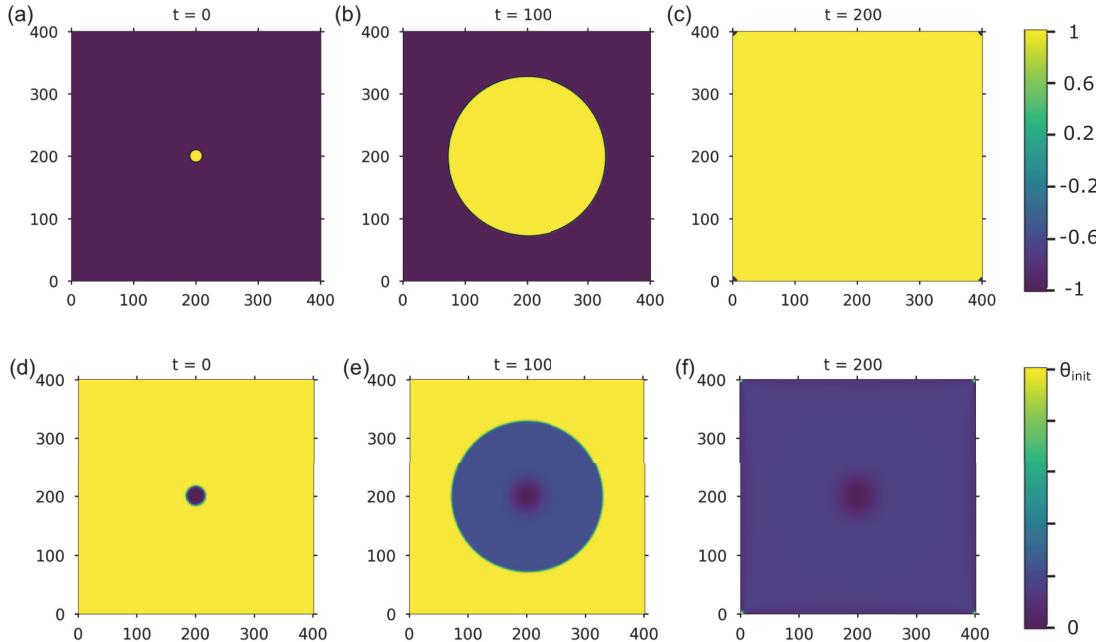


FIGURE 5.9: Simulations de l'évolution temporelle du système avec les conditions initiales fixées sur la Figure 5.7 dans une grille de taille $\tilde{L} \times \tilde{L}$. La marche atomique se propage de manière isotrope. Paramètres choisis : $\tilde{L} = 400$, $\theta_{\text{init}} = 1.3$, $\tilde{W} = 1$ et $\tilde{\lambda} = 3$. (a-c) Évolution de ϕ . (d-f) Évolution de θ .

A contrario, une croissance dendritique caractéristique de l'instabilité de Mullins-Sekerka est observée pour une concentration suffisamment élevée pour ne pas être en régime proche-équilibre, mais suffisamment faible de manière à ce que le taux de couverture θ soit inférieur à 1, et pour que la diffusion de particules limite réellement la croissance dans les creux de la marche. Cette dynamique est observée pour ϕ sur la Figure 5.10(a-c) et pour θ sur la Figure 5.10(d-f). Ces formes rappellent celles observées dans l'expérience de [6] de la Figure 5.3.

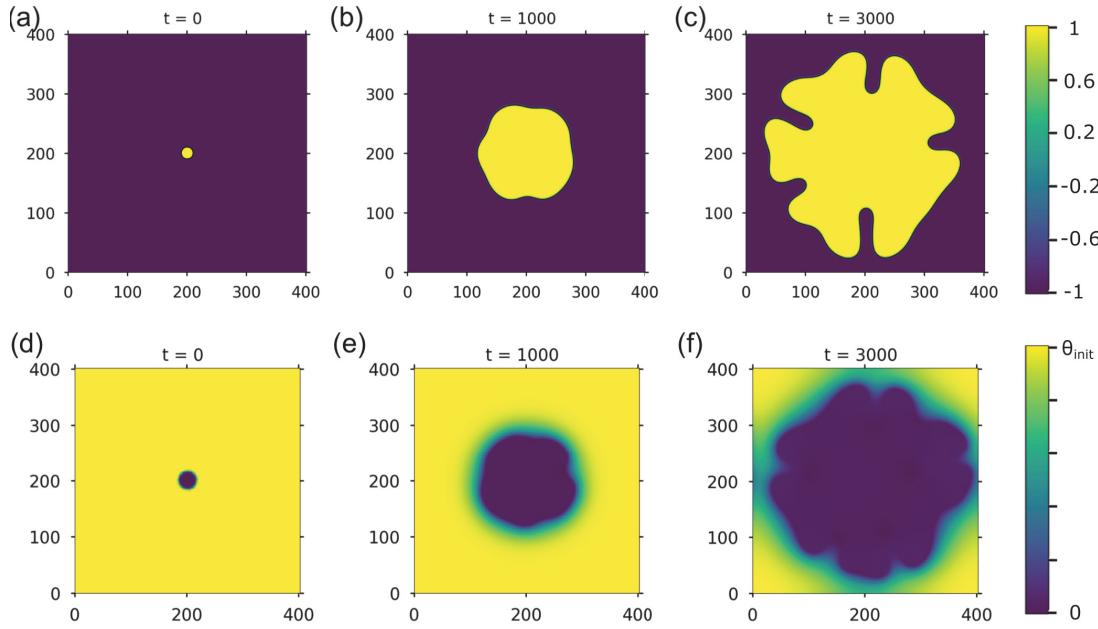


FIGURE 5.10: Simulations de l'évolution temporelle du système avec les conditions initiales fixées sur la Figure 5.7 dans une grille de taille $\tilde{L} \times \tilde{L}$. La marche atomique se propage, formant des doigts caractéristiques d'une instabilité de Mullins-Sekerka. Paramètres choisis : $\tilde{L} = 400$, $\theta_{\text{init}} = 0.7$, $\tilde{W} = 1$ et $\tilde{\lambda} = 3$. (a-c) Évolution de ϕ . (d-f) Évolution de θ .

Les équations étant résolues par méthode spectrale (voir Annexe D.2), les conditions aux limites sont périodiques. Une partie du cristal sortant d'un côté de la boîte de simulation émerge naturellement du côté opposé. Le nombre total de particules dans le cristal et la solution est conservé. Le caractère périodique de la boîte de simulation est observé explicitement sur la Figure 5.11.

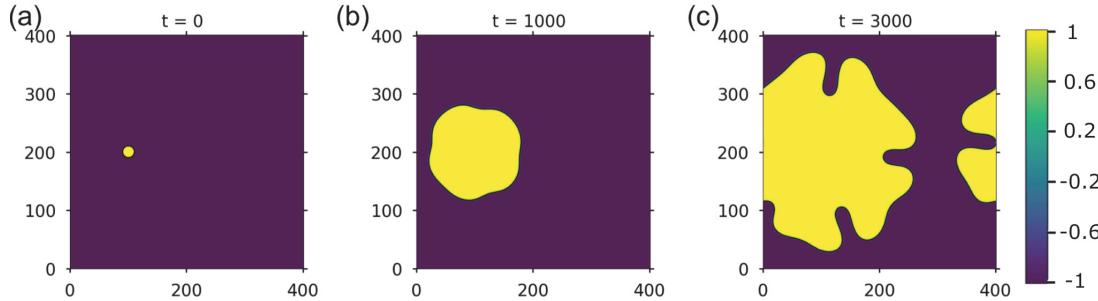


FIGURE 5.11: Simulations de l'évolution temporelle du système dans les mêmes conditions que ceux de la simulation de la Figure 5.10, avec un site de nucléation déplacé de 100 unités vers la gauche sur l'axe des abscisses x . La même instabilité est observée. Cette figure met en avant la présence de conditions aux limites périodiques intrinsèque à la méthode de résolution numérique choisie (espace de Fourier).

Afin de décrire des systèmes expérimentaux correspondant à une facette de taille finie dans le cadre de cette méthode spectrale, nous devons modifier le modèle.

5.3.1 Smoothed Boundary Method (SBM)

Pour résoudre une équation aux dérivées partielles dans un domaine de forme arbitraire, des méthodes ont été développées en incluant ce domaine dans un domaine plus grand (un rectangle) dans lequel les méthodes spectrales de Fourier peuvent être utilisées. La fonction à résoudre ψ doit être étendue en une fonction $\tilde{\psi}$ qui est égale à ψ partout dans le domaine intérieur [121]-[123] et qui atteint des valeurs choisies en dehors de ce domaine tout en étant C^∞ . Ces méthodes, connues sous le nom de Smoothed Boundary Method (SBM), ont été développées initialement pour conserver l'efficacité des méthodes spectrales dans le cas de géométries de contours complexes ou mobiles, pour lesquelles les méthodes de résolution par éléments finis étaient préférées. Une méthode de ce type avait été utilisée antérieurement à ces travaux pour résoudre des champs de concentrations entre des marches atomiques [113].

Les méthodes SBM ont été employées pour des systèmes contraints par des géométries décrites par un paramètre de domaine avec une condition aux limites 0 flux imposée aux interfaces. Dans le cas de [124], la technique SBM est utilisée pour résoudre des équations de type Allen-Cahn. Une dérivation systématique est proposée pour inclure ce paramètre de domaine (analogie à un champ de phase) dans les équations à résoudre.

Dans notre cas, la géométrie rectangulaire choisie est propice à une résolution par méthode spectrale, mais nous cherchons à nous affranchir des conditions aux limites périodiques. Pour cela nous utilisons une méthode du même type que les méthodes SBM et celle de Pierre-Louis [113] pour fixer une condition aux limites respectant deux objectifs. Premièrement, la facette, qui correspond à la zone de contact entre le cristal et le substrat, est entouré d'un environnement extérieur (soluté par exemple) qui tient le rôle d'un réservoir de particules. Nous voulons donc apporter cet élément dans le modèle en ajoutant une concentration constante en particules sur le bord de facette. Deuxièmement, il faut a priori prendre en compte l'interaction physique des marches atomiques avec les bords de facette.

5.3.2 Fonction de bord

Nous définissons une fonction de bord $B(x, y)$ qui a pour objectif de confiner la dynamique à l'intérieur de la boîte de simulation, qui est alors assimilable à une facette du cristal. Nous choisissons la forme carrée pour optimiser la taille de la facette avec des conditions aux limites périodiques³ :

$$B_{\text{carre}}(x, y) = A(x) + A(y) - A(x)A(y), \quad (5.11)$$

avec

$$\begin{aligned} A(x) = & \left[1 + \exp \left(-\frac{L}{\pi w_s} \sin \left(\frac{\pi}{L} \left(x + \frac{w_{\text{BC}}}{2} \right) \right) \right) \right]^{-1} + \\ & \left[1 + \exp \left(\frac{L}{\pi w_s} \left[\sin \left(\frac{\pi}{L} \left(x + \frac{w_{\text{BC}}}{2} \right) \right) - \sin \left(\frac{\pi w_{\text{BC}}}{2L} \right) \right] \right) \right]^{-1} - 1. \end{aligned} \quad (5.12)$$

La fonction de bord est construite à partir d'une fonction A périodique de période $2L$. En effet, $A(x + 2L) = A(x)$. Cette fonction est représentée sur la Figure 5.12, avec le détail des paramètres.

³Ici, le choix a été fait de prendre une fonction périodique pour B , ce qui permet de s'assurer que toutes les dérivées sont continues au bord du domaine d'intégration numérique. Cependant, la fonction choisie a une période $2L$ au lieu d'une période L , et la Figure 5.12 suggère que la fonction est "quasiment" périodique de période L . Les simulations ne semblent toutefois pas être affectées par cette non-périodicité.

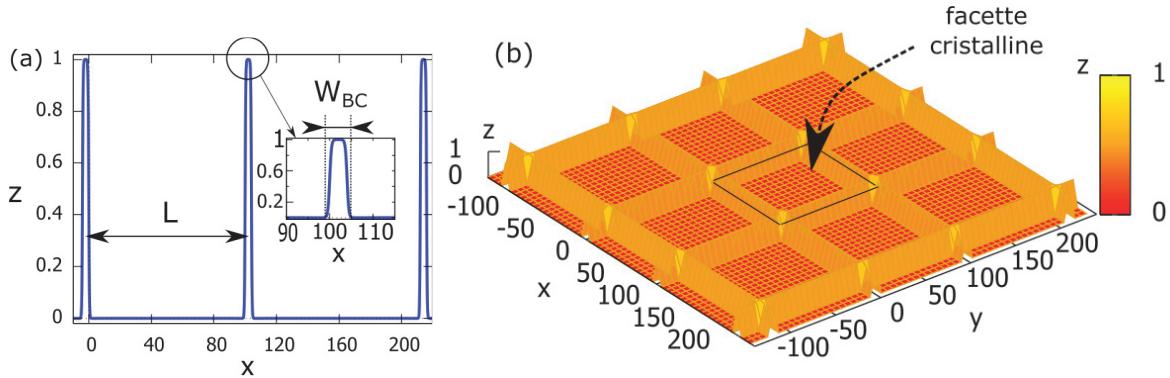


FIGURE 5.12: (a) Représentation de $A(x)$ sur une largeur $2\tilde{L}$. $A(x)$ est périodique de période $2\tilde{L}$. (b) Représentation de la fonction de bordure périodique $B(x, y)$ dans l'espace sur une zone de taille $3\tilde{L} \times 3\tilde{L}$. L'ordonnée z représente la valeur prise par la fonction B en ses coordonnées (x, y) . La fonction est représentée ici pour une grille de taille 108×108 . Les paramètres choisis sont $\tilde{L} = 108$, $\tilde{w}_{BC} = 8$, paramètre contrôlant la pente de $A'(x)$: $\tilde{w}_s = 0.2$.

5.3.3 Modification des équations

Nous modifions les équations en ajoutant cette fonction de bord. Les termes en bleu tiennent compte de cette fonction :

$$\partial_{\tilde{t}}\phi = \tilde{W}^2\nabla^2\phi - \tilde{f}'(\phi) + \tilde{\lambda}(1-B(x, y))g'(\phi)(\theta - \theta_{eq}) \quad (5.13)$$

$$\partial_{\tilde{t}}\theta = \tilde{\nabla}^2\theta + \frac{1}{2}\partial_{\tilde{t}}\phi - B(x, y)(\theta - \theta_{BC})\tilde{\tau}, \quad (5.14)$$

où $\tilde{\tau} = \frac{\tau_\phi}{\tau_{BC}}$, avec τ_{BC} le temps caractéristique nécessaire à ce que la concentration dans la bordure atteigne la valeur θ_{BC} fixée par le réservoir extérieur, dans la région où la fonction B ne s'annule pas. De plus, τ_ϕ est le temps caractéristique d'évolution du champ de phase.

Le dernier terme de la seconde équation est un terme source de concentration dans les bords du système. Nous prévoyons que la valeur de θ au bord de la facette atteigne la valeur θ_{BC} rapidement à chaque variation du champ de phase, donc $\tilde{\tau}$ doit être supérieur à 1. De plus, l'Eq. (5.13) implique que le champ de phase ϕ n'est plus couplé au champ de concentration et relaxe donc vers une configuration d'équilibre quand $B=1$. La fonction B permet de contourner le problème des limites non périodiques tout en continuant d'utiliser les opérations de transformées de Fourier pour la rapidité de compilation. Une deuxième possibilité envisagée est de supprimer également l'effet du potentiel dans la bordure. Cela se traduit par :

$$\partial_{\tilde{t}}\phi = \tilde{W}^2\tilde{\nabla}^2\phi - [\tilde{f}'(\phi) - \tilde{\lambda}(\theta - \theta_{eq})g'(\phi)](1-B(x, y)), \quad (5.15)$$

$$\partial_{\tilde{t}}\theta = \tilde{\nabla}^2\theta + \frac{1}{2}\partial_{\tilde{t}}\phi - B(x, y)(\theta - \theta_{BC})\tilde{\tau}. \quad (5.16)$$

Dans ce cas, le champ de phase ϕ obéit à une équation de diffusion simple dans la zone de bord avec $B=1$. Le champ de phase relaxe alors vers une fonction harmonique obéissant à l'équation de Laplace $\Delta\phi = 0$ dans la zone du bord, et qui doit se raccorder à la valeur de ϕ au bord de la facette.

Les différences entre les modèles (5.13-5.14) et (5.15-5.16) résident dans le raccordement des marches au niveau des bords. Cependant, nous n'avons pas observé de différence importante dans la dynamique des marches en utilisant les équations (5.13) et (5.15), ce qui nous laisse penser que nous pouvons utiliser indifféremment les deux équations différentes. Nous discuterons avec plus de détails la différence entre ces deux systèmes d'équations dans les sections 5.3.6 et 5.3.7. Finalement, il est important de noter que l'introduction des termes liés à la fonction B dans les Eqs. (5.14) et (5.16) brise la conservation de la masse. Ce caractère non-conservé de la dynamique

est dû au réservoir de particules considéré à l'extérieur de la zone de contact entre le cristal et le substrat.

5.3.4 Résolution des équations modifiées

L'ensemble des images de simulations des Figures 5.13 et 5.14 provient d'une résolution du système d'équations (5.13-5.14). Les Figures 5.13 et 5.14 sont réalisées respectivement avec $\theta_{\text{init}} = 0.7$ et $\theta_{\text{init}} = 1.3$.

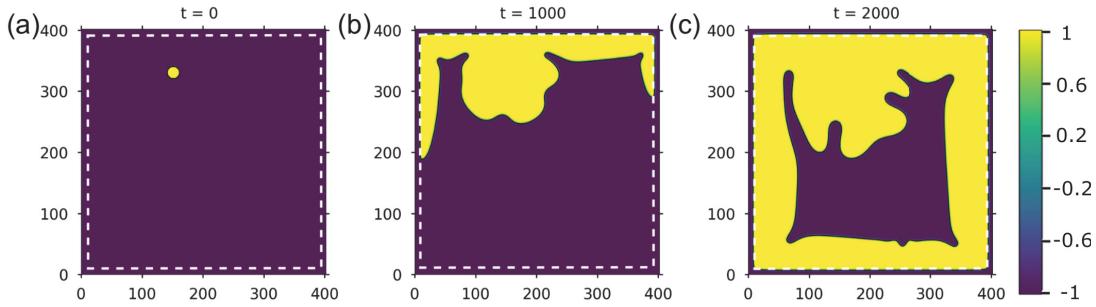


FIGURE 5.13: Simulations de l'évolution temporelle du système dans les mêmes conditions que ceux de la simulation de la Figure 5.10, mais cette fois en tenant compte de la fonction de bord B . La même instabilité est observée avec la formation de dentrites. Une accélération de la croissance du cristal se produit au niveau des bords de facette. Paramètres choisis : $\tilde{L} = 400$, $\tilde{w}_{\text{BC}} = 8$, $\tilde{w}_s = 0.2$, $\theta_{\text{BC}} = \theta_{\text{init}} = 0.7$, $\tilde{W} = 1$ et $\tilde{\lambda} = 3$.

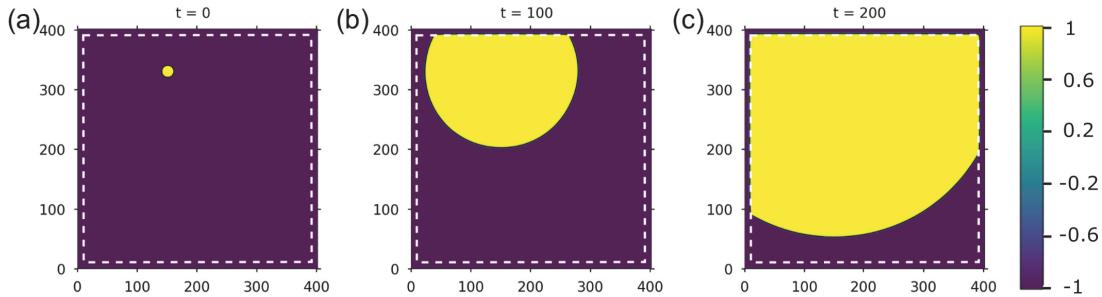


FIGURE 5.14: Simulations de l'évolution temporelle du système dans les mêmes conditions que ceux de la simulation de la Figure 5.9, en tenant compte cette fois de la fonction de bord B . La même croissance isotrope est observée jusqu'à contact avec le bord de facette. L'accélération de la croissance du cristal au niveau des bords de facette n'est pas observée car l'apport de particules dans la solution est plus important que l'apport par les bords de facette. Paramètres choisis : $\tilde{L} = 400$, $\tilde{w}_{\text{BC}} = 8$, $\tilde{w}_s = 0.2$, $\theta_{\text{BC}} = \theta_{\text{init}} = 1.3$, $\tilde{W} = 1$ et $\tilde{\lambda} = 3$.

Une similarité a été observée pour les dynamiques avec et sans fonction de bord, lorsque la marche est éloignée des bords de facette. La marche ne sort pas de la facette au contact des bords. De plus, au niveau des bords, une différence importante a été observée dans le cas de la Figure 5.13, avec l'accélération de la croissance due à la présence d'une concentration en particules plus élevée. La même accélération n'est pas observée sur la Figure 5.14 car la concentration au bord n'est pas plus élevée qu'au cœur de facette. Cette différence de comportement : instabilité et croissance accélérée sur les bords pour les taux de couverture $\theta < 1$ (Figure 5.13), et sans instabilité ni accélération sur les bords pour les taux de couverture $\theta > 1$ (Figure 5.14) est également observée dans les expériences de [6] comme on peut le voir sur les Figures 5.15 et 5.2.

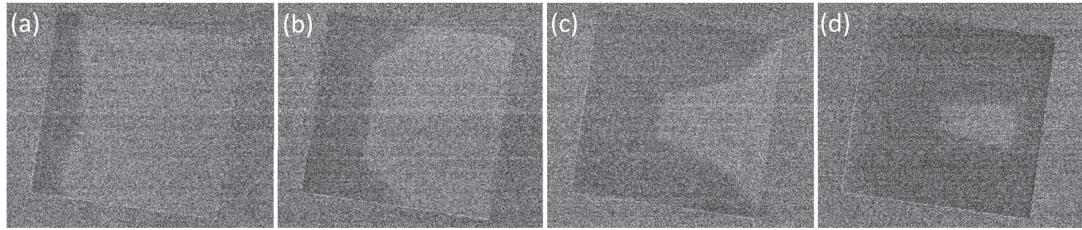


FIGURE 5.15: Croissance d'une marche atomique. Les zones sombres correspondent à une distance plus faible entre la surface du cristal et la surface du verre. Elles représentent ainsi une nouvelle marche se propageant de manière isotrope sur le cristal. La sursaturation est $\sigma_s = 0.051$ et la distance typique avec le substrat est estimée à $\zeta \approx 30$ nm. La série d'images est tirée de [6]. L'intervalle de temps entre deux images est de l'ordre de 0.6 s.

5.3.5 Croissance de plusieurs marches, modification du potentiel

Dans les expériences, plusieurs marches atomiques croissent simultanément comme le montre la Figure 5.16, tirée du même article [6]. Nous cherchons à inclure cette possibilité dans notre modèle.

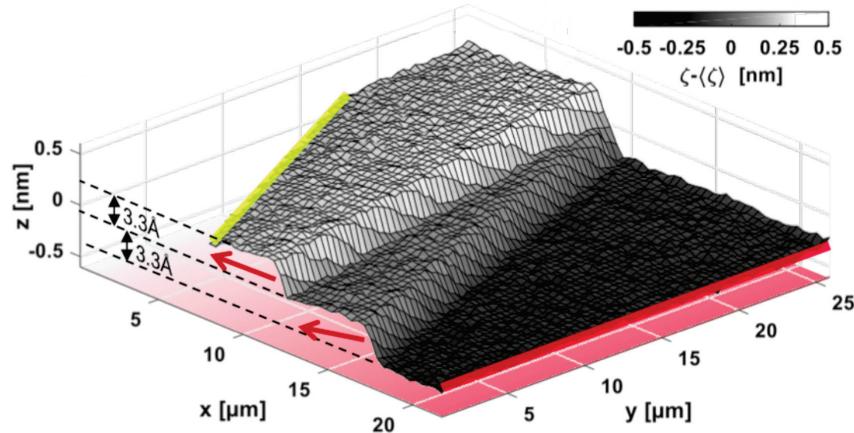


FIGURE 5.16: Reconstruction de la hauteur locale du cristal dans l'expérience de la Figure 5.1. Deux marches atomiques se propagent simultanément. Les flèches rouges indiquent la direction de croissance des marches [6].

Pour cela, nous modifions le potentiel en double puits en un potentiel sinusoïdal défini par l'équation (5.17). Chacun des minima est ajusté sur une valeur entière de ϕ comme indiqué sur la Figure 5.17(a). Ils représentent les différentes positions d'équilibre du système, c'est-à-dire les hauteurs de marche.

$$\tilde{f}(\phi) = -\frac{1}{2\pi} \cos(2\pi\phi) \quad (5.17)$$

$$g'(\phi) = 1 - \cos(2\pi\phi) \quad (5.18)$$

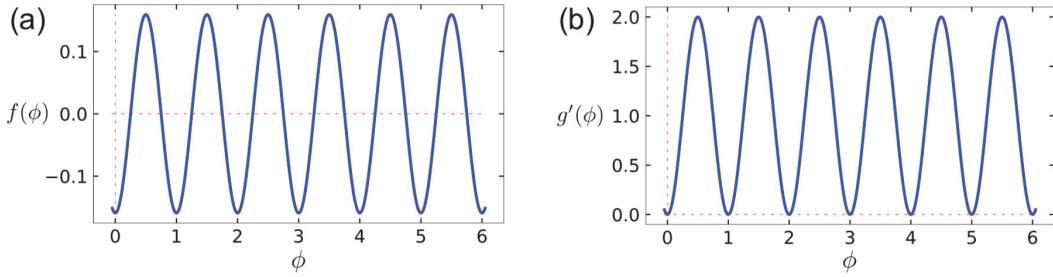


FIGURE 5.17: (a) Potentiel sinusoïdal pour \tilde{f} . Chaque creux est un point d'équilibre du système baignant dans ce potentiel. (b) La fonction g est choisie de manière à ce que g' et g'' s'annulent pour les minima de \tilde{f} .

Les simulations sont réalisées avec ce nouveau potentiel, et une condition initiale gaussienne définie par l'Eq. (5.9) d'une hauteur $N_{\text{step}} = 5$ (c'est-à-dire que la protubérance initiale à une hauteur de 5 marches). Une telle condition initiale est artificielle et ne correspond a priori pas à une configuration physique attendue dans la plupart des expériences. Cependant, elle peut correspondre au collage d'une nano-particule. Ce mode de croissance par collage de particules cristallines ou amorphes, a par exemple déjà été observé dans le cas de la croissance de la Calcite (Refs. [125]-[127])

Deux choix de paramètres sont respectivement utilisés : $\theta_{\text{init}} = \theta_{\text{BC}} = 0.7$ sur les Figures 5.18(a-c) et $\theta_{\text{init}} = \theta_{\text{BC}} = 1.3$ sur les Figures 5.19(a-c) pour une condition initiale décentrée. Les Figures 5.18(d-f) et 5.19(d-f) représentent l'évolution du profil du taux de couverture θ . Les dynamiques obtenues sont assez différentes par rapport au cas à une seule marche, le régime de croissance dendritique notamment n'est plus observé. L'accélération de la dynamique au niveau des contours est observée dans les deux cas, contrairement au cas avec un potentiel en double puits et $\theta_{\text{init}} = 1.3$ sur la Figure 5.14.

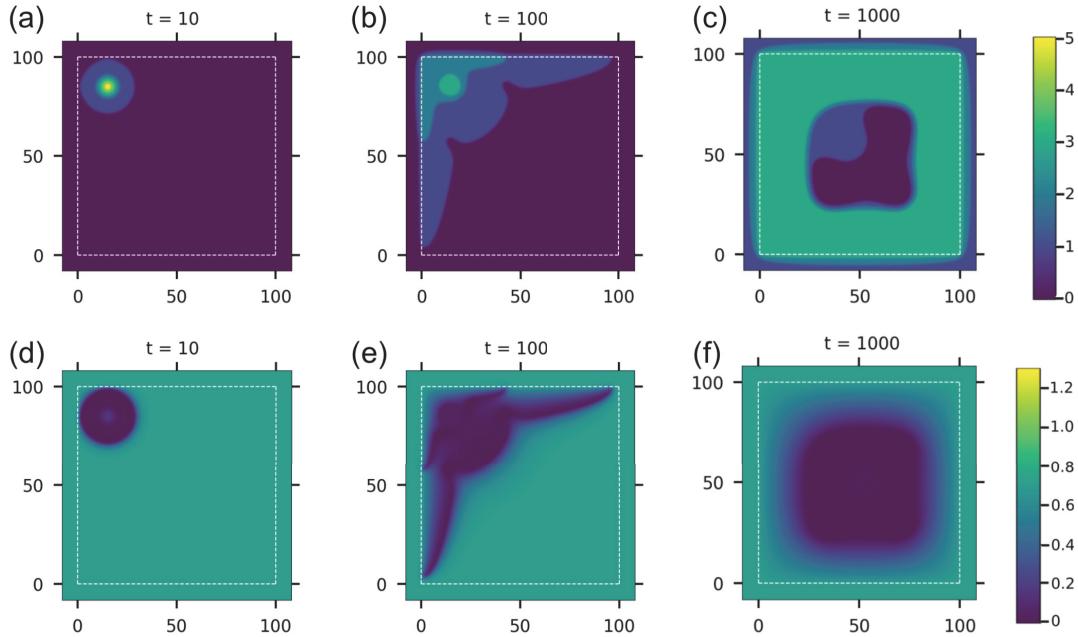


FIGURE 5.18: Propagation de marches atomiques. Condition initiale gaussienne de hauteur 5 décalée de 30 unités vers le haut et 10 unités vers la gauche. La zone d'impact de la fonction de bord carré est représentée en pointillés blancs. Paramètres choisis : $\tilde{L} = 108$, $\tilde{w}_{\text{BC}} = 8$, $\tilde{w}_s = 0.2$, $\theta_{\text{init}} = \theta_{\text{BC}} = 0.7$, $\tilde{W} = 1$ et $\tilde{\lambda} = 3$. (a-c) Évolution de ϕ . La barre de couleur indique la hauteur de chaque marche. (d-f) Évolution de θ . La barre de couleur indique la valeur du taux de couverture.

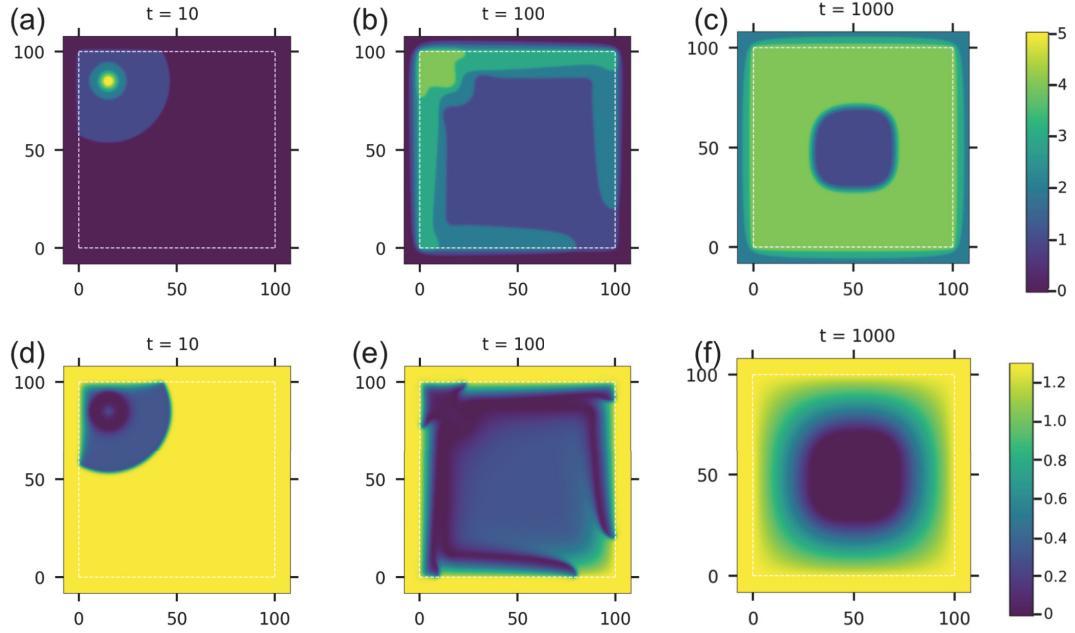


FIGURE 5.19: Propagation de marches atomiques. Condition initiale gaussienne de hauteur 5 décalée de 30 unités vers le haut et 10 unités vers la gauche. La zone d’impact de la fonction de bord carrée est représentée en pointillés blancs. Paramètres choisis : $\tilde{L} = 108$, $\tilde{w}_{BC} = 8$, $\tilde{w}_s = 0.2$, $\theta_{init} = \theta_{BC} = 1.3$, $\tilde{W} = 1$ et $\tilde{\lambda} = 3$. (a-c) Évolution de ϕ . La barre de couleur indique la hauteur de chaque marche. (d-f) Évolution de θ . La barre de couleur indique la valeur du taux de couverture.

Les résultats des simulations des Figures 5.18(a-c) et 5.19(a-c) mènent toutes les deux à la formation d’une cavité (trou) au centre de la facette. Ce phénomène a été observé expérimentalement [128]. Avant de poursuivre le développement du modèle, nous cherchons maintenant à mieux comprendre les différences entre les dynamiques résultant des deux systèmes d’équations présentés dans la section 5.3.3.

5.3.6 Choix du système d’équations modifiées

Deux choix de modification des équations ont été proposés en Sec. 5.3.3. Les dynamiques au cœur de la facette sont sensiblement les mêmes. Les différences notables se retrouvent dans la zone de bord de facette. Nous pouvons nous référer à la Figure 5.20 pour les comparaisons des deux systèmes d’équation.

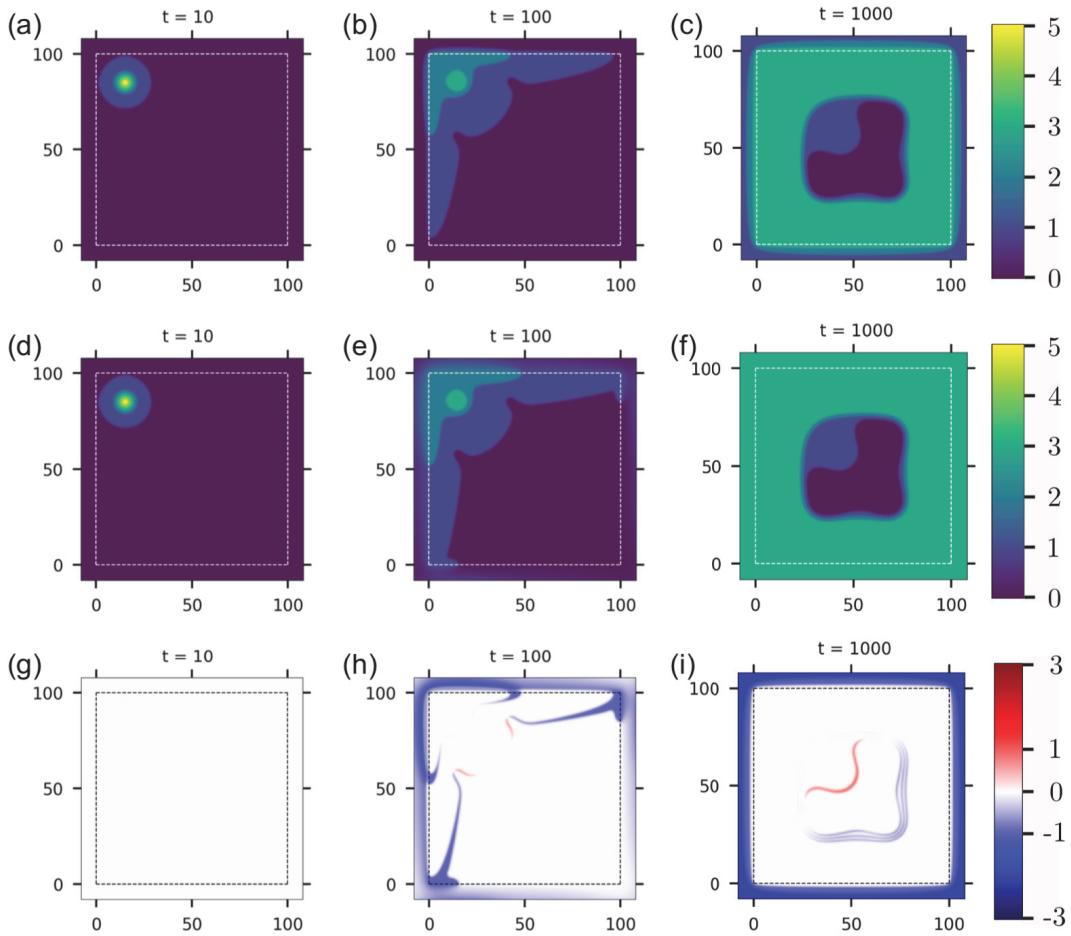


FIGURE 5.20: Propagation de 3 marches. Condition initiale gaussienne de hauteur 3 décalée de 35 unités vers le haut et vers la gauche. La barre de couleur indique le numéro de chaque marche. Paramètres choisis : $\tilde{L} = 108$, $\tilde{w}_{BC} = 8$, $\tilde{w}_s = 0.2$, $\theta_{\text{init}} = \theta_{BC} = 0.7$, $\tilde{W} = 1$ et $\tilde{\lambda} = 3$. (a-c) Résolution des équations (5.13) et (5.14). (d-f) Résolution des équations (5.15) et (5.16). (g-i) Différence d'image entre les 2 modèles.

D'un côté la solution numérique des Eqs. (5.13-5.14) donne une présence de plusieurs marches dans le bord, ce qui se voit sur les Figures 5.20(a-c). De l'autre côté avec les Eqs. (5.15-5.16), une seule marche très diffuse se propage bien au-delà des bords de facette et rejoint le côté opposé par condition aux limites périodiques, ce qui s'observe sur les Figures 5.20(d-f). La différence entre les deux solutions s'observe sur les Figures 5.20(g-i).

En zoomant au niveau du contour, comme nous pouvons le voir sur la Figure 5.21, la différence majeure se retrouve dans les conditions de raccordement. En régime stationnaire, $\theta = \theta_{\text{eq}}$, $\partial_t \phi = 0$ et l'Eq. (5.13) se transforme en

$$\tilde{W}^2 \tilde{\nabla}^2 \phi + \tilde{f}'(\phi) = 0, \quad (5.19)$$

à la fois au cœur et sur le bord de facette. Les marches n'ont pas d'orientation définie a priori. Cependant, dans ces configurations, une marche arrive tangentiellement à la bordure, où elle n'est plus couplée au champ de concentration θ . La suivante se retrouve dans la même configuration et s'aligne avec la précédente. Ainsi, nous observons un paquet de plusieurs marches alignées les unes aux autres et tangentielles avec la bordure. De l'autre, $\theta = \theta_{\text{eq}}$, $\partial_t \phi = 0$ et l'Eq. (5.15) se transforme en

$$\tilde{W}^2 \tilde{\nabla}^2 \phi + \tilde{f}'(\phi) = 0 \quad \text{au cœur de la facette ; } B = 0 \quad (5.20)$$

$$\tilde{\nabla}^2 \phi = 0 \quad \text{sur le bord de facette ; } B = 1 \quad (5.21)$$

Ainsi, la marche devrait être clairement définie au cœur de la facette mais diffuse et donc plus large sur le bord.

La Figure 5.21(a) représente l'évolution d'une marche près de la bordure en régime de croissance proche équilibre par résolution de l'Eq. (5.13). La Figure 5.21(b) est la résolution de l'Eq. (5.15). Sur la Figure 5.21(c), chaque pixel a une intensité calculée par la différence entre les deux premières images (a)-(b), et la Figure (d) est un zoom $\times 16$ de la zone en haut à gauche de l'écran.

Cette image s'interprète de la manière suivante : dans les régions blanches, la dynamique est similaire dans les deux cas ; dans les régions bleues, ϕ de l'Eq. (5.15) s'étend plus largement ; dans les régions rouges, ϕ de l'Eq. (5.13) domine. Ainsi, nous remarquons que la marche est plus efficacement repoussée dans le cas dans le cas (5.13). La marche est alors plus fine et plus droite (épaisseur W), tandis que dans l'autre cas, la marche est plus diffuse et donc plus large. Nous pouvons même voir par la légère teinte bleutée dans les coins supérieur droit et inférieur gauche de la Figure 5.21(c) que la marche du modèle (5.15-5.16) s'étend bien au-delà de la zone de bordure et qu'elle rejoint les autres côtés par condition aux limites périodiques.

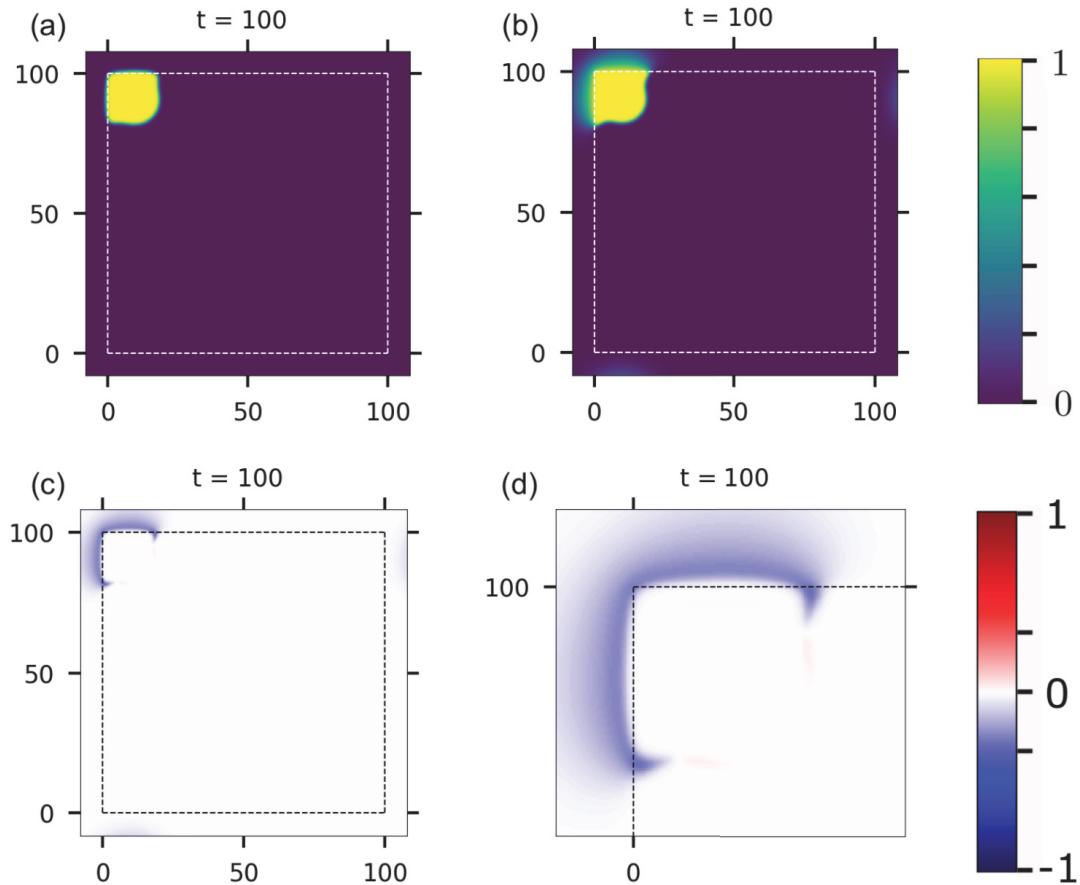


FIGURE 5.21: Raccordement des marches au bord en régime de croissance lente. (a) Résolution dans le cas des Eqs. (5.13) et (5.14). (b) Résolution dans le cas des Eqs. (5.15) et (5.16). (c) Différence entre les deux premières images : (a) - (b). (d) Zoom $\times 16$ sur la zone de bord. Propagation de marches atomiques. Condition initiale gaussienne de hauteur 1 décalée de 40 unités vers le haut et la gauche. Paramètres choisis : $\tilde{L} = 108$, $\tilde{w}_{BC} = 8$, $\tilde{w}_s = 0.2$, $\theta_{init} = \theta_{BC} = 0.2$, $\tilde{W} = 1$ et $\tilde{\lambda} = 3$.

Le raccordement avec les marches se repoussant entre elles semble être plus proche des observations expérimentales de bord de facette cristalline [2], [129]. Il est établi que les marches atomiques se repoussent entre elles. Cependant, cette répulsion effective n'est pas bien comprise ni contrôlée dans le modèle (5.15-5.16). Nous allons donc présenter une stratégie de modélisation différente qui incorpore un ingrédient de répulsion des marches lorsqu'elles s'approchent du bord

de facette.

5.3.7 Modification du bord de facette

Une possibilité est de modifier l'énergie libre en ajoutant un terme $\gamma B\phi$ dans l'énergie libre

$$\mathcal{F}[\phi, \theta] = \int d\vec{x} \left\{ \frac{\alpha}{2} (\nabla\phi)^2 + f(\phi) + \frac{\lambda}{2} (\theta - \theta_{\text{eq}})^2 + \gamma B\phi \right\}. \quad (5.22)$$

Le dernier terme correspond au coût énergétique pour faire pénétrer les marches dans la zone d'interface de la facette. La création d'une marche dans cette zone est donc coûteuse en énergie. Un effet répulsif des marches au niveau du bord de la facette est ainsi attendu. Les équations sont finalement modifiées en :

$$\partial_{\tilde{t}}\phi = \tilde{W}^2 \tilde{\nabla}^2\phi - \tilde{f}'(\phi) + \tilde{\lambda}(1 - B(x, y))g'(\phi)(\theta - \theta_{\text{eq}}) - \tilde{\gamma}B(x, y) \quad (5.23)$$

$$\partial_{\tilde{t}}\theta = \tilde{\nabla}^2\theta + \frac{1}{2}\partial_{\tilde{t}}\phi - B(x, y)(\theta - \theta_{\text{BC}})\tilde{\tau}. \quad (5.24)$$

De plus, nous privilégions le premier système d'équations (5.13) et (5.14) comme base de travail. Au centre de la facette où $B(x, y) = 0$, ces équations deviennent :

$$\partial_{\tilde{t}}\phi = \tilde{W}^2 \tilde{\nabla}^2\phi - \tilde{f}'(\phi) + \tilde{\lambda}g'(\phi)(\theta - \theta_{\text{eq}}), \quad (5.25)$$

$$\partial_{\tilde{t}}\theta = \tilde{\nabla}^2\theta + \frac{1}{2}\partial_{\tilde{t}}\phi, \quad (5.26)$$

tandis qu'au bord de la facette où $B(x, y) = 1$, elles deviennent :

$$\partial_{\tilde{t}}\phi = \tilde{W}^2 \tilde{\nabla}^2\phi - \tilde{f}'(\phi) - \tilde{\gamma}, \quad (5.27)$$

$$\partial_{\tilde{t}}\theta = \tilde{\nabla}^2\theta + \frac{1}{2}\partial_{\tilde{t}}\phi - \tilde{\tau}(\theta - \theta_{\text{BC}}). \quad (5.28)$$

Nous avons donc pu écrire un modèle de croissance de marches atomiques sur une facette cristalline en utilisant une méthode de résolution spectrale. Nous avons notamment contourné les limitations relatives aux conditions aux limites périodiques. Mais dans les expériences, le cristal est confiné par un substrat. C'est pourquoi nous voulons ajouter une interaction entre le substrat et le cristal.

Dans la suite, nous allons d'abord compléter le modèle par l'ajout d'une interaction avec le substrat et du mouvement global du cristal. Nous allons ensuite tester le modèle complet numériquement.

5.4 Interaction avec le substrat

5.4.1 Nouvelles variables

Dans la première partie du chapitre, le substrat a été considéré plat sans interaction avec le cristal. Pour un cristal en croissance dans un pore, le substrat qui correspond aux parois du pore n'est pas nécessairement lisse. Il peut y avoir des impuretés ou des défauts de conception à sa surface comme dans les expériences de la Ref. [6]. De plus, le cristal ressent une interaction répulsive de la part du substrat, principalement dû à la pression de disjonction du film mince entre les deux. L'objectif du prochain paragraphe est de tenir compte à la fois de cette nouvelle interaction, du mouvement global du cristal et d'un substrat non plan. Les nouvelles grandeurs mises en jeu sont définies sur le schéma de la Figure 5.22.

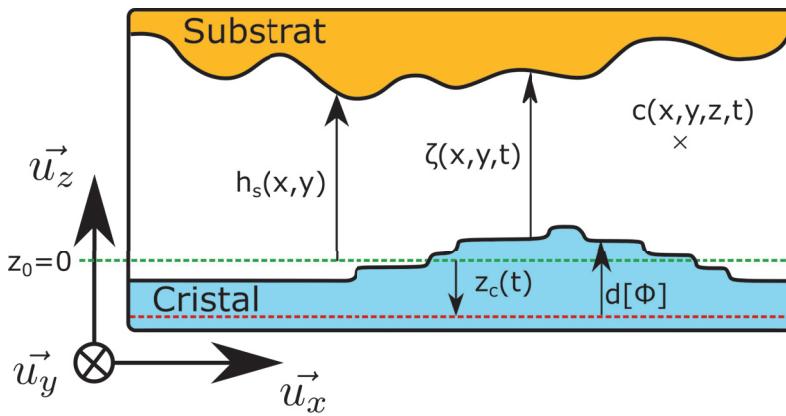


FIGURE 5.22: Schéma du système et définition des grandeurs. Le cristal est représenté en bleu, la solution en blanc et le substrat en orange. La ligne pointillée verte est fixée en $z_0 = 0$ dans le référentiel de l'expérience, quelle que soit la position du cristal. La ligne pointillée rouge permet de définir la position du cristal (c'est-à-dire d'un point fixé par exemple à un atome du cristal) par rapport à l'origine $z_0 = 0$. Elle est associée à la coordonnée $z_c(t)$. La grandeur $d[\phi(x, y, t)]$ représente la hauteur des marches atomiques en un point (x, y) . La concentration en particules est notée $c(x, y, z, t)$. La hauteur du substrat notée $h_s(x, y)$ donne la distance entre la coordonnée z_0 et le substrat. Elle peut varier dans l'espace, mais est constante dans le temps car le substrat est considéré immobile dans le référentiel de l'expérience. La distance entre le cristal et le substrat est notée $\zeta(x, y, t)$.

Sur le schéma 5.22, le cristal, la solution et le substrat sont représentés respectivement en bleu, en blanc et en orange. La ligne pointillée verte est fixée en $z_0 = 0$ dans le référentiel de l'expérience, quelle que soit la position du cristal. La ligne pointillée rouge est fixée au cristal. Afin de prendre en compte la possibilité de mouvement de translation global du réseau cristallin selon l'axe z , nous définissons la coordonnée $z_c(t)$. Elle donne la position du cristal par rapport à l'origine de la ligne pointillée verte $z_0 = 0$. La valeur négative de z_c sur le schéma indique que le cristal s'est fait repoussé à une distance plus éloignée du substrat (par rapport à la coordonnée initiale $z_c = 0$). La grandeur $d[\phi(x, y, t)]$ représente la hauteur des marches atomiques en un point (x, y, t) dans le référentiel du cristal. La concentration en particules dans le film liquide est notée $c(x, y, z, t)$. La hauteur du substrat notée $h_s(x, y)$ dépend des coordonnées d'espace x et y . Cependant, h_s ne dépend pas du temps : le substrat est immobile dans le référentiel de l'expérience. Enfin, la distance entre le cristal et le substrat est notée

$$\zeta(x, y, t) = h_s(x, y) - z_c(t) - d[\phi(x, y, t)]. \quad (5.29)$$

L'approximation $d[\phi] \approx a_{\perp} \phi$ est conservée de sorte que $\zeta(x, y, t) \approx h_s(x, y) - z_c(t) - a_{\perp} \phi(x, y, t)$.

La dérivation des équations est réalisée dans l'annexe D.1.2. Un bref développement des étapes importantes est rappelé ici. Nous rappelons que le taux de couverture θ est le nombre de couches supplémentaires qui seraient occupées par le solide si toute la concentration $c(x, y, z, t)$ était incorporée dans le solide. Nous définissons \bar{c} comme la concentration volumique moyenne de particules sur l'axe z :

$$\theta = \int_{z_c + d[\phi]}^{h_s} dz \Omega c(x, y, z) = \zeta \Omega \bar{c}(x, y), \quad (5.30)$$

avec

$$\bar{c}(x, y) = \frac{1}{\zeta} \int_{z_c + d[\phi]}^{h_s} dz c(x, y, z). \quad (5.31)$$

La surface moléculaire des particules dans une couche solide est notée Ω . La nouvelle variable qui traduit la concentration en particules est notée \mathcal{C} et définie par

$$\mathcal{C} = \theta \frac{a_{\perp}}{\zeta} = \Omega a_{\perp} \bar{c}. \quad (5.32)$$

où a_\perp est la hauteur d'une couche atomique dans le solide et $a_\perp \Omega$ est le volume atomique dans le solide. Avec cette définition, \mathcal{C} est la fraction de l'épaisseur de fluide qui serait occupée par le solide si toute la concentration $c(x, y, z, t)$ était incorporée dans le solide. \mathcal{C} est donc une quantité adimensionnée.

5.4.2 Nouvelles équations dynamiques

La dérivation des équations est réalisée dans l'annexe D.1.2. Ce calcul est directement inspiré des modèles développés dans la thèse de Luca Gagliardi [120], et récapitulé en Annexe D.1.2. La nouveauté essentielle apportée ici est la présence de marches atomiques. Les équations sont tirées de (D.75), (D.76) et (D.77), auxquelles nous avons rajouté le terme d'énergie γ définie par l'Eq. (5.22) ainsi que la fonction de bordure $B(x, y)$ avec la même procédure qu'en section 5.3.3. La dynamique est maintenant gouvernée par le système d'équations adimensionnées

$$\partial_{\tilde{t}}\phi = \tilde{W}^2 \tilde{\nabla}^2 \phi - \tilde{f}'(\phi) + g'(\phi) [\tilde{\lambda}(1-B)(\mathcal{C} - \mathcal{C}_{\text{eq}}) + \partial_{\tilde{\zeta}} \tilde{U}] - \tilde{\gamma} B \quad (5.33)$$

$$\partial_{\tilde{t}}\mathcal{C} = \partial_{\tilde{t}}\tilde{z}_c \frac{\mathcal{C}}{\tilde{\zeta}} - \frac{\partial_{\tilde{t}}\phi}{\tilde{\zeta}} [1 - \mathcal{C}] + [\tilde{\Delta}\mathcal{C} + \tilde{\vec{\nabla}}(\ln \tilde{\zeta}) \cdot \tilde{\vec{\nabla}}\mathcal{C}] - B(\mathcal{C} - \mathcal{C}_{\text{BC}})\tilde{\tau} \quad (5.34)$$

$$\partial_{\tilde{t}}\tilde{z}_c = \frac{1}{\tilde{\nu}} \left[\int d\tilde{x} \partial_{\tilde{\zeta}} \tilde{U} + \tilde{F}_{cz} \right], \quad (5.35)$$

où \tilde{W} est la largeur caractéristique d'une marche atomique, $\tilde{f}(\phi)$ le potentiel dans lequel baigne le système, $\tilde{\lambda}$ est la constante de couplage entre le champ de phase et le champ de diffusion, $g'(\phi)$ est la fonction de couplage définie par l'Eq. (5.18), $\tilde{\nu}$ est un temps adimensionné qui rend compte de la dissipation associée aux flux hydrodynamiques créés par les changements de l'épaisseur ζ du film liquide [120], \tilde{U} est le potentiel d'interaction entre le cristal et le substrat, \mathcal{C}_{BC} est la concentration fixée sur les bords par le réservoir de particules extérieur.

Ces trois équations dictent la nouvelle dynamique de croissance du cristal confiné représenté sur la Figure 5.22. Dans un premier temps, nous considérons que le cristal est fixé sur l'axe z , c'est-à-dire que la hauteur $z_c(t) = 0, \forall t$. Ainsi, sa dérivée temporelle $\partial_t z_c = u_{cz}$ s'annule également. La dynamique est alors restreinte aux équations (5.36) et (5.37) :

$$\partial_{\tilde{t}}\phi = \tilde{W}^2 \tilde{\nabla}^2 \phi - \tilde{f}'(\phi) + g'(\phi) [\tilde{\lambda}(1-B)(\mathcal{C} - \mathcal{C}_{\text{eq}}) + \partial_{\tilde{\zeta}} \tilde{U}] - \tilde{\gamma} B \quad (5.36)$$

$$\partial_{\tilde{t}}\mathcal{C} = -\frac{\partial_{\tilde{t}}\phi}{\tilde{\zeta}} [1 - \mathcal{C}] + [\tilde{\Delta}\mathcal{C} + \tilde{\vec{\nabla}}(\ln \tilde{\zeta}) \cdot \tilde{\vec{\nabla}}\mathcal{C}] - B(\mathcal{C} - \mathcal{C}_{\text{BC}})\tilde{\tau} \quad (5.37)$$

Les différentes étapes numériques de la résolution de ces équations sont indiquées dans l'Annexe D.3. Dans le paragraphe suivant, nous nous intéressons précisément à un des nouveaux termes de ces équations : le potentiel surfacique $U(\zeta)$ qui est à l'origine de la force de répulsion entre le cristal et le substrat $U'(\zeta)$.

5.4.3 Potentiel répulsif

Nous envisageons deux formes de potentiel de répulsion entre le cristal et le substrat pour modéliser l'impact de la pression de disjonction. Ces différentes formes sont représentées graphiquement sur la Figure 5.23.

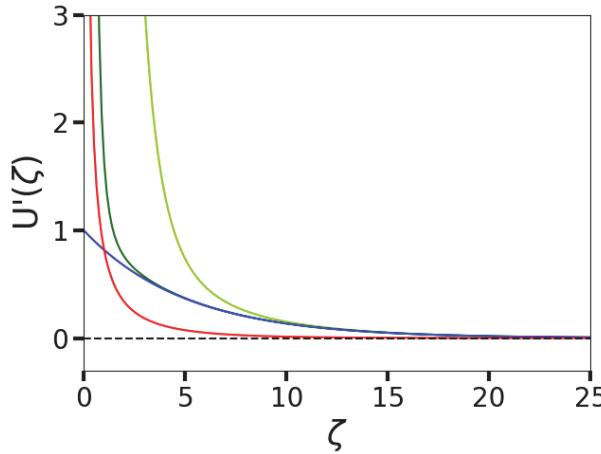


FIGURE 5.23: Plusieurs formes de potentiels répulsifs. Potentiel exponentiel en bleu, Eq. (5.38). Potentiel de Yukawa [130] en rouge. Potentiel hybride en vert, Eq. (5.41). $\alpha_{\text{pot}} = 0.2$ (vert foncé), $\alpha_{\text{pot}} = 1$ (vert clair), $\lambda_D = 5$, $U_0/\lambda_D = 1$.

5.4.3.1 Potentiel exponentiel

Des mesures expérimentales [131] ont été réalisées pour estimer la valeur de la pression de disjonction. Un potentiel exponentiel semble raisonnable. Le potentiel de répulsion électrostatique est un potentiel exponentiel (5.38), qui décroît sur une longueur caractéristique λ_D . D'après [6], en situation expérimentale $\lambda_D \in [0.1, 3]$ nm.

$$U(\zeta) = U_0 \exp(-\zeta/\lambda_D) \Rightarrow U'(\zeta) = -\frac{U_0}{\lambda_D} \exp(-\zeta/\lambda_D), \quad (5.38)$$

où λ_D est la longueur de Debye. C'est la distance caractéristique d'atténuation de l'interaction électrostatique. C'est la distance typique au-delà de laquelle le potentiel ne se fait plus ressentir.

Cependant, le potentiel exponentiel de l'Eq. (5.38) mène à une force finie quand $\zeta = 0$. Afin de garantir la non-pénétration du cristal et du substrat, nous avons introduit artificiellement une répulsion divergente à courte distance.

5.4.3.2 Potentiel hybride : exponentiel + Yukawa

Dans les simulations, nous préférons prendre un potentiel combiné entre une répulsion exponentielle et une répulsion divergente à courte distance, de manière à ce qu'il n'y ait jamais de pénétration du défaut au sein même du cristal. Nous gardons ainsi l'interaction physique à courte ou moyenne portée, et une partie de Yukawa [130] pour avoir une répulsion très forte à très courte portée. Le potentiel est choisi avec la forme suivante :

$$U(\zeta) = \int^{\zeta} \frac{d\zeta'}{\lambda_D} U_0 \left(\left(\frac{\alpha_{\text{pot}} \lambda_D}{\zeta'} \right)^k + 1 \right) \exp\{(-\zeta'/\lambda_D)\}. \quad (5.39)$$

Ainsi, la force de répulsion s'écrit

$$U'(\zeta) = -\frac{U_0}{\lambda_D} \left(\left(\frac{\alpha_{\text{pot}} \lambda_D}{\zeta} \right)^k + 1 \right) \exp\{(-\zeta/\lambda_D)\}, \quad (5.40)$$

et sa forme adimensionnée est ($\zeta = a_{\perp} \tilde{\zeta}$)

$$\partial_{\tilde{\zeta}} \tilde{U} = -\frac{\tilde{U}_0 a_{\perp}}{\lambda_D} \left(\left(\frac{\alpha_{\text{pot}} \lambda_D}{a_{\perp} \tilde{\zeta}} \right)^k + 1 \right) \exp\left\{(-a_{\perp} \tilde{\zeta}/\lambda_D)\right\}, \quad (5.41)$$

avec $\tilde{U}_0 = U_0/\beta$. L'exposant k est arbitrairement choisi, mais il faut que k ne soit pas trop grand pour éviter d'avoir des problèmes de résolution spatiale avec un potentiel trop vertical à courte

portée. On choisit $k \geq 3$ pour que la divergence pour les petites valeurs de ζ soit assez rapide, et pour que la décroissance exponentielle soit effective rapidement après que $\zeta > \lambda_D$. La valeur de α_{pot} est choisie de manière à ce que le potentiel reste exponentiel tant que $\zeta > \lambda_D$, donc nécessairement $\alpha_{\text{pot}} < 1$. Nous choisissons $\alpha_{\text{pot}} = 0.2$. Dans toute la suite, le potentiel choisi est celui de l'Eq. (5.41).

5.4.3.3 Condition de non-pénétration du défaut dans le cristal

Le substrat est supposé plat, à une distance initiale h_0 du cristal, avec ou sans défaut gaussien centré de hauteur h_1 :

$$h_s(x, y) = h_0 - h_1 \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma_1^2}((x - L/2)^2 + (y - L/2)^2)\right\}. \quad (5.42)$$

Nous définissons également le rayon de courbure de la pointe du défaut R , comme l'inverse de la courbure \mathcal{C}

$$R^{-1} = \mathcal{C} = \frac{h_1}{\sigma_1^2}. \quad (5.43)$$

Dans la suite, les valeurs adimensionnées considérées sont $\tilde{h}_0 = 25$, $\tilde{\sigma}_1 = 5$, $\tilde{h}_1 = 17.5$. Ainsi, $\tilde{\mathcal{C}} = 0.7$ et $\tilde{R} = 1.4$. Pour un substrat plat, il suffit de choisir $\tilde{h}_1 = 0$. Pour une représentation graphique de la forme du substrat, nous pourrons nous référer à la courbe orange de la Figure 5.24.

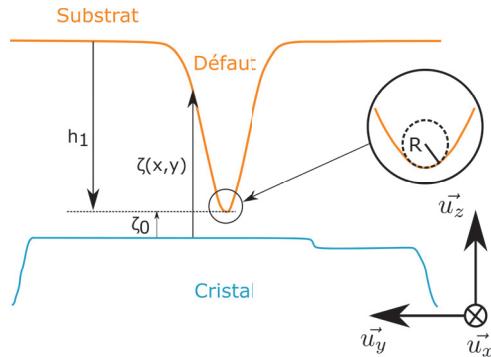


FIGURE 5.24: Schéma représentant un défaut au profil gaussien sur un substrat plat. La hauteur du défaut est notée h_1 , la distance entre le cristal et le substrat est notée ζ , la distance minimale entre le cristal et le défaut est notée ζ_0 , le rayon de courbure de la pointe du défaut est noté R . Le repère défini ici est utilisé sur toutes les vues en coupe du chapitre (i.e. les Figures 5.26(d-f) et leurs semblables).

D'après (5.35), pour $u_{cz} = 0$

$$F_{cz} = - \int d\vec{x} U'(\zeta). \quad (5.44)$$

Cette équation permet de déterminer le lien entre la force F_{cz} et la distance minimale ζ_0 à l'équilibre. On approxime la forme de la pointe du défaut par un profil parabolique,

$$\zeta(x, y) = \zeta_0 + \frac{(x^2 + y^2)}{2R} = \zeta_0 + \frac{r^2}{2R}, \quad (5.45)$$

avec $r^2 = x^2 + y^2$. Dans le cas d'un potentiel purement exponentiel, nous pouvons passer en

coordonnées cylindriques

$$F_{cz} = \int_0^\infty dr 2\pi r \frac{U_0}{\lambda_D} \exp\left\{-\frac{\zeta_0}{\lambda_D} - \frac{r^2}{2R\lambda_D}\right\} \quad (5.46)$$

$$= e^{-\zeta_0/\lambda_D} \frac{U_0}{\lambda_D} 2\pi \int_0^\infty dr r e^{-r^2/2R\lambda_D} \quad (5.47)$$

$$= e^{-\zeta_0/\lambda_D} U_0 2\pi R \int_0^\infty du u e^{-u^2/2} \quad (5.48)$$

$$F_{cz} = e^{-\zeta_0/\lambda_D} 2\pi R U_0. \quad (5.49)$$

Ainsi, nous pouvons réécrire la relation entre ζ_0 et F_{cz}

$$\zeta_0 = \lambda_D \ln \frac{U_0 2\pi R}{F_{cz}}. \quad (5.50)$$

Le défaut ne peut pas traverser le cristal, ainsi $\zeta_0 > 0$, ce qui se traduit par l'inéquation (5.51) écrite sous sa forme adimensionnée⁴

$$\tilde{F}_{cz} < 2\pi \tilde{R} \tilde{U}_0. \quad (5.51)$$

C'est une condition de non pénétration du défaut dans le cristal. Pour se trouver dans le régime de potentiel exponentiel, la force de poussée ne doit pas surpasser une valeur limite qui est définie par l'Eq. (5.51).

Il convient de noter que cette description est basée uniquement sur la partie exponentielle du potentiel. Elle est donc indicative et non exacte pour le cas du potentiel hybride de l'Eq. (5.41) utilisé dans les simulations.

Nous pouvons donc ajuster 2 paramètres pour un \tilde{F}_{cz} fixé : \tilde{R} et \tilde{U}_0 . Nous avons choisi $\tilde{R} = 1.4$ et $\tilde{U}_0 = 1$. Cependant, la morphologie du cristal est affectée par le défaut pour des valeurs de force $\tilde{F}_{cz} \geq 250$. Dans ce cas, $2\pi \tilde{R} \tilde{U}_0 = 8.8 \ll \tilde{F}_{cz}$, et la condition (5.51) n'est pas remplie. Cela signifie que dans ce régime, l'interaction entre le cristal et le substrat n'est pas purement exponentielle.

Par ailleurs, nous allons nous intéresser particulièrement au régime où le potentiel agit avec une intensité similaire sur toutes les terrasses du cristal. Il faut avoir une séparation d'échelles entre la longueur de Debye et la hauteur d'une marche

$$\lambda_D \gg a_\perp. \quad (5.52)$$

Pour cela, nous choisissons $\lambda_D/a_\perp = 5 \gg 1$.

Les Eqs. (5.36) et (5.37) étant décrites et tous les paramètres explicités, nous devons désormais fixer les conditions initiales.

5.4.4 Résolution des nouvelles équations et nouvelles conditions aux limites

L'idée est de modéliser le bord d'un cristal avec les éléments du modèle à notre disposition. Focalisons-nous d'abord sur les interactions entre les marches au niveau des bords.

5.4.4.1 Fonction de bord circulaire

Nous voulons décrire une croissance isotrope des marches atomiques. Dans ce cas, il est plus simple de faire évoluer les marches sur un cristal isotrope. C'est pourquoi nous choisissons de changer la fonction de bord en une fonction circulaire⁵ :

$$B_{\text{circ}}(x, y) = \frac{1 + \tanh \left[\left([(x - L/2)^2 + (y - L/2)^2]^{1/2} - (L - w_{\text{BC}})/2 \right) / w_s \right]}{2}. \quad (5.53)$$

⁴ $\tilde{R} = \sigma_1^2 / \tilde{h}_1 = \sigma_1^2 a_\perp (h_1 l_\phi^2)^{-1}$, $\tilde{U}_0 = U_0 / \beta$ et $\tilde{F}_{cz} = F_{cz} a_\perp (l_\phi^2 \beta)^{-1}$.

⁵ Il serait plus conventionnel de choisir une fonction B qui soit périodique pour s'assurer que les transformées de Fourier ne créent pas de bruit additionnel. Cependant, les simulations réalisées ici avec B constituée à partir de fonctions tanh ne semblent pas être perturbées. La convergence de la fonction tanh vers sa limite loin du bord semble être suffisamment rapide pour ne pas mener à des discontinuités aux limites de la boîte de simulation.

Cette fonction est représentée sur la Figure 5.25.

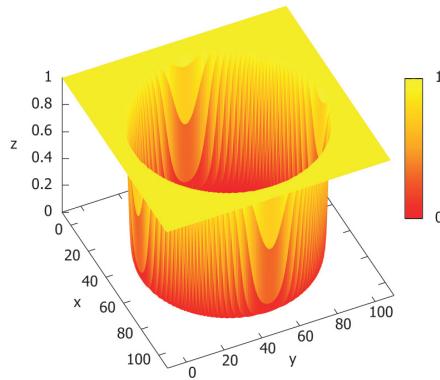


FIGURE 5.25: Représentation de la fonction de bord circulaire B_{circ} dans l'espace.

De plus, les interactions entre les marches ont deux origines : une répulsion élastique et une répulsion entropique qui présentent toutes les deux la même loi d'échelle : un potentiel d'interaction décroissant avec le carré de l'inverse de la distance entre les marches $E_{\text{int}} \propto d^{-2}$ [8]. Cependant, dans ce modèle de champ de phase, l'interaction entre les marches est à contrario exponentielle car les solutions des marches dans les équations de champ de phase décroissent exponentiellement quand on s'écarte de la marche [132], [133]. Ceci peut être vu explicitement dans le cas du potentiel à double puits dans l'Eq. (5.7) qui donne une solution en \tanh qui tend exponentiellement vers ± 1 loin de la marche [134].

Nous ne prétendons pas modéliser de manière plus précise l'interaction entre les différentes marches. Nos efforts sont concentrés sur la dynamique au centre de la facette, tout en prenant en compte de manière simplifiée la physique des interactions au bord de la facette.

Dans la suite, nous imposons la présence d'un paquet de marches au voisinage du bord de la facette, ce qui est souvent le cas au bord des facettes réelles [2]. Ainsi, la dynamique des marches au coeur de la facette n'interagit avec la région au bord de la facette qu'à travers la première marche de ce paquet de marches. Dans cette situation, c'est seulement la dernière marche du paquet qui interagit directement avec le bord de la facette par le terme de répulsion γ de l'Eq. (5.23).

5.4.4.2 Substrat plat et cristal fixé

Les simulations sont réalisées avec une condition initiale de 5 marches circulaires au-dessus desquelles une protubérance gaussienne de 5 marches est déposée. La concentration initiale est choisie constante partout avec une valeur $\mathcal{C} = \mathcal{C}_{\text{init}}$, la condition fixée par le réservoir extérieur correspond à la même concentration imposée dans la zone de bord $\mathcal{C}_{\text{BC}} = \mathcal{C}_{\text{init}}$, et la concentration d'équilibre est fixée à $\mathcal{C}_{\text{eq}} = 0$. Les Figures 5.26(a-c) montrent la facette cristalline vue de dessus avec x en abscisse et y en ordonnée. Les Figures 5.26(d-f) représentent une vue en coupe à $x = 50$. Le cristal est représenté en bleu, le substrat en orange.

Le cristal croît de manière isotrope jusqu'à atteindre un bord de facette.

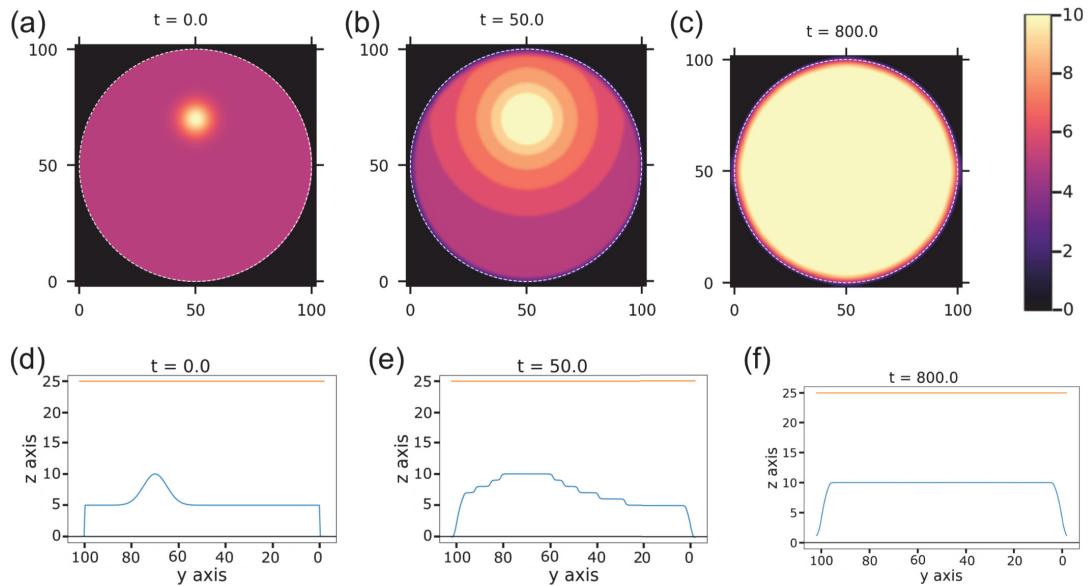


FIGURE 5.26: Étalement d’une protubérance gaussienne de hauteur 5, décalée de 20 unités vers le haut, sur une terrasse de hauteur 5. Paramètres choisis : $\tilde{L} = 104$, $\tilde{w}_{BC} = 4$, $\tilde{w}_s = 0.2$, $\tilde{W} = 1$, $\mathcal{C}_{BC} = \mathcal{C}_{init} = 0.2$, $\tilde{\gamma} = 1$ et $\tilde{\lambda} = 3$. (a-c) Évolution de ϕ . La coordonnée en abscisse est x , et y est en ordonnée. La barre de couleur indique le numéro de chaque marche. (d-f) Les figures représentent une vue en coupe à $x = 50$. Le sens de l’abscisse y est inversé.

Un zoom sur les 10 marches au bord en régime stationnaire est alors réalisé avec ces nouvelles conditions et visualisé sur la Figure 5.27.

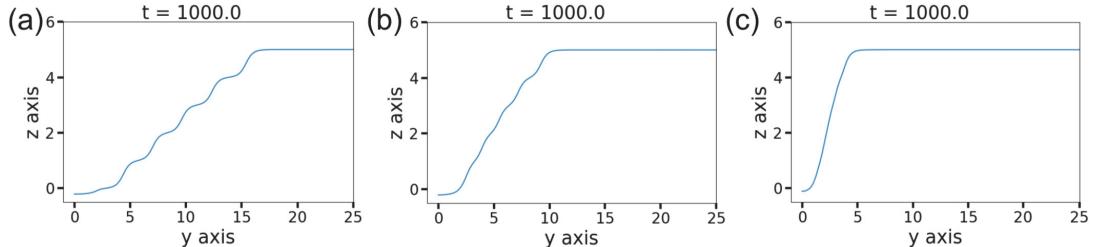


FIGURE 5.27: Profil de 10 marches en bord de facette pour 3 valeurs de concentration initiale. Conditions de bords circulaires. a) $\mathcal{C}_{init} = 0.002$. b) $\mathcal{C}_{init} = 0.02$. c) $\mathcal{C}_{init} = 0.2$.

Nous pouvons remarquer sur la Figure 5.27 que la terrasse la plus basse se retrouve à un niveau $\phi < 0$. Dans la zone où la fonction $B(x, y)$ est non nulle, il y a un terme énergétique $\gamma B(x, y)\phi$ additionnel qui s’équilibre avec l’énergie du potentiel dans l’Eq. (5.27). Cela revient à considérer que le système baigne dans un potentiel modifié $f_{modif} = f(\phi) + \gamma B(x, y)\phi$. Le nouvel état d’équilibre n’est alors pas une valeur entière de ϕ lorsque $B(x, y)$ ne s’annule pas.

5.4.4.3 Défaut gaussien centré sur le substrat et cristal fixé

Un défaut gaussien est ajouté au substrat. Il est représenté par un cercle blanc pointillé de rayon $\sigma = 5$ sur les images de simulation Figure 5.28. La condition initiale reste la même, c'est-à-dire la présence d'une protubérance initiale sur la facette.

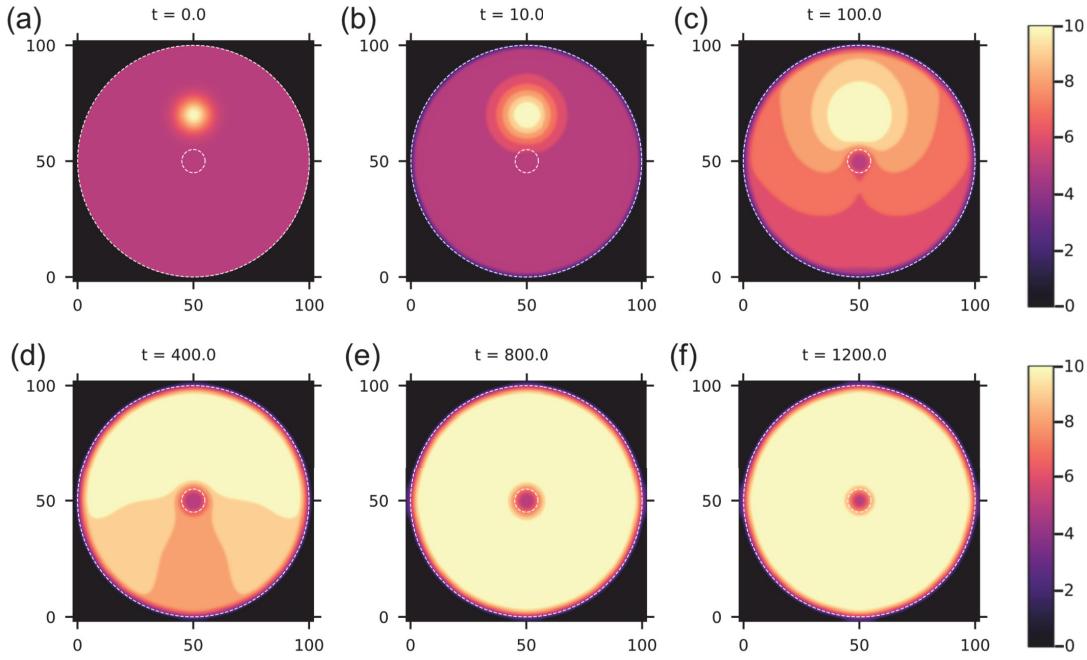


FIGURE 5.28: (a-f) Propagation d'une nucléation gaussienne de hauteur 5, décalée de 20 unités vers le haut, sur une terrasse de hauteur 5. Présence d'un défaut gaussien centré de hauteur 17.5 et d'écart-type $\sigma = 5$. La coordonnée en abscisse est x , et y est en ordonnée. La barre de couleur indique le numéro de chaque marche. Paramètres choisis : $\tilde{L} = 104$, $\tilde{w}_{BC} = 4$, $\tilde{w}_s = 0.2$, $\tilde{W} = 1$, $\mathcal{C}_{BC} = \mathcal{C}_{init} = 0.2$, $\tilde{\gamma} = 1$ et $\tilde{\lambda} = 3$.

Les figures 5.29 représentent les vues en coupe suivant l'axe $x = 50$. La position du cristal est fixée à la coordonnée 0. Le substrat est représenté en orange.

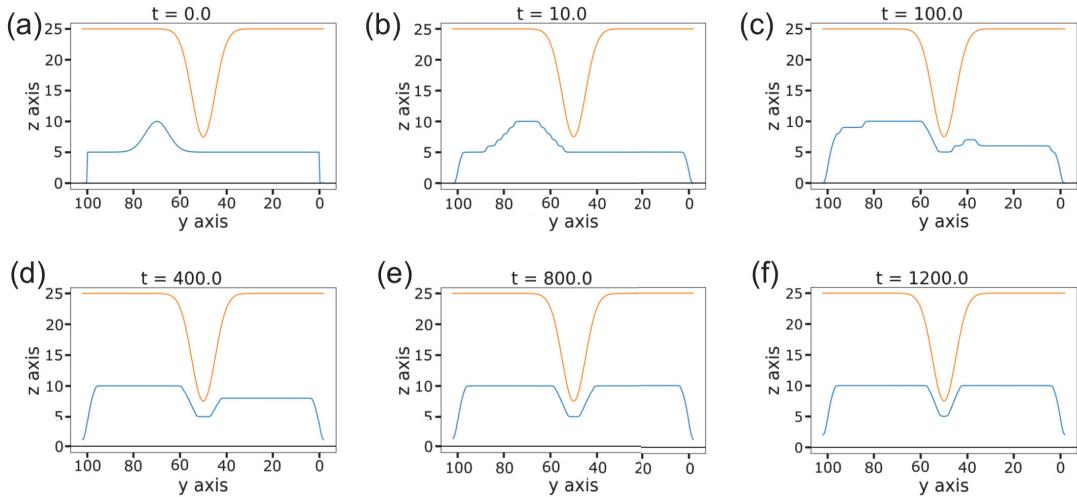


FIGURE 5.29: (a-f) Vue en coupe à $x = 50$ associée aux simulations de la Figure 5.28. Paramètres choisis : $\tilde{L} = 104$, $\tilde{w}_{BC} = 4$, $\tilde{w}_s = 0.2$, $\tilde{W} = 1$, $\mathcal{C}_{BC} = \mathcal{C}_{init} = 0.2$, $\tilde{\gamma} = 1$ et $\tilde{\lambda} = 3$.

La croissance du cristal est ralentie par le défaut, les marches atomiques se propagent autour. Si l'interaction est suffisamment forte entre le défaut et le cristal, alors les marches ne peuvent même pas se rejoindre sous le défaut. Cela s'observe sur la Figure 5.28 par la couleur violette du cristal au niveau du défaut, et sur la Figure 5.29 par la présence d'une cavité profonde de 5 hauteurs de marche.

Mais jusqu'ici, les résultats des simulations ne tiennent pas compte d'un éventuel mouvement du cristal qui est observé dans les expériences de [6]. Nous implémentons désormais ce mouvement

dans notre modèle.

5.4.4.4 Défaut gaussien centré sur le substrat et cristal mobile

Les simulations suivantes résolvent le système d'équations général (5.33), (5.34) et (5.35). Le déplacement du cristal est cette fois autorisé. Sa position z_c varie dans le temps, et sa dérivée temporelle $\partial_t z_c = u_{cz}$ représente sa vitesse de déplacement. Une force de poussée extérieure F_{cz} est également ajoutée pour maintenir le cristal à une distance finie du substrat. La viscosité dynamique, qui est reliée au paramètre $\tilde{\nu}$ par l'Eq. (D.36), est choisie à $\eta = 10^{-3}$ dans tout le chapitre. Les simulations donnent une valeur numérique du temps de relaxation hydrodynamique $\tilde{\nu} \sim 5 - 10$.

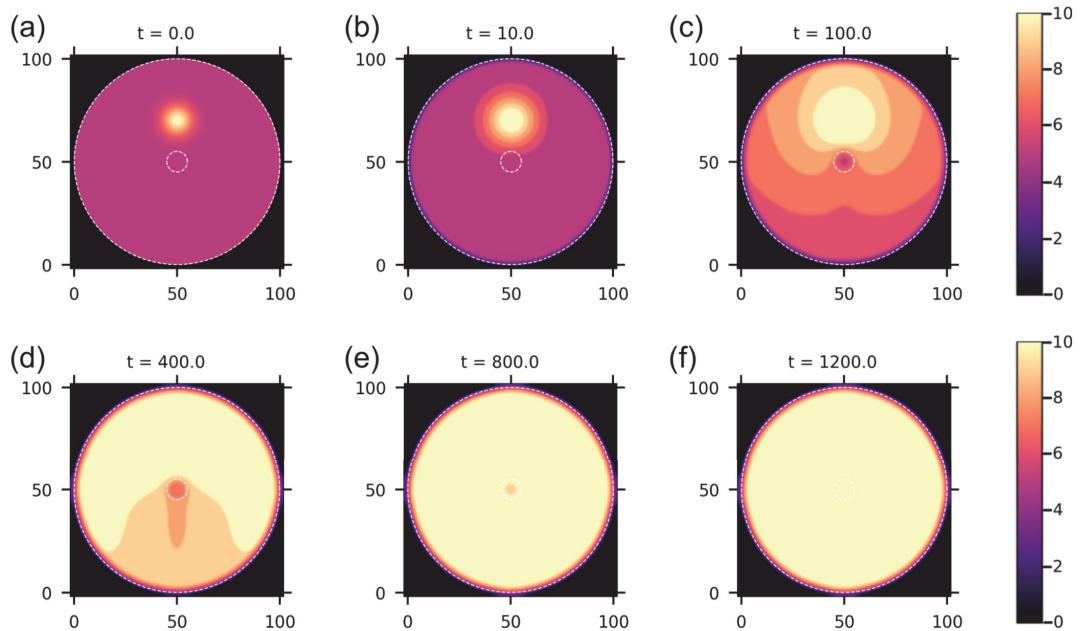


FIGURE 5.30: (a-f) Propagation d'une nucléation gaussienne de hauteur 5, décalée de 20 unités vers le haut, sur une terrasse de hauteur 5. Présence d'un défaut gaussien centré de hauteur 17.5 et d'écart-type $\sigma = 5$. Le mouvement du cristal sur l'axe z est considéré. La coordonnée en abscisse est x , et y est en ordonnée. La barre de couleur indique le numéro de chaque marche. Paramètres choisis : $\tilde{L} = 104$, $\tilde{w}_{BC} = 4$, $\tilde{w}_s = 0.2$, $\tilde{W} = 1$, $\mathcal{C}_{BC} = \mathcal{C}_{init} = 0.2$, $\tilde{\gamma} = 1$, $\tilde{\lambda} = 3$, $\tilde{F}_{cz} = 250$ et $\eta = 10^{-3}$.

La Figure 5.31 représente l'évolution du cristal par une vue en coupe au niveau de la coordonnée $x = 50$. La position du cristal est fixée à la coordonnée 0. En orange, la coordonnée représentée est $h_s - z_c$. Cela revient à se placer dans le référentiel du cristal et voir un déplacement du cristal vers le bas comme un déplacement du substrat vers le haut.

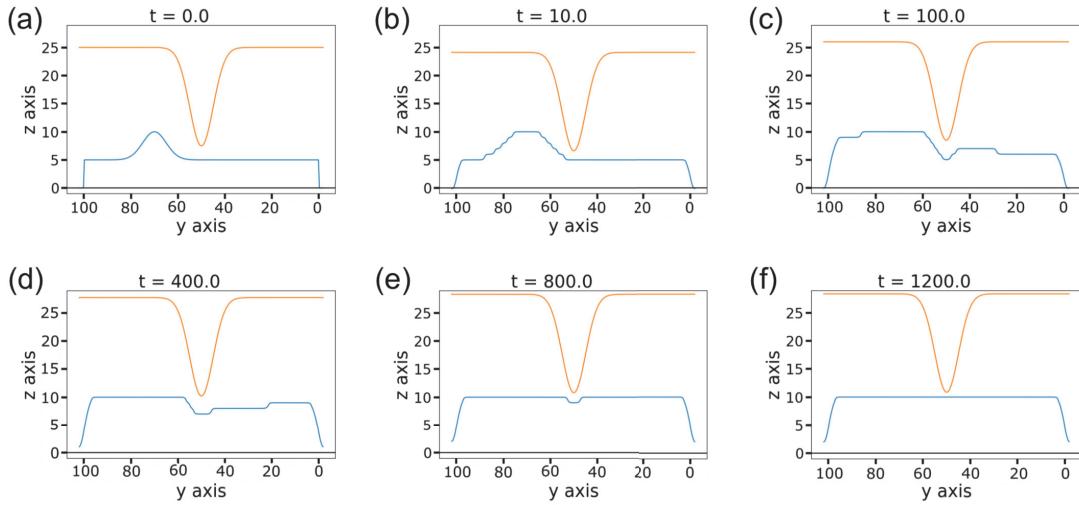


FIGURE 5.31: (a-f) Vue en coupe à $x = 50$ associée aux simulations de la Figure 5.30. Paramètres choisis : $\tilde{L} = 104$, $\tilde{w}_{BC} = 4$, $\tilde{w}_s = 0.2$, $\tilde{W} = 1$, $\mathcal{C}_{BC} = \mathcal{C}_{init} = 0.2$, $\tilde{\gamma} = 1$, $\tilde{\lambda} = 3$, $\tilde{F}_{cz} = 250$ et $\eta = 10^{-3}$.

La position du cristal en fonction du temps est tracée sur la Figure 5.32. Le premier point est positionné en $z_c = 0$. Le cristal se rapproche du substrat car il est poussé par la force extérieure. Au fur et à mesure de sa croissance, le cristal s'éloigne progressivement du défaut. À la fin de sa croissance, il atteint une position stationnaire pour laquelle la force extérieure F_{cz} compense exactement la répulsion dû à la pression de disjonction dans l'Eq. (5.35).

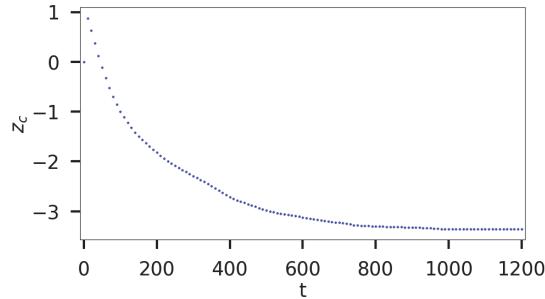


FIGURE 5.32: Position du cristal en fonction du temps lors de la réalisation des Figures 5.30 et 5.31.

À la différence des simulations à cristal fixé représentées en Figures 5.28 et 5.29, le cristal peut désormais poursuivre sa croissance jusqu'à obtenir une facette supérieure plate avec $\tilde{F}_{cz} = 250$. Mais nous remarquons que la configuration du cristal n'est pas la même sous le défaut suivant l'intensité de la force de poussée extérieure.

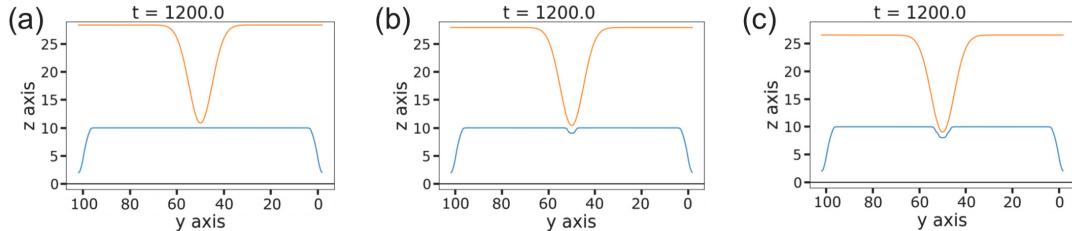


FIGURE 5.33: Différentes configurations cristallines pour (a) $\tilde{F}_{cz} = 250$, (b) $\tilde{F}_{cz} = 270$, (c) $\tilde{F}_{cz} = 350$. Pour toutes les figures : $\tilde{L} = 104$, $\tilde{w}_{BC} = 4$, $\tilde{w}_s = 0.2$, $\tilde{W} = 1$, $\mathcal{C}_{BC} = \mathcal{C}_{init} = 0.2$, $\tilde{\gamma} = 1$, $\tilde{\lambda} = 3$ et $\eta = 10^{-3}$.

La configuration stationnaire dépend de la force appliquée \tilde{F}_{cz} . Cette différence nous pousse à déterminer les différentes configurations d'équilibre entre le défaut et le cristal pour différentes valeurs de \tilde{F}_{cz} .

5.4.4.5 Les différents états stationnaires du cristal

Pour s'assurer que le système est bien arrivé à une configuration stationnaire, il faut tenir compte également du temps caractéristique de relaxation du transport des particules par diffusion. D'après l'Eq. (D.78) de l'annexe, les particules diffusent sur une longueur \tilde{L}_{diff} au bout d'un temps $\tilde{\tau}_{\text{diff}}$. La configuration stationnaire est donc atteinte lorsque la longueur de diffusion \tilde{L}_{diff} est supérieure à la taille du système L . Ainsi, dans notre cas avec $\tilde{L} = 100$, le régime stationnaire ne peut être atteint qu'au bout d'un temps supérieur à $\tilde{\tau}_{\min} = L^2 = 10^4$. De plus, comme nous pouvons le voir sur la Figure 5.32, la position du cristal suivant l'axe z relaxe au bout d'un temps $\tau_{\text{relax},z} \approx 10^3 \ll \tilde{\tau}_{\min}$. Le processus de diffusion est donc limitant, pour atteindre le régime stationnaire il faut attendre au minimum un temps

$$t > \tilde{\tau}_{\min} = 10^4. \quad (5.54)$$

Nous réalisons une série de simulations numériques pour déterminer les configurations stationnaires du cristal en fonction de la force de poussée extérieure. Expérimentalement, la croissance du cristal s'effectue couche par couche, c'est ce que nous cherchons à modéliser. Le protocole numérique mis en place est le suivant :

1. une protubérance initiale de hauteur 5 marches est implémentée pour une certaine valeur de force $\tilde{F}_{cz} = 250$. Le cristal relaxe alors vers son état stationnaire pendant un temps t_{nucl} . Ce temps est choisi de manière à ce qu'une courbe de couleur sur la Figure 5.34 puisse être tracée en l'espace d'une ou deux journées.
2. Une protubérance supplémentaire d'une hauteur d'une marche est ajoutée sur la terrasse supérieure, tout en incrémentant la force de poussée extérieure de 2 unités : $\tilde{F}_{cz}(t + t_{\text{nucl}}) = \tilde{F}_{cz}(t) + 2$.
3. On laisse le cristal relaxer à nouveau pendant un temps t_{nucl} .
4. On recommence les étapes 2 et 3, et on enregistre chacun des états stationnaires au temps t_{nucl} après l'ajout d'une protubérance, c'est-à-dire, juste avant l'ajout d'une nouvelle protubérance.

Nous procédons ainsi pour une plage de valeurs de \tilde{F}_{cz} . On note n la profondeur de la cavité, c'est-à-dire la distance entre la terrasse supérieure du cristal et le fond de la cavité induite par le défaut.

Le temps de calcul numérique pour tracer une courbe de couleur sur la Figure 5.34 est compris entre 30 et 40 heures avec les paramètres choisis suivants : $\tilde{L} = N_x dx = 100$, $dx = 0.2$, $N_t \approx 10^6$, $dt = 0.1$, $N_{t,\text{nucl}} = 1.2 \cdot 10^4$ (nombre de pas de temps entre deux ajouts de protubérance), $\eta = 10^{-3}$. Avec ces simulations, la durée laissée pour la relaxation entre deux ajouts de protubérance est $t_{\text{nucl}} = N_{t,\text{nucl}} dt = 12000 \times 0.1 = 1200 < \tilde{\tau}_{\min}$. La condition de l'Eq. (5.54) n'est donc pas vérifiée. Pour la respecter, il faudrait faire tourner les simulations sur un temps 10 fois plus long, c'est-à-dire sur une dizaine ou quinzaine de jours pour une seule courbe de couleur.

Nous avons vu que $\tilde{\tau}_{\min} \propto L^2$. Un système plus petit va naturellement relaxer plus rapidement. D'après l'Eq. (D.36), le coefficient traduisant la viscosité dépend aussi de cette longueur $\nu \propto \eta L^4$, donc une réduction de la taille du système entraîne une relaxation hydrodynamique plus rapide.

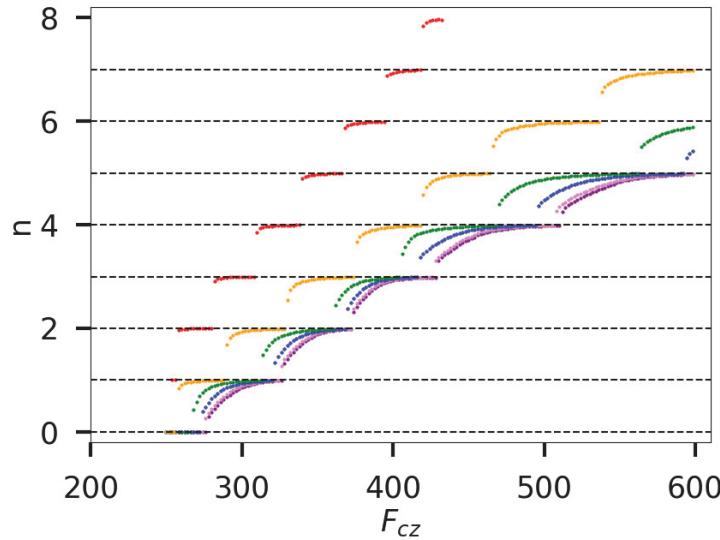


FIGURE 5.34: Configurations de la cavité du cristal pour différentes forces de poussée extérieure F_{cz} . La hauteur de la cavité est notée n . Les différentes couleurs sont associées à différentes valeurs de concentration initiale : rouge ($C_{\text{init}} = 0.1$), orange ($C_{\text{init}} = 0.2$), vert ($C_{\text{init}} = 0.4$), bleu ($C_{\text{init}} = 0.6$), magenta ($C_{\text{init}} = 0.8$), violet ($C_{\text{init}} = 0.9$). Paramètres choisis : $\tilde{L} = 104$, $\tilde{w}_{\text{BC}} = 4$, $\tilde{w}_s = 0.2$, $\tilde{W} = 1$, $C_{\text{BC}} = C_{\text{init}}$, $\tilde{\gamma} = 1$, $\tilde{\lambda} = 3$ et $\eta = 10^{-3}$.

Plus la force est intense, plus le cristal ressent la présence du défaut, et plus sa morphologie est impactée. La profondeur de la cavité formée par le défaut dans le cristal lors de la croissance est représentée sur la Figure 5.34 en fonction de la force de poussée sur le cristal \tilde{F}_{cz} . Plus la concentration initiale C_{init} est faible, plus les configurations semblent être différentes les unes des autres. En revanche, les configurations semblent converger vers une même valeur limite pour des concentrations C_{init} plus fortes. Une perspective naturelle de ce travail serait d'effectuer une analyse à l'aide de modèles analytiques simplifiés qui capturent le comportement des états stationnaires et permettraient d'extrapoler les résultats des simulations vers des valeurs de sursaturation plus faibles.

5.5 Conclusion

Nous avons développé un modèle de champ de phase qui vise à décrire la croissance d'un cristal dans une solution et confiné par des parois environnantes. Pour cela, nous avons modifié un code, écrit pour résoudre un système d'équations différentielles par méthode spectrale.

Le système devant être confiné par les limites de la facette du cristal, nous avons ajouté une fonction de bord qui remplit ce rôle. De plus, la croissance du cristal peut s'effectuer par la propagation de plusieurs marches atomiques simultanément, un changement du potentiel f d'une forme en double puits en une forme sinusoïdale a été effectué. Les parois qui confinent le cristal ne sont pas nécessairement plates, nous avons donc ajouté la présence d'un défaut sur le substrat et analysé les conséquences de sa présence sur la dynamique de croissance. Finalement, il a été observé que la croissance de marches atomiques déplace le cristal [6], les équations ont donc été modifiées pour tenir compte de la répulsion du cristal par le substrat.

Le modèle développé est une base sur laquelle travailler pour analyser la croissance d'un cristal confiné. Un premier résultat assez intuitif a été obtenu et représenté sur la Figure 5.34. Il montre l'influence du défaut sur la configuration du cristal lors de sa croissance. Une cavité se forme sous le défaut, et sa hauteur dépend de la force de poussée du cristal.

Chapitre 6

Conclusion

Dans cette thèse, nous avons développé plusieurs modèles de croissance de cristal sous contrainte de confinement. Les chapitres 2, 3 et 4 ont été consacrés à la croissance et aux collisions d'interfaces, le chapitre 5 présente un modèle de croissance de cristal confiné. Dans les premiers chapitres, notre objectif est de décrire la rugosité du joint de grains dans le cadre d'un modèle qui inclut la déposition, la diffusion, l'attachement-détachement des atomes aux bords des domaines 2D, les effets de tension de surface, et les fluctuations statistiques. Dans le chapitre 5, l'objectif est de caractériser le comportement des facettes en présence d'un défaut de rugosité du substrat confinant.

Dans le chapitre 2, nous avons développé un modèle de Langevin linéaire décrivant la propagation de deux interfaces se propageant l'une en face de l'autre avant d'entrer en collision. Les deux interfaces n'interagissent que par la diffusion des particules disponibles pour la croissance. Ce modèle nous a permis de différencier trois régimes de croissance suivant les valeurs du flux de déposition et de la cinétique d'attachement-détachement des particules. À très faible déposition, le système se trouve dans un régime de croissance lente, proche équilibre caractérisé par un exposant de rugosité de la classe EW. Dans le régime limité par l'attachement-détachement des particules, et avec des flux de déposition suffisamment élevés, le système se trouve dans un régime de forte croissance de la rugosité dû aux fluctuations statistiques. Dans le régime limité par la diffusion (pour des grands flux de déposition et pour une cinétique d'attachement-détachement rapide), nous observons la naissance d'instabilités morphologiques caractérisées par une croissance drastique de la rugosité des interfaces. Après la collision, la rugosité relaxe vers un état d'équilibre en passant par un minimum, à l'exception de la croissance proche-équilibrée.

Dans le chapitre 3, nous développons un modèle sur réseau qui vise à appuyer l'étude précédente de Langevin, intégré avec un algorithme KMC. Les ingrédients physiques utilisés sont les mêmes. Les simulations mènent à des comportements en accord avec le modèle de Langevin pour les trois régimes décrits ci-dessus. De plus, pour des très grands flux de déposition, un régime additionnel apparaît, caractérisé par une croissance de type RD. Dans ce nouveau régime, la rugosité après collision est la plus faible.

Le modèle de Langevin précédemment cité ne permet pas de décrire quantitativement l'évolution de la rugosité du joint de grains après la collision. Nous écrivons donc un deuxième modèle de Langevin dédié à la relaxation du joint de grains vers l'équilibre. Le chapitre 4 est alors consacré aux comparaisons entre les deux modèles de Langevin et les simulations KMC. Un accord semi-quantitatif est obtenu pour l'évolution de la rugosité avant collision dans le régime de croissance lente, et pour la localisation des différents régimes dans l'espace des paramètres. Un accord quantitatif est observé pour le minimum de rugosité et la rugosité d'équilibre.

Le dernier chapitre porte sur la croissance d'un cristal confiné par des parois, avec l'objectif de comprendre les phénomènes en jeu dans la force de cristallisation. Un modèle de champ de phase a été dérivé puis résolu numériquement. Une nouvelle approche a permis de décrire les conditions aux limites de bord de facette à l'aide d'une interface diffuse. Les effets d'un substrat rugueux ont été envisagés avec l'ajout d'un défaut sur un substrat plat (régime de défaut dilué).

La description d'un bord de facette est aussi un défi, et a été réalisée avec un paquet de marches atomiques. Nous avons pu observer la naissance d'une cavité sous le défaut, et avons caractérisé les états stationnaires du cristal.

L'ensemble de ce travail montre que de nouveaux comportements physiques émergent lors de la croissance confinée, qui est pertinente dans de nombreux domaines d'application allant des matériaux 2D à la géologie. La question du confinement reste encore peu explorée dans le domaine de la croissance, et mérite d'être étudiée afin d'accéder à une meilleure vision des comportements génériques qu'elle engendre.

Annexe A

Modèle de Langevin de croissance des cristaux

A.1 Bruit de déposition

L'objectif de cet Appendice A.1 est de déterminer les amplitudes des fluctuations hors-équilibre dans (2.42). Nous considérons un modèle unidimensionnel discret avec deux fronts en croissance en direction l'un de l'autre via la déposition de particules en temps continu. Nous déterminons ensuite l'amplitude des forces de Langevin dans un modèle continu qui est cohérent avec le modèle discret à 1D.

A.1.1 Modèle unidimensionnel sur réseau

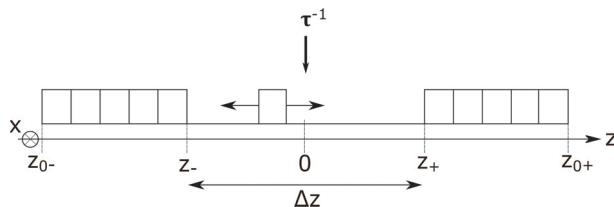


FIGURE A.1: Deux fronts bidimensionnels plats représentés comme deux lignes unidimensionnelles se faisant face. L'information suivant la direction transversale est inutile.

Le modèle unidimensionnel est composé de deux bords de domaines définis par leur position z_+ et z_- suivant l'axe z , comme décrits sur la Fig. A.4. Les particules déposées diffusent selon z , et s'attachent ensuite à un des bords. Nous nous plaçons dans la limite de faible flux de déposition, où chaque particule déposée s'attache à un des bords avant qu'une nouvelle particule se dépose. Comme les particules sont déposées en une position aléatoire entre les deux bords, les processus de déposition-diffusion-attachement induisent un attachement aléatoire de particules à gauche ou à droite avec une probabilité $p = \frac{1}{2}$. Dans l'esprit de l'approximation quasi-statique du corps du texte, et sans compter sur la possibilité d'une cinétique d'attachement lente, nous supposons que le processus de diffusion et d'attachement est instantané.

Sachant que nous nous focalisons sur le bruit relatif aux atomes fraîchement déposés, nous faisons l'hypothèse que les particules ne se détachent jamais des bords. Ainsi, un seul des deux événements de déposition peut se réaliser :

$$z_- \rightarrow z_- + 1, \quad (A.1)$$

$$z_+ \rightarrow z_+ - 1. \quad (A.2)$$

Ces deux évènements peuvent se réécrire en terme des modes en phase et en opposition de phase

$$\Delta z = z_+ - z_- \rightarrow \Delta z - 1, \quad (\text{A.3})$$

$$\Sigma z = z_+ + z_- \rightarrow \Sigma z \pm 1. \quad (\text{A.4})$$

Le nombre de sites vides est égal à Δz . Nous notons m_+ le nombre d'atomes déposés sur le côté +, m_- sur le côté -, et $\Sigma m = m_+ + m_-$ le nomnbr etotal d'atomes déposés. Nous faisons également l'hypothèse d'une symétrie gauche-droite dans les conditions initiales $z_{0+} = -z_{0-} = \Delta z_0/2$, et $\Sigma z_0 = 0$, où Δz_0 est le nombre de sites libres initial. Nous avons donc $z_- = z_{0-} + m_-$ et $z_+ = z_{0+} - m_+$. Cela donne une simple relation bijective entre Δz et Σm , et entre Σz et Δm :

$$\Delta z = \Delta z_0 - \Sigma m, \quad (\text{A.5})$$

$$\Sigma z = \Sigma z_0 - \Delta m = -\Delta m. \quad (\text{A.6})$$

Chaque site entre les deux bords peut être rempli avec un taux τ^{-1} . L'évolution de Δz dépend uniquement du nombre de dépositions, et ne dépend pas du fait que les particules sont attachées à gauche ou à droite. Ainsi, l'évolution de Δz peut être dérivée d'une analogie directe avec un processus de désintégration, où Δz sites libres indépendants peuvent être remplis par une particule avec un taux τ^{-1} . La probabilité qu'un site libre soit occupé à un temps t est notée $w(t)$:

$$dw(t) = -w(t) \frac{dt}{\tau} \Leftrightarrow w(t) = e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (\text{A.7})$$

La probabilité que Δz sites soient libres à un temps donné t est

$$P(\Delta z, t) = \binom{\Delta z_0}{\Delta z} w^{\Delta z} (1-w)^{\Delta z_0 - \Delta z}, \quad (\text{A.8})$$

ce qui aboutit au nombre moyen de sites libres

$$\begin{aligned} \langle \Delta z \rangle_t &= \sum_{\Delta z} \binom{\Delta z_0}{\Delta z} w^{\Delta z} (1-w)^{\Delta z_0 - \Delta z} \Delta z, \\ \langle \Delta z \rangle_t &= w \Delta z_0 = \Delta z_0 e^{-\frac{t}{\tau}}. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Nous retrouvons l'effet Zénon avec une distance inter-front qui décroît exponentiellement comme dans l'Eq. (2.14). Le second moment de Δz est donné par

$$\begin{aligned} \langle \Delta z^2 \rangle_t &= \sum_{\Delta z} \binom{\Delta z_0}{\Delta z} w^{\Delta z} (1-w)^{\Delta z_0 - \Delta z} (\Delta z)^2, \\ &= w(1-w) \Delta z_0 + \Delta z_0^2 w^2, \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

ce qui permet d'obtenir la variance

$$V_\Delta = \langle \Delta z^2 \rangle_t - \langle \Delta z \rangle_t^2 = \Delta z_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right). \quad (\text{A.11})$$

Dans la suite, nous écrivont les propriétés de Σz comme une fonction de Δz . Sachant que Δz décroît de manière monotone avec le temps, nous pouvons directement substituer les valeurs à t fixé en valeurs à Δz fixé. La probabilité d'obtenir un nombre de particules déposées Σz sachant que l'on a un écart Δz entre les deux fronts est notée $P(\Sigma z|\Delta z)$, et la valeur attendue pour une certaine valeur Δz est notée $\langle \Sigma z \rangle_{\Delta z}$. Nous démarrons avec la formule des probabilités totales :

$$P(\Sigma z, t) = \sum_{\Delta z=0}^{\Delta z_0} P(\Sigma z|\Delta z) P(\Delta z, t). \quad (\text{A.12})$$

Le n^{me} moment de Σz à l'instant t s'écrit

$$\begin{aligned}\langle(\Sigma z)^n\rangle_t &= \sum_{\Sigma z} (\Sigma z)^n P(\Sigma z, t) \\ &= \sum_{\Delta z=0}^{\Delta z_0} P(\Delta z, t) \langle(\Sigma z)^n\rangle_{\Delta z}.\end{aligned}\quad (\text{A.13})$$

où

$$\langle(\Sigma z)^n\rangle_{\Delta z} = \sum_{\Sigma z} (\Sigma z)^n P(\Sigma z|\Delta z).\quad (\text{A.14})$$

Sachant que $\Sigma z = \Sigma m - 2m_+$, nous pouvons évaluer les moments de m_+

$$\langle m_+^n \rangle_{\Delta z} = \sum_{m_+} m_+^n P(m_+|\Delta z).\quad (\text{A.15})$$

La probabilité d'avoir m_+ particules attachées au côté + parmi Σm particules déposées est

$$P(m_+|\Delta z) = P(m_+|\Sigma m) = \frac{1}{2^{\Sigma m}} \binom{\Sigma m}{m_+}.\quad (\text{A.16})$$

À partir de (A.15), pour n=1 et n=2, nous obtenons :

$$\langle m_+ \rangle_{\Delta z} = \sum_{m_+} m_+ P(m_+|\Delta z) = \frac{1}{2} \Sigma m,\quad (\text{A.17})$$

$$\langle m_+^2 \rangle_{\Delta z} = \sum_{m_+} m_+^2 P(m_+|\Delta z) = \frac{1}{4} \Sigma m + \frac{1}{4} (\Sigma m)^2,\quad (\text{A.18})$$

ce qui aboutit finalement à

$$\langle \Sigma z \rangle_{\Delta z} = \Sigma m - 2 \langle m_+ \rangle_{\Delta z} = 0,\quad (\text{A.19})$$

$$\langle (\Sigma z)^2 \rangle_{\Delta z} = \langle (\Sigma m - 2m_+)^2 \rangle_{\Delta z} = \Sigma m.\quad (\text{A.20})$$

À partir de (A.13), la moyenne s'annule $\langle \Sigma z \rangle_t = 0$, alors que la variance est donnée par :

$$\begin{aligned}V_{\Sigma} &= \left\langle (\Sigma z)^2 \right\rangle_t = \sum_{\Delta z=0}^{\Delta z_0} (\Sigma z)^2 P(\Delta z, t) \\ &= \Delta z_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right).\end{aligned}\quad (\text{A.21})$$

A.1.2 Modèle de Langevin

Nous élaborons désormais les équations continues de Langevin pour qu'elles soient cohérentes avec (A.11) et (A.21). La position suivant la direction x parallèle aux fronts est exprimée par l'indice discret m . Nous faisons l'hypothèse que les processus Δz_m et Σz_m à m donné est indépendant des autres. Cela signifie, en termes physiques, que nous faisons l'hypothèse que l'attachement se réalise à la même coordonnée x que la déposition. La décroissance de la distance entre les deux fronts Δz est proportionnelle au taux de déposition comme dans (A.9) :

$$\partial_t \Delta z_m = -\frac{1}{\tau} \Delta z_m + \tilde{\varphi}_{\Delta, m}(t),\quad (\text{A.22})$$

$$\partial_t \Sigma z_m = \tilde{\varphi}_{\Sigma, m}(t).\quad (\text{A.23})$$

Les forces de Langevin ont une moyenne nulle $\langle \tilde{\varphi}_{\Delta, m}(t) \rangle = \langle \tilde{\varphi}_{\Sigma, m}(t) \rangle = 0$. Elles sont égalelement décorrélées en temps, et leur amplitude sont définies par

$$\langle \tilde{\varphi}_{i, m}(t_1) \tilde{\varphi}_{j, m'}(t_2) \rangle = 2 \tilde{D}_{i, m}(t_1) \delta(t_1 - t_2) \delta_{m, m'} \delta_{i, j}\quad (\text{A.24})$$

où i et j représentent soit Δ soit Σ , et où $\delta_{n,n'}$ est le symbole delta de Kronecker. Les équations (A.22) et (A.23) se résolvent de la manière suivante :

$$\Delta z_m(t) = \Delta z_{0,m} e^{-t/\tau} + \int_0^t dt_1 \tilde{\varphi}_{\Delta,m}(t_1) e^{\frac{1}{\tau}(t_1-t)}, \quad (\text{A.25})$$

$$\Sigma z_m(t) = \int_0^t dt_1 \tilde{\varphi}_{\Sigma,m}(t_1) e^{\frac{1}{\tau}(t_1-t)}. \quad (\text{A.26})$$

Cela entraîne que $\langle \Delta z_m \rangle_t = \Delta z_{0,m} e^{-t/\tau}$ et $\langle \Sigma z_m \rangle_t = 0$, ce qui est en accord avec (A.9) et (A.19). Les variances s'écrivent :

$$V_\Delta = \left\langle (\Delta z_m)^2 \right\rangle_t - \langle \Delta z_m \rangle_t^2 = \int_0^t dt_1 2\tilde{D}_{\Delta,m} e^{\frac{2}{\tau}(t_1-t)}, \quad (\text{A.27})$$

$$V_\Sigma = \left\langle (\Sigma z_m)^2 \right\rangle_t = \int_0^t dt_1 2\tilde{D}_{\Sigma,m}(t_1). \quad (\text{A.28})$$

Nous imposons ensuite les expressions de $\tilde{D}_{\Delta,m}$ et $\tilde{D}_{\Sigma,m}$ pour être en accord avec (A.11) et (A.21) :

$$2\tilde{D}_{\Delta,m}(t) = 2\tilde{D}_{\Sigma,m}(t) = \frac{1}{\tau} \langle \Delta z_m \rangle_t. \quad (\text{A.29})$$

En effet, en utilisant ces expressions, nous obtenons

$$V_\Delta = \int_0^t dt_1 \frac{1}{\tau} \langle \Delta z_m \rangle_{t_1} = \Delta z_{0,m} e^{\frac{-t}{\tau}} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right), \quad (\text{A.30})$$

$$V_\Sigma = \int_0^t dt_1 \frac{1}{\tau} \langle \Delta z_m \rangle_{t_1} = \Delta z_{0,m} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right). \quad (\text{A.31})$$

Nous passons maintenant à la limite continue. La multiplication des Eqs. (A.22) et (A.23) par la longueur atomique a débouche sur

$$\partial_t \Delta h(x, t) = -\frac{1}{\tau} \Delta h(x, t) + \varphi_{\Delta,m}(x, t), \quad (\text{A.32})$$

$$\partial_t \Sigma h(x, t) = \varphi_{\Sigma,m}(x, t), \quad (\text{A.33})$$

où $a\tilde{\varphi}_{i,m}(t) = \varphi_{i,m}(x, t)$ et

$$\langle \varphi_i(x, t) \varphi_j(x', t') \rangle = A_i(x, t) \delta(x - x') \delta(t - t') (2\pi)^2 \delta_{i,j}. \quad (\text{A.34})$$

À partir de (A.22), (A.23), (A.32) et (A.33), nous obtenons

$$\langle \varphi_i(x, t) \varphi_j(x', t') \rangle = a^2 \langle \tilde{\varphi}_{i,m}(t) \tilde{\varphi}_{j,m'}(t') \rangle. \quad (\text{A.35})$$

Finalement, en considérant la limite $\delta_{m,m'} \xrightarrow[a \rightarrow 0]{} a \delta(x - x')$, nous obtenons

$$A_{\Delta,m}(x, t) = A_{\Sigma,m}(x, t) = 2\tilde{D}_{\Sigma,m}(t) a^3 = 2\Omega^2 F \bar{h}^{(0)}(t). \quad (\text{A.36})$$

ce qui est identique à (2.42).

A.2 Rugosité proche équilibre

Dans cette appendice, nous fournissons une dérivation des équations d'évolution de la rugosité dans la limite de faible flux de particules entrant $F \rightarrow 0$. Nous démarrons avec l'équation

d'évolution du spectre de puissance de l'Eq.(2.53). En effectuant un changement de variables t en $\bar{h}^{(0)}(t)$, nous obtenons

$$\begin{aligned}\partial_{\bar{h}^{(0)}} \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle &= -2 \frac{\lambda_{\Sigma q}}{\Omega F \bar{h}^{(0)}} \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle \\ &\quad - \frac{B_{\Sigma q} L}{\Omega F \bar{h}^{(0)}} - 2\Omega L.\end{aligned}\quad (\text{A.37})$$

Comme les grandes longueurs d'onde contribuent plus fortement à la rugosité à l'équilibre, nous nous attendons à ce que le processus de rugosification soit dominé par les modes aux grandes longueurs d'onde proche de l'équilibre. En conséquence, nous prenons les deux limites $F \rightarrow 0$ et $q \rightarrow 0$ dans les expressions de $\lambda_{\Sigma q}$ et de $B_{\Sigma q}$, ce qui donne lieu à

$$\begin{aligned}\Omega F \bar{h}^{(0)} (\bar{h}^{(0)} + \frac{D}{\nu}) \partial_{\bar{h}^{(0)}} \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle &= \\ 2\Omega D c_{\text{eq}}^{(0)} \Gamma q^2 \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle - 4\Omega^2 c_{\text{eq}}^{(0)} D L &= 0.\end{aligned}\quad (\text{A.38})$$

En considérant une condition initiale plate $\langle |\Sigma h_q^{(1)}(0)|^2 \rangle = 0$, la solution de cette équation est donnée par

$$\langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle = \frac{2\Omega L^3}{\Gamma(2\pi n)^2} (1 - e^{-vn^2}). \quad (\text{A.39})$$

où

$$v = 2\Omega \Gamma \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 \frac{\nu c_{\text{eq}}^{(0)}}{\Omega F} \ln \frac{1 + \frac{D}{\nu \bar{h}^{(0)}(t)}}{1 + \frac{D}{\nu \bar{h}^{(0)}(0)}} > 0. \quad (\text{A.40})$$

La rugosité Σ est ainsi évaluée par la formule

$$\langle W_{\Sigma}^2 \rangle = \frac{\Omega L}{2\pi^2 \Gamma} \sum_{n \neq 0} \frac{1}{n^2} (1 - e^{-vn^2}). \quad (\text{A.41})$$

La rugosité $\langle W_{\Sigma}^2 \rangle$ révèle différents comportements quand $v \gg 1$ et quand $v \ll 1$.

Nous discutons maintenant les deux régimes qui émergent lorsque v est bas ou élevé. Premièrement, dans la limite $v \gg 1$, le terme e^{-vn^2} est négligeable dans l'Eq.(A.41), et nous obtenons la valeur asymptotique attendue à l'équilibre Eq.(2.57).

Dans la limite opposée $v \ll 1$, la somme peut être approximée par une intégrale

$$\begin{aligned}\langle W_{\Sigma}^2 \rangle &\approx \frac{\Omega L}{2\pi^2 \Gamma} 2 \int_1^{\infty} dn \frac{1}{n^2} (1 - e^{-vn^2}) \\ &\approx \frac{\Omega L}{2\pi^2 \Gamma} 2v^{1/2} \int_0^{\infty} dx \frac{1}{x^2} (1 - e^{-x^2}) \\ &= \frac{\Omega L}{2\pi^2 \Gamma} 2v^{1/2} \pi^{1/2}.\end{aligned}\quad (\text{A.42})$$

où $x = vn^2$.

Il faut être particulièrement vigilant car la relation entre v et t est non-linéaire et dépend de la cinétique d'attachement-détachement.

Cependant, de manière générale lorsque $\Omega F t \ll 1$:

$$v \approx 2\Omega \Gamma \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 \frac{\nu c_{\text{eq}}^{(0)} t}{1 + \nu \bar{h}^{(0)}(0)/D}. \quad (\text{A.43})$$

Ainsi $v \ll 1$ correspond à

$$t \ll \frac{1}{2\Omega c_{\text{eq}}^{(0)} \nu \Gamma} \left(\frac{L}{2\pi} \right)^2 \left(1 + \frac{\nu \bar{h}^{(0)}(0)}{D} \right) \quad (\text{A.44})$$

Dans ce régime où à la fois $t \ll 1/(\Omega F)$ et l'inégalité (A.44) sont vérifiées, l'Eq.(2.61) est obtenue à partir des combinaisons des Eqs.(A.42) et (A.43).

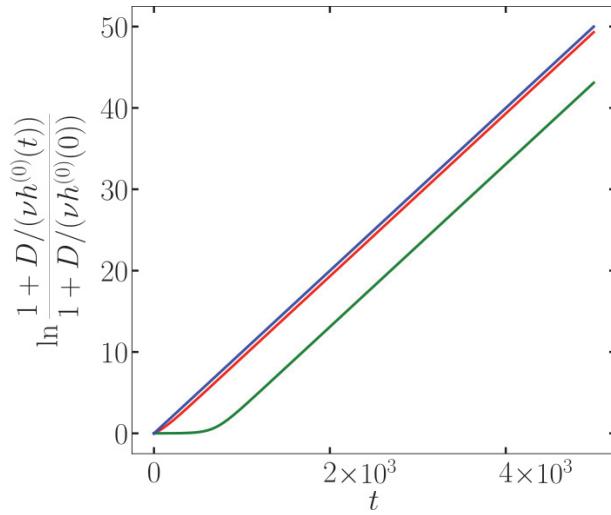


FIGURE A.2: Tracé de $v \times 4\pi^2 F / (2\Gamma\nu c_{\text{eq}}^0 L^2)$ en fonction du temps pour différentes valeurs de cinétiques. En bleu $\nu \bar{h}^{(0)}(0)/D = 10^{-2}$, en rouge $\nu \bar{h}^{(0)}(0)/D = 1$, et en vert $\nu \bar{h}^{(0)}(0)/D = 10^3$. Nous avons utilisé les paramètres suivants pour le modèle : $\Omega = 1$, $D = 10^4/4$, $c_{\text{eq}}^0 = 10^{-2}$, $\Gamma = 4.05$, $L = 512$, $\bar{h}^{(0)}(0) = 32$, $F = 10^{-2}$.

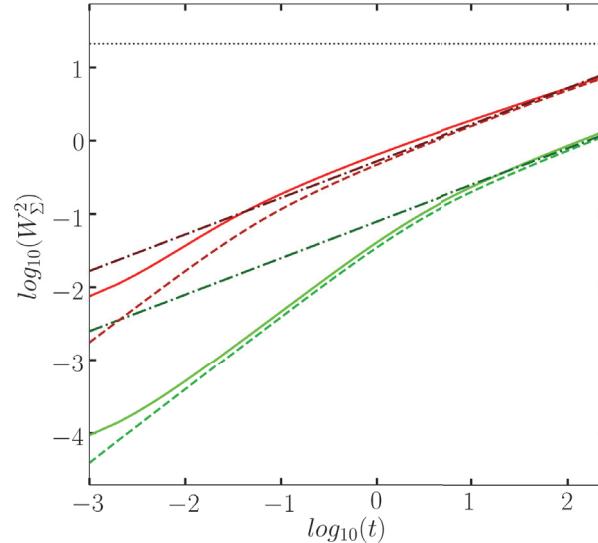


FIGURE A.3: Rugosité aux temps courts pour différentes valeurs de cinétique ν . (2.51) en ligne continue. (2.59) en ligne pointillée. (2.61) en ligne discontinue pointillée. En rouge $\nu = 10^2$ et en vert $\nu = 1$. Nous avons utilisé les paramètres suivants pour le modèle : $\Omega = 1$, $D = 10^4/4$, $c_{\text{eq}}^0 = 10^{-2}$, $\Gamma = 4.05$, $L = 512$, $\bar{h}^{(0)}(0) = 32$, $F = 10^{-4}$.

A.3 Comportement aux temps courts

Nous démarrons de

$$\begin{aligned} \partial_{\bar{h}^{(0)}} \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle &= -2 \frac{\lambda_{\Sigma q}}{\Omega F \bar{h}^{(0)}} \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle \\ &\quad - \frac{B_{\Sigma q} L}{\Omega F \bar{h}^{(0)}} - 2\Omega L. \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

La solution générale pour la rugosité est :

$$\langle W_{\Sigma}^2 \rangle = -\frac{1}{L} \sum_{n \neq 0} \int_{h^{(0)}(0)}^{h^{(0)}(t)} dh^{(0)'} \left\{ \exp \left\{ \left(\int_{h^{(0)'}}^{h^{(0)}} dh^{(0)''} \frac{-2\lambda_{\Sigma q}}{\Omega F h^{(0)''}} \right) \right\} \left(\frac{B'_{\Sigma q}}{\Omega F \bar{h}^{(0)'}} + 2\Omega \right) \right\}. \quad (\text{A.46})$$

Le développement limité pour le comportement à temps court débouche sur :

$$\begin{aligned} \langle W_{\Sigma}^2 \rangle &= -\frac{1}{L} \sum_{n \neq 0}^N (h^{(0)}(t) - h^{(0)}(0)) \left(\frac{B_{\Sigma q}(\bar{h}^{(0)})}{\Omega F \bar{h}^{(0)}} + 2\Omega \right) \\ &= (h^{(0)}(0) - h^{(0)}(t)) \frac{1}{L} \left(\sum_{n \neq 0}^N \frac{B_{\Sigma q}(\bar{h}^{(0)})}{\Omega F \bar{h}^{(0)}} + 4\Omega N \right). \end{aligned} \quad (\text{A.47})$$

Le premier terme dans la parenthèse est écrit de la manière suivante

$$\frac{B_{\Sigma q}(\bar{h}^{(0)})}{\Omega F \bar{h}^{(0)}} = \frac{4\Omega c_{\text{eq}}^{(0)} D}{F \bar{h}^{(0)}} \frac{q}{\tanh k + \frac{D}{\nu} q}, \quad (\text{A.48})$$

à partir duquel nous pouvons considérer deux limites :

$$\frac{B_{\Sigma q}(\bar{h}^{(0)})}{\Omega F \bar{h}^{(0)}} \xrightarrow{\nu/D \rightarrow +\infty} \frac{4\Omega c_{\text{eq}}^{(0)} D}{F \bar{h}^{(0)}} \frac{q}{\tanh k}, \quad (\text{A.49})$$

$$\frac{B_{\Sigma q}(\bar{h}^{(0)})}{\Omega F \bar{h}^{(0)}} \xrightarrow{\nu/D \rightarrow 0} \frac{4\Omega c_{\text{eq}}^{(0)} D}{F \bar{h}^{(0)}} \frac{\nu}{D} = \frac{4\Omega c_{\text{eq}}^{(0)} \nu}{F \bar{h}^{(0)}}. \quad (\text{A.50})$$

Pour calculer la somme sur tous les modes du dernier terme, nous rappelons les correspondances entre les modèles discret et continu : $q = 2\pi n/L$ et $N = L/2a$, ainsi $dn = Ldq/2\pi$ et $q = \pi n/Na$. De plus, $k = q\bar{h}^{(0)}$ ce qui donne $dk = \bar{h}^{(0)}dq$. Finalement, $dn = L/(2\pi\bar{h}^{(0)})dk$. Pour $2\pi\bar{h}^{(0)}/L \ll 1$,

$$\begin{aligned} \sum_{n \neq 0}^{|n| \leq N} \frac{k}{\tanh k} &\simeq \frac{L}{\pi\bar{h}^{(0)}} \int_{\frac{\pi}{L}\bar{h}^{(0)}}^{\frac{\pi}{a}\bar{h}^{(0)}} dk \frac{k}{\tanh k} \\ &\simeq \frac{L}{\pi\bar{h}^{(0)}} \int_0^{\frac{\pi}{a}\bar{h}^{(0)}} dk \frac{k}{\tanh k}. \end{aligned} \quad (\text{A.51})$$

Désormais, en fonction du rapport $\pi\bar{h}^{(0)}/a$, nous obtenons deux nouvelles limites. Premièrement, $\bar{h}^{(0)} \ll a$

$$\sum_{n \neq 0}^{|n| \leq N} \frac{k}{\tanh k} \simeq \frac{L}{\pi\bar{h}^{(0)}} \frac{\pi\bar{h}^{(0)}}{a} = \frac{L}{a}. \quad (\text{A.52})$$

Deuxièmement, $\bar{h}^{(0)} \gg a$, donc $\tanh k \underset{k \gg 1}{\sim} 1$ et ainsi,

$$\sum_{n \neq 0}^{|n| \leq N} \frac{q}{\tanh k} \simeq \frac{L}{\pi\bar{h}^{(0)2}} \frac{1}{2} \left(\frac{\pi\bar{h}^{(0)}}{a} \right)^2 = \frac{L\pi}{2a^2}. \quad (\text{A.53})$$

La rugosité est calculée dans les deux limites. Premièrement, dans le cas d'un processus limité par la diffusion $\nu/D \rightarrow +\infty$:

$$\begin{aligned} \langle W_{\Sigma}^2 \rangle &\underset{\nu/D \rightarrow +\infty}{\simeq} (\bar{h}^{(0)}(0) - h^{(0)}(t)) \left(\frac{4\Omega c_{\text{eq}}^{(0)} D}{F \bar{h}^{(0)} L} \frac{L\pi}{2a^2} + \frac{4\Omega N}{L} \right) \\ &= (\bar{h}^{(0)}(0) - h^{(0)}(t)) \left(\frac{4\Omega c_{\text{eq}}^{(0)} D}{F \bar{h}^{(0)}} \frac{\pi}{2a^2} + \frac{2\Omega}{a} \right) \\ &\simeq \bar{h}^{(0)}(0) \Omega F t \left(\frac{2\Omega c_{\text{eq}}^{(0)} D}{F \bar{h}^{(0)}} \frac{\pi}{a^2} + \frac{2\Omega}{a} \right) \\ \langle W_{\Sigma}^2 \rangle &\underset{\nu/D \rightarrow +\infty}{\simeq} \frac{2\Omega^2}{a} \left(c_{\text{eq}}^{(0)} \frac{\pi D}{a} + F \bar{h}^{(0)}(0) \right) t. \end{aligned} \quad (\text{A.54})$$

De manière similaire, pour un processus limité par la cinétique d'attachement-détachement $\nu/D \rightarrow 0$:

$$\langle W_{\Sigma}^2 \rangle \underset{\nu/D \rightarrow 0}{\simeq} \frac{2\Omega^2}{a} \left(c_{\text{eq}}^{(0)} 2\nu + F \bar{h}^{(0)}(0) \right) t \quad (\text{A.55})$$

Finalement, quelle que soit la limite choisie, $\langle W_{\Sigma}^2 \rangle \propto t$.

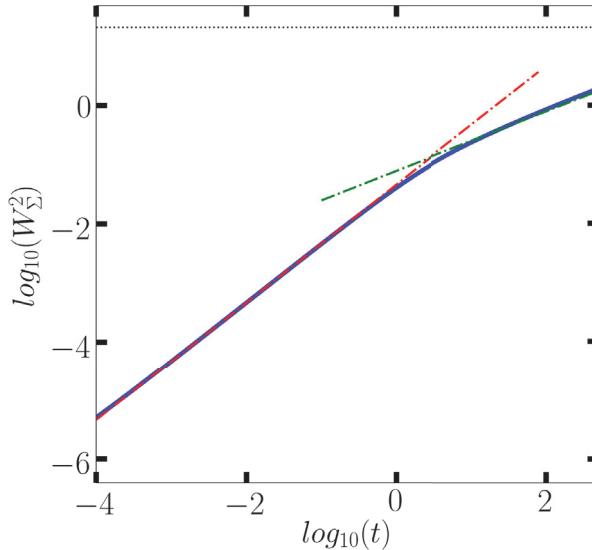


FIGURE A.4: Rugosité du mode en phase (en bleu) avec deux comportements asymptotiques : en rouge $W_{\Sigma}^2 \propto t$ de l'Eq. (2.56), et en vert $W_{\Sigma}^2 \propto t^{1/2}$ de l'Eq. (2.61). Nous avons utilisé les paramètres suivants pour le modèle : $\Omega = 1$, $D = 10^4/4$, $c_{\text{eq}}^0 = 10^{-2}$, $\Gamma = 4.05$, $L = 512$, $\bar{h}^{(0)}(0) = 32$, $\nu = 1$, $F = 10^{-4}$.

A.4 Temps du maximum de rugosité

Notre attention est désormais focalisée sur le pic de rugosité. Pour estimer le temps auquel il est atteint et son amplitude, nous écrivons un modèle analytique dans la limite où il n'y a pas de fluctuations à l'équilibre η . Nous démarrons encore une fois de (A.45), mais ici nous négligeons les fluctuations à l'équilibre.

$$\partial_{\bar{h}^{(0)}} \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle = -2 \frac{\lambda_{\Sigma q}}{\Omega F \bar{h}^{(0)}} \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle - 2\Omega L. \quad (\text{A.56})$$

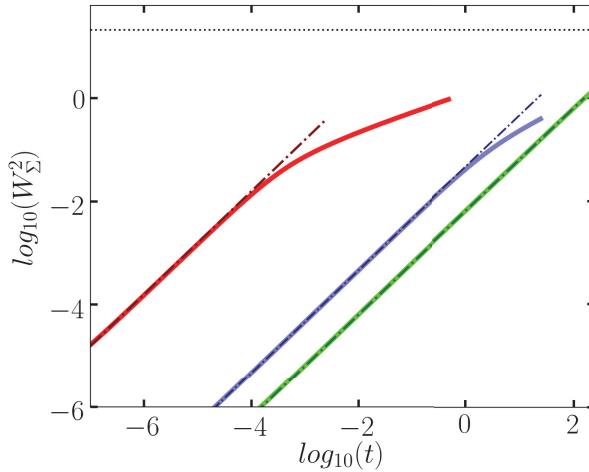


FIGURE A.5: Rugosité à temps court. En rouge $\nu = 10^{-3}$, en bleu $\nu = 1$, en vert $\nu = 10^5$. Les lignes discontinues pointillées sont les solutions de l'Eq. (A.55). Nous avons utilisé les paramètres suivant pour le modèle : $\Omega = 1$, $D = 10^4/4$, $c_{\text{eq}}^0 = 10^{-2}$, $\Gamma = 4.05$, $L = 512$, $\bar{h}^{(0)}(0) = 32$, $F = 10^{-4}$.

avec le taux de croissance $\lambda_{\Sigma q}$

$$\lambda_{\Sigma q} = \frac{\Omega\nu\bar{h}^{(0)}}{D} \frac{\left(F - \frac{c_{\text{eq}}^0\Gamma D}{(\bar{h}^{(0)})^3} p^2 - F \frac{\tanh k}{k}\right)}{1 + \frac{\nu\bar{h}^{(0)}}{D} \frac{\tanh k}{k}}. \quad (\text{A.57})$$

Dans la limite de faible cinétique $\nu\bar{h}^{(0)}/D \ll 1$, le taux de croissance s'écrit :

$$\lambda_{\Sigma q} = \frac{\Omega\nu\bar{h}^{(0)}}{D} \left(F \left(1 - \frac{\tanh k}{k}\right) - \frac{c_{\text{eq}}^0\Gamma D}{(\bar{h}^{(0)})^3} k^2\right). \quad (\text{A.58})$$

Nous considérons maintenant uniquement les modes q les plus grands, car ils ont une plus grande influence sur la rugosité que les petits modes q . Nous prenons donc la limite ($k \gg 1$) :

$$\lambda_{\Sigma q} = -\frac{\Omega\nu c_{\text{eq}}^0 \Gamma}{(\bar{h}^{(0)})^2} k^2 = -\Omega\nu c_{\text{eq}}^0 \Gamma q^2 \quad (\text{A.59})$$

En écrivant

$$X_q = \frac{2\nu\Gamma c_{\text{eq}}^0}{F} q^2, \quad (\text{A.60})$$

l'équation (A.56) se réécrit

$$\partial_{\bar{h}^{(0)}} \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle = \frac{X_q}{\bar{h}^{(0)}} \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle - 2\Omega L, \quad (\text{A.61})$$

et est résolue en

$$\langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle = \frac{2\Omega L}{1 - X_q} \left[\left(\frac{\bar{h}^{(0)}(t)}{\bar{h}_0^{(0)}} \right)^{X_q} - \left(\frac{\bar{h}^{(0)}(t)}{\bar{h}_0^{(0)}} \right) \right]. \quad (\text{A.62})$$

Le temps t pour lequel le pic du spectre de rugosité apparaît à un certain q peut être estimé à partir de ce modèle :

$$\partial_{\bar{h}^{(0)}} \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle = \frac{1}{\bar{h}^{(0)}} \frac{2\Omega L}{1 - X_q} \left[X_q \left(\frac{\bar{h}^{(0)}(t)}{\bar{h}_0^{(0)}} \right)^{X_q-1} - 1 \right]. \quad (\text{A.63})$$

Le spectre atteint un extremum, qui est en fait un maximum, pour

$$\begin{aligned} \partial_{\bar{h}^{(0)}} \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle = 0 &\Leftrightarrow \left(\frac{\bar{h}^{(0)}(t)}{\bar{h}_0^{(0)}} \right)^{X_q-1} = X_q^{-1} \\ &\Leftrightarrow -\Omega F t (X_q - 1) = -\ln X_q \\ &\Leftrightarrow t = t_{\text{peak}}^q = \frac{-\ln X_q}{\Omega F (1 - X_q)}. \end{aligned} \quad (\text{A.64})$$

Les modes sont donnés par $q_n = 2n\pi/L$, et le plus haut mode est donné par le seuil numérique $n_c = L/2\sqrt{\Omega}$ ce qui conduit à $q_c = \pi/\sqrt{\Omega}$. En faisant l'hypothèse que le pic est déterminé par le mode plus grand

$$X = X_{q_c} = \frac{2\nu\Gamma c_{\text{eq}}^0 \pi^2}{\Omega F}, \quad (\text{A.65})$$

le temps estimé pour le pic de rugosité est

$$t_{\text{peak}} = \frac{-\ln X}{(1-X)\Omega F}. \quad (\text{A.66})$$

A.5 Détails supplémentaires sur la limite EW

Afin d'obtenir une évaluation plus précise de l'approximation somme discrète/somme continue, nous pouvons utiliser la formule d'Euler-Maclaurin (EM) :

$$\sum_{n=1}^{\infty} f(n) \simeq \int_1^N dn f(n) + \frac{f(1)}{2} - \frac{f'(1)}{12}, \quad (\text{A.67})$$

avec

$$f(n) = \frac{1 - e^{-vn^2}}{n^2}, \quad (\text{A.68})$$

La rugosité s'écrit ainsi

$$\langle W_{\Sigma}^2 \rangle \simeq \frac{\Omega L}{\pi^2 \Gamma} \left[\int_1^{+\infty} dn \frac{1}{n^2} (1 - e^{-vn^2}) + \frac{f(1)}{2} - \frac{f'(1)}{12} \right], \quad (\text{A.69})$$

ce qui aboutit, après intégration, à

$$\langle W_{\Sigma}^2 \rangle \simeq \frac{\Omega L}{\pi^2 \Gamma} \left(\frac{5}{3} (1 - e^{-v}) - \frac{v}{6} e^{-v} + \frac{v^{1/2}}{2\pi^{1/2}} \text{Erfc}(v^{1/2}) \right). \quad (\text{A.70})$$

Aux temps longs, $t \rightarrow +\infty$, $h^{(0)} \rightarrow 0$ et $v \gg 1$, la limite est donnée par

$$\langle W_{\Sigma}^2 |_{\text{EM}} \rangle_{\text{eq}} = \frac{\Omega L}{6\Gamma} \frac{10}{\pi^2}. \quad (\text{A.71})$$

À l'inverse, le régime des temps courts correspond à $v \ll 1$ et

$$t > \frac{1}{\Omega F} \ln \frac{\nu \bar{h}^{(0)}}{D}, \quad (\text{A.72})$$

de sorte que

$$\langle W_{\Sigma}^2 \rangle \simeq 2\Omega \left(\frac{2\nu c_{\text{eq}}^{(0)} \Omega}{\pi \Gamma} \right)^{1/2} t^{1/2}. \quad (\text{A.73})$$

Nous démarrons encore avec la dynamique du spectre de puissance

$$\begin{aligned}\partial_t \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle &= \left(B_{\Sigma q} L + 2\Omega^2 F h^{(0)} L \right) \\ &\quad + 2\lambda_{\Sigma q}(t) \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle\end{aligned}\tag{A.74}$$

Le changement de variable $\bar{h}^{(0)} = \bar{h}^{(0)}(0)e^{-\Omega F t}$ donne

$$\partial_t = \frac{d\bar{h}^{(0)}}{dt} \partial_{\bar{h}^{(0)}} = -\Omega F \bar{h}^{(0)} \partial_{\bar{h}^{(0)}}\tag{A.75}$$

Ainsi,

$$\begin{aligned}\partial_{\bar{h}^{(0)}} \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle &= -2 \frac{\lambda_{\Sigma q}}{\Omega F \bar{h}^{(0)}} \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle \\ &\quad - \frac{B_{\Sigma q} L}{\Omega F \bar{h}^{(0)}} - 2\Omega L\end{aligned}\tag{A.76}$$

Nous prenons les limites proche équilibre $F \rightarrow 0$ et grandes longueurs d'onde $q \rightarrow 0$. La seconde hypothèse est considérée car nous savons que les grandes longueurs d'onde dominent la rugosité d'équilibre.

$$V_q = \sinh k + \frac{D}{\nu} q \cosh k \xrightarrow[k \rightarrow 0]{} k \left(1 + \frac{D}{\nu \bar{h}^{(0)}} \right)\tag{A.77}$$

$$\lambda_{\Sigma q} = \frac{\Omega}{V_q} (-D c_{\text{eq}}^{(0)} \Gamma q^3 \cosh k)\tag{A.78}$$

$$\xrightarrow[q \rightarrow 0]{} -\frac{\Omega D c_{\text{eq}}^{(0)} \Gamma}{k \left(1 + \frac{D}{\nu \bar{h}^{(0)}} \right)} q^3 = -\frac{\Omega D c_{\text{eq}}^{(0)} \Gamma}{\bar{h}^{(0)} + \frac{D}{\nu}} q^2\tag{A.79}$$

$$B_{\Sigma q} = 4\Omega^2 c_{\text{eq}}^{(0)} D \frac{q \cosh k}{V_q}\tag{A.80}$$

$$\xrightarrow[q \rightarrow 0]{} 4\Omega^2 c_{\text{eq}}^{(0)} D \frac{q}{k \left(1 + \frac{D}{\nu \bar{h}^{(0)}} \right)} = \frac{4\Omega^2 c_{\text{eq}}^{(0)} D}{\bar{h}^{(0)} + \frac{D}{\nu}}\tag{A.81}$$

$$\begin{aligned}\Omega F \bar{h}^{(0)} \partial_{\bar{h}^{(0)}} \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle &= \\ 2 \frac{\Omega D c_{\text{eq}}^{(0)} \Gamma}{\bar{h}^{(0)} + \frac{D}{\nu}} q^2 \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle - \frac{4\Omega^2 c_{\text{eq}}^{(0)} D L}{\bar{h}^{(0)} + \frac{D}{\nu}}\end{aligned}\tag{A.82}$$

Ensuite,

$$\begin{aligned}\Omega F \bar{h}^{(0)} \left(\bar{h}^{(0)} + \frac{D}{\nu} \right) \partial_{\bar{h}^{(0)}} \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle &= \\ 2\Omega D c_{\text{eq}}^{(0)} \Gamma q^2 \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle - 4\Omega^2 c_{\text{eq}}^{(0)} D L\end{aligned}\tag{A.83}$$

Un nouveau changement de variable est réalisé $\bar{h}^{(0)} \rightarrow u$ avec u qui vérifie la relation

$$\partial_u = \frac{\Omega F \bar{h}^{(0)}}{D c_{\text{eq}}^{(0)}} \left(\bar{h}^{(0)} + \frac{D}{\nu} \right) \partial_{\bar{h}^{(0)}}\tag{A.84}$$

$$\Leftrightarrow \frac{du}{d\bar{h}^{(0)}} = \frac{D c_{\text{eq}}^{(0)}}{\Omega F \bar{h}^{(0)} \left(\bar{h}^{(0)} + \frac{D}{\nu} \right)}\tag{A.85}$$

$$\Leftrightarrow u = -\frac{\nu c_{\text{eq}}^{(0)}}{\Omega F} \ln \left(1 + \frac{D}{\nu \bar{h}^{(0)}} \right) < 0\tag{A.86}$$

L'équation (A.83) devient

$$\partial_u \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle = 2\Omega \Gamma q^2 \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle - 4\Omega^2 L,\tag{A.87}$$

et est réécrite en

$$\partial_u \{ \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle - \frac{2\Omega L}{\Gamma q^2} \} = 2\Omega \Gamma q^2 \{ \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle - \frac{2\Omega L}{\Gamma q^2} \}. \quad (\text{A.88})$$

En considérant une condition initiale plate $\langle |\Sigma h_q^{(1)}(0)|^2 \rangle = 0$, la solution est donnée par

$$\langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle = \frac{2\Omega L}{\Gamma q^2} (1 - e^{2\Omega \Gamma q^2 u}). \quad (\text{A.89})$$

L'évaluation de la rugosité Σ avec $q = 2\pi n/L$ est donnée par :

$$\langle W_\Sigma^2 \rangle = \frac{1}{L^2} \sum_{q \neq 0} \langle |\Sigma h_q^{(1)}(t)|^2 \rangle \quad (\text{A.90})$$

$$\langle W_\Sigma^2 \rangle = \frac{\Omega L}{2\pi^2 \Gamma} \sum_{n \neq 0} \frac{1}{n^2} (1 - e^{2\Omega \Gamma (\frac{2\pi n}{L})^2 u}) \quad (\text{A.91})$$

Pour calculer cette somme, nous l'approximons par sa limite continue, en utilisant la formule d'Euler-Maclaurin (EM) :

$$\sum_{n=1}^N f(n) = \int_1^N f(n) dn + \frac{f(1) + f(N)}{2} + \frac{f'(N) - f'(1)}{12} \quad (\text{A.92})$$

avec

$$f(n) = \frac{1 - e^{2\Omega \Gamma (\frac{2\pi n}{L})^2 u}}{n^2}, \quad (\text{A.93})$$

et

$$f'(n) = \frac{16\pi^2 \Omega \Gamma u}{n L^2} e^{2\Omega \Gamma (\frac{2\pi n}{L})^2 u} - \frac{2(1 - e^{2\Omega \Gamma (\frac{2\pi n}{L})^2 u})}{n^3}. \quad (\text{A.94})$$

ici, $dn = 1 = L \frac{dq}{2\pi}$. La rugosité s'écrit alors

$$\langle W_\Sigma^2 \rangle \simeq \frac{\Omega L}{\pi^2 \Gamma} \left[\int_1^{+\infty} dn \frac{1}{n^2} (1 - e^{2\Omega \Gamma (\frac{2\pi n}{L})^2 u}) + \frac{f(1)}{2} - \frac{f'(1)}{12} \right], \quad (\text{A.95})$$

$$\langle W_\Sigma^2 \rangle \simeq \frac{4\Omega}{\Gamma} \int_{\frac{2\pi}{L}}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} \frac{1}{q^2} (1 - e^{2\Omega \Gamma q^2 u}) + \frac{\Omega L}{\pi^2 \Gamma} \left[\frac{f(1)}{2} - \frac{f'(1)}{12} \right] \quad (\text{A.96})$$

En utilisant le changement de variable $k^2 = -2\Omega \Gamma q^2 u > 0$ à l'intérieur de l'intégrale, et en définissant $k_0 = \frac{2\pi}{L} (-2u\Omega\Gamma)^{1/2}$, nous obtenons

$$\begin{aligned} \langle W_\Sigma^2 \rangle \simeq & \frac{4\Omega}{\pi} \left(\frac{-u\Omega}{2\Gamma} \right)^{1/2} \int_{k_0}^{+\infty} dk \frac{(1 - e^{-k^2})}{k^2} \\ & + \frac{\Omega L}{\pi^2 \Gamma} \left[\frac{f(1)}{2} - \frac{f'(1)}{12} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.97})$$

$$\begin{aligned} \langle W_\Sigma^2 \rangle \simeq & \frac{4\Omega}{\pi} \left(\frac{-u\Omega}{2\Gamma} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{k_0} (1 - e^{-k_0^2}) \right. \\ & \left. + (\pi)^{1/2} \operatorname{Erfc}(k_0) \right) + \frac{\Omega L}{\pi^2 \Gamma} \left[\frac{f(1)}{2} - \frac{f'(1)}{12} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.98})$$

$$\begin{aligned}\langle W_{\Sigma}^2 \rangle &\simeq \frac{\Omega L}{\pi^2 \Gamma} (1 - e^{(\frac{2\pi}{L})^2 2u\Omega\Gamma}) + \frac{\Omega L}{\pi^2 \Gamma} \left[\frac{f(1)}{2} - \frac{f'(1)}{12} \right] \\ &+ 4\Omega \left(\frac{-u\Omega}{2\pi\Gamma} \right)^{1/2} \text{Erfc} \left(\frac{2\pi}{L} (-2u\Omega\Gamma)^{1/2} \right)\end{aligned}\quad (\text{A.99})$$

Lorsque $t \rightarrow +\infty$, $\bar{h}^{(0)}(t) \rightarrow 0$ et $u \rightarrow -\infty$. De plus, en rappelant la relation $x^n \text{Erfc}(x) \xrightarrow{x \rightarrow +\infty} 0$, $f(1) \xrightarrow{u \rightarrow -\infty} 1$ et $f'(1) \xrightarrow{u \rightarrow -\infty} -2$. À l'équilibre, avec la formule EM,

$$\langle W_{\Sigma}^2 |_{\text{EM}} \rangle_{\text{eq}} = \frac{\Omega L}{\pi^2 \Gamma} \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{6} \right) = \frac{\Omega L}{6\Gamma} \frac{10}{\pi^2}. \quad (\text{A.100})$$

À partir de la définition thermodynamique, en calculant la somme discrète sur tous les modes de Fourier de la rugosité d'une seule ligne

$$\langle W^2 |_{\text{discrete}} \rangle_{\text{eq}} = \frac{\Omega L}{12\Gamma}. \quad (\text{A.101})$$

Cependant, la rugosité de la somme des lignes est égale à deux fois la rugosité d'une seule ligne.

$$\langle W_{\Sigma}^2 |_{\text{discrete}} \rangle_{\text{eq}} = 2 \langle W^2 |_{\text{discrete}} \rangle_{\text{eq}} = \frac{\Omega L}{6\Gamma}. \quad (\text{A.102})$$

Ainsi, la formule EM donne une bonne approximation de la rugosité

$$\frac{\langle W_{\Sigma}^2 |_{\text{EM}} \rangle_{\text{eq}}}{\langle W_{\Sigma}^2 |_{\text{discrete}} \rangle_{\text{eq}}} = \frac{10}{\pi^2} = 1.01 \quad (\text{A.103})$$

Sans les termes correctifs, le rapport serait égal à $6/\pi^2 \simeq 0.60$

$$\begin{aligned}\langle W_{\Sigma}^2 \rangle &= \frac{3}{5} \langle W_{\Sigma}^2 |_{\text{EM}} \rangle_{\text{eq}} \left\{ 1 - e^{(\frac{2\pi}{L})^2 2u\Omega\Gamma} + \frac{f(1)}{2} - \frac{f'(1)}{12} \right. \\ &\left. + \frac{2\pi}{L} (-2u\Omega\Gamma\pi)^{1/2} \text{Erfc} \left(\frac{2\pi}{L} (-2u\Omega\Gamma)^{1/2} \right) \right\}\end{aligned}\quad (\text{A.104})$$

Nous définissons $v = 2u\Omega\Gamma(\frac{2\pi}{L})^2$. For $|v| \ll 1$, c'est-à-dire $\frac{8\pi^2\Gamma c_{\text{eq}}^{(0)}\nu}{L^2 F} \ll 1$, $\text{Erfc}(v) \sim 1$. Cette approximation donne des termes en $v^{1/2}$ avec des exposants plus élevés. Nous considérons uniquement les termes en $v^{1/2}$.

$$\langle W_{\Sigma}^2 \rangle = \frac{3}{5} \langle W_{\Sigma}^2 |_{\text{EM}} \rangle_{\text{eq}} \left\{ \frac{2\pi}{L} (-2u\Omega\Gamma\pi)^{1/2} + o(v^{1/2}) \right\} \quad (\text{A.105})$$

$$\simeq \frac{2\Omega}{\pi^{1/2} \Gamma^{1/2}} \left(\frac{2\nu c_{\text{eq}}^{(0)}}{F} \ln \left(1 + \frac{D}{\nu \bar{h}^{(0)}(0)} e^{\Omega F t} \right) \right)^{1/2} \quad (\text{A.106})$$

Pour des temps suffisamment longs

$$\frac{D}{\nu \bar{h}^{(0)}(0)} e^{\Omega F t} \gg 1 \quad \text{i.e.} \quad t > \frac{1}{\Omega F} \ln \frac{\nu \bar{h}^{(0)}}{D}. \quad (\text{A.107})$$

Ainsi,

$$\langle W_{\Sigma}^2 \rangle \simeq 2\Omega \left(\frac{2\nu c_{\text{eq}}^{(0)}}{\pi \Gamma F} \right)^{1/2} \left(\ln \frac{D}{\nu \bar{h}^{(0)}(0)} + \Omega F t \right)^{1/2} \quad (\text{A.108})$$

$$\langle W_{\Sigma}^2 \rangle \sim 2\Omega \left(\frac{2\nu c_{\text{eq}}^{(0)} \Omega}{\pi \Gamma} \right)^{1/2} t^{1/2} \propto t^{1/2} \quad (\text{A.109})$$

La rugosité est proportionnelle à $\langle W_{\Sigma}^2 \rangle \propto t^{1/2}$, ce qui est caractéristique d'un régime d'Edwards-Wilkinson.

Annexe B

Modèle Monte Carlo cinétique (KMC)

B.1 Dépendance en température des paramètres du modèle

Le coefficient de diffusion de particules mobiles peut s'écrire

$$D = a^2 \nu \exp\{(-E_s/k_B T)\}, \quad (\text{B.1})$$

où ν est une fréquence, E_s est une énergie d'activation, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température. Dans le modèle de déposition de Clarke et Vvedensky [135], ν est proportionnel à la température. Cependant, plusieurs travaux de simulations prennent une valeur constante $\nu \sim 10^{12}\text{s}^{-1}$ et, sous cette hypothèse, obtiennent des résultats en accord avec les expériences de déposition de métaux et de semi-conducteurs [63]. Les valeurs typiques de E_s pour ces matériaux sont de l'ordre de 0.1–1 eV.

Le taux d'attachement de particules aux interfaces peut être écrit

$$Q = Q_0 \exp\{(-E_a/k_B T)\}, \quad (\text{B.2})$$

où Q_0 est une fréquence d'essais et E_a est l'énergie d'activation de ce processus. Ces valeurs sont fortement dépendantes du type d'interactions entre les atomes et les molécules du matériau en croissance. Dans certains cas, Q peut être considéré indépendant de la température, de manière à ce que $E_a = 0$. C'est le cas de plusieurs modèles de déposition de films métalliques et semi-conducteurs [63].

La probabilité de détachement ϵ^n s'écrit avec ϵ vérifiant

$$\epsilon = \exp\{(-J/k_B T)\}, \quad (\text{B.3})$$

où J est l'énergie de lien avec un plus proche voisin.

B.2 Évolution morphologique pour $Q/D = 10^{-3}$

La Fig. B.1(a) montre des instantanés de croissance de cristaux pour des valeurs de paramètres $F/D = 10^{-8}$, $Q/D = 10^{-3}$, $\epsilon = 0.1$, $2d_0 = 64a$, et $L = 1024a$. Pour ce jeu de paramètres, la valeur de D est 10^2 fois plus grande que celle de la Fig. 3.2(a) du texte principal, avec les autres paramètres conservés aux mêmes valeurs. C'est un exemple de croissance d'interfaces dans le régime limité par l'attachement.

La Fig. B.1(b) montre des instantanés de cristaux en croissance pour $F/D = 10^{-1}$, $Q/D = 10^{-3}$, $\epsilon = 0.1$, $2d_0 = 64$, et $L = 1024$. Le coefficient D est 10^2 fois supérieur à celui de la Fig. 3.2(c) du texte principal, avec les autres paramètres conservés aux mêmes valeurs. C'est un exemple de croissance d'interfaces dans le régime de fort taux de couverture \tilde{C} .

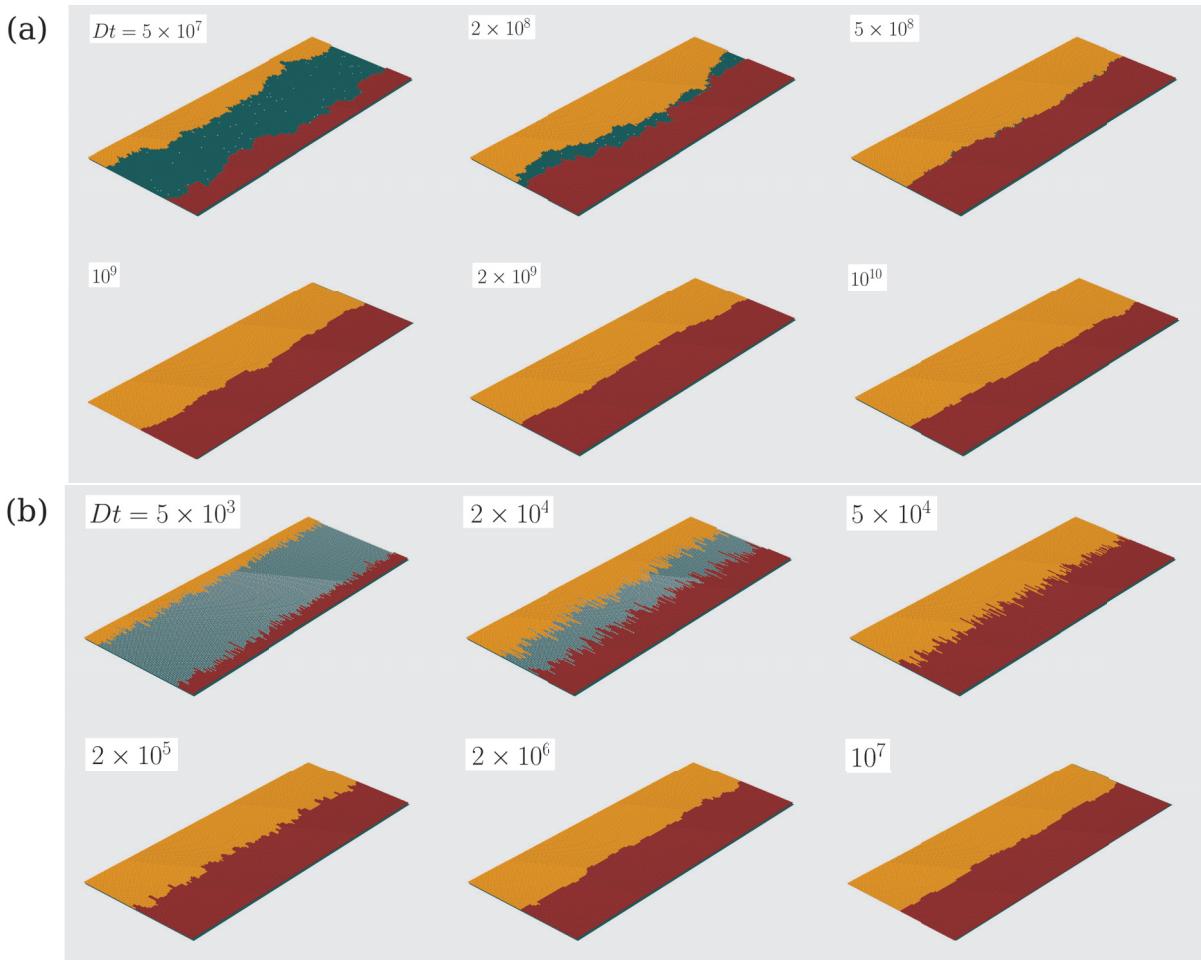


FIGURE B.1: Instantanés des cristaux en croissance avec $Q/D = 10^{-3}$, $\epsilon = 0.1$, $L = 1024$, et $2d_0 = 128$: (a) $F/D = 10^{-8}$, (b) $F/D = 10^{-1}$.

B.3 Évolution de la rugosité pour une distance initiale $2d_0 = 32$

La Fig. B.2 montre l'évolution de la rugosité pour les mêmes paramètres de déposition que la Fig. 3.4(a) du texte principal ($Q/D = 10^{-1}$, $\epsilon = 0.1$, et différentes valeurs de flux F), mais avec une distance $2d_0 = 32$ et une longueur $L = 256$.

Les plus faibles valeurs de rugosité avant et après la formation du joint de grains sur la Fig. B.2, comparé avec la Fig. 3.4(a) du texte principal, sont les conséquences d'une diminution de la largeur du gap $2d_0$.

Les variations de longueur L n'affectent ni la rugosification initiale ni la relaxation après formation du joint de grains car il n'y a pas d'effet latéral de taille finie dans ces régimes. Comme expliqué par l'Eq. (4.27), cette longueur affecte uniquement la rugosité à l'état stationnaire, qui est proportionnelle à $L^{1/2}$.

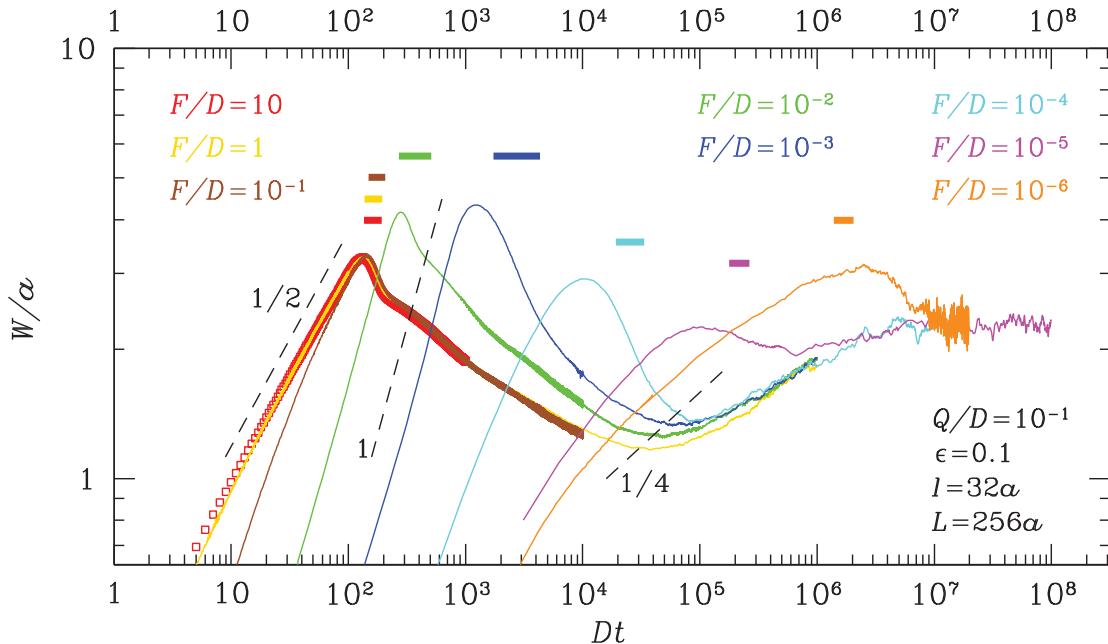


FIGURE B.2: Évolution de la rugosité pour une valeur constante $Q/D = 10^{-1}$, pour une distance $d_0 = l/2 = 16$ et pour différentes valeurs de flux. Des lignes pointillées avec une valeur de pente indiquée sont dessinées à titre de comparaison. Elles correspondent à des lois de puissance dont l'exposant est égal à la pente. Les barres horizontales à $W/a \lesssim 1$ donnent une indication du temps de collision des domaines (valeur moyenne plus ou moins un écart-type σ).

B.4 Évolution de la rugosité pour $Q/D = 10^{-3}$

La Fig. B.2 montre l'évolution de la rugosité pour $Q/D = 10^{-3}$ et différentes valeurs de flux F , avec les autres paramètres égaux à ceux de la Fig. 3.4(a) du texte principal.

C'est le cas pour des grands coefficients de diffusion de particules mobiles en comparaison avec le taux d'attachement. Cela supprime le régime instable (limité par la diffusion), comme le montre l'absence d'une pente supérieure à 1 dans ces graphiques.

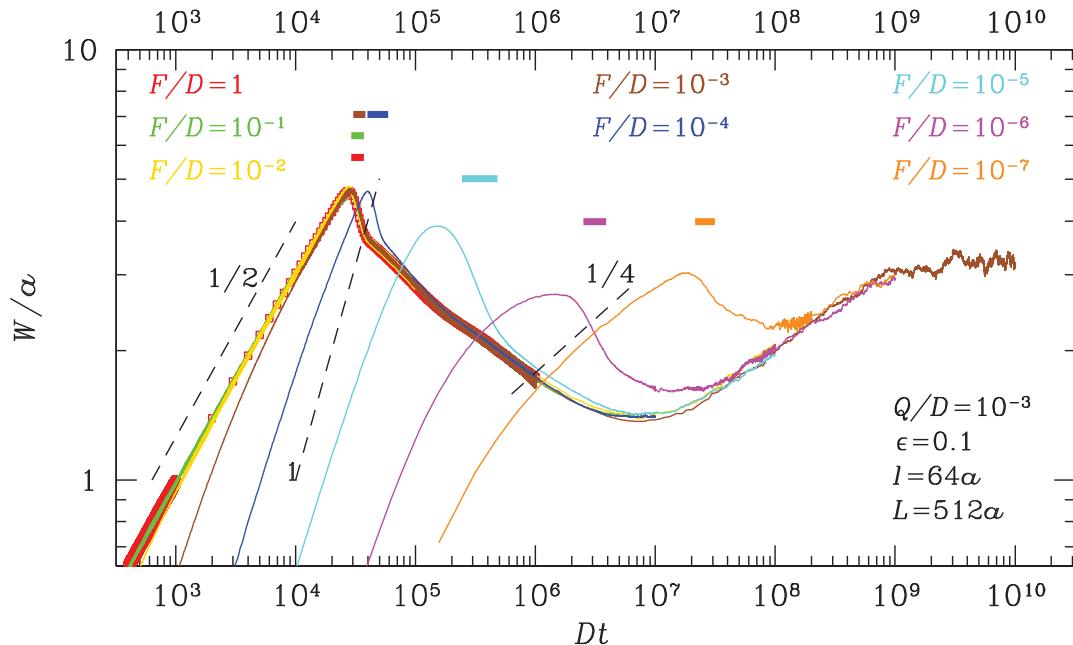


FIGURE B.3: Évolution de la rugosité pour une valeur constante $Q/D = 10^{-3}$, pour une distance $d_0 = l/2 = 32$ et pour différentes valeurs de flux. Des lignes pointillées avec une valeur de pente indiquée sont dessinées à titre de comparaison. Elles correspondent à des lois de puissance dont l'exposant est égal à la pente. Les barres horizontales à $W/a \lesssim 1$ donnent une indication du temps de collision des domaines (valeur moyenne plus ou moins un écart-type σ).

B.5 Évolution de la rugosité pour un faible taux de détachement ($\epsilon = 0.01$)

La Fig. B.4 montre l'évolution des rugosités W_Σ^2 et W_Δ^2 pour trois valeurs de flux F , avec les mêmes paramètres que ceux de la Fig. 3.4(a) du texte principal, et pour des valeurs de $\epsilon = 0.1$ et $\epsilon = 0.01$. D'après l'équation (4.2), ces valeurs de ϵ correspondent respectivement à $\Gamma = 4.05$ utilisé dans toutes les figures de la section 2, et à $\Gamma = 0.74$.

La rugosité de la largeur du gap W_Δ^2 suit la rugosité W_Σ^2 aux temps courts avant de diminuer drastiquement durant la collision, ce qui est également obtenu avec le modèle de Langevin. Le scénario complet est observé pour $\epsilon = 10^{-1}$, mais les simulations KMC sont trop lentes pour atteindre la rugosité asymptotique d'équilibre quand $\epsilon = 10^{-2}$.

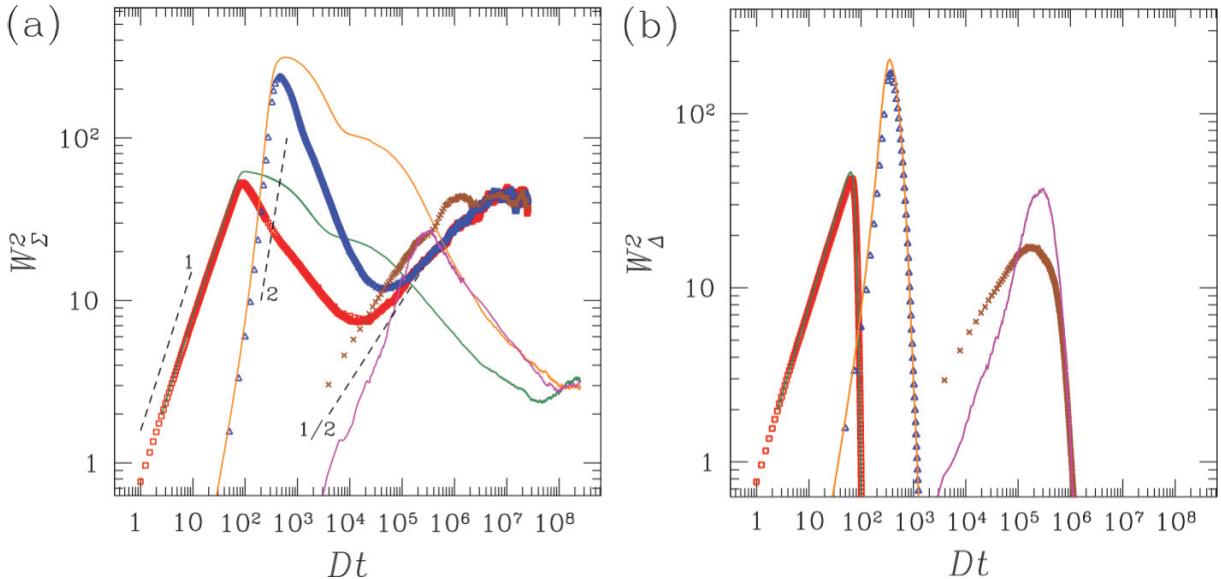


FIGURE B.4: Évolution temporelle de la rugosité dans les simulations KMC. (a) W_Σ^2 et (b) W_Δ^2 en fonction de Dt pour différents rapports flux/diffusion. $F/D = 10 : \epsilon = 0.1$ (rouge), $\epsilon = 0.01$ (vert) ; $F/D = 10^{-3} : \epsilon = 0.1$ (bleu), $\epsilon = 0.01$ (orange) ; $F/D = 10^{-6} : \epsilon = 0.1$ (marron), $\epsilon = 0.01$ (magenta). Les autres paramètres sont $Q/D = 0.1$, $2d_0 = 64$ et $L = 512$. Les données des simulations KMC de ces graphiques sont tirés de la Ref. [77].

Annexe C

Modèle de Langevin de relaxation des joints de grains

Dans cet appendice, nous proposons une autre dérivation de relaxation du joint de grains vers l'équilibre. Celle du texte principal (Sec. 4.3) est proposée à partir de la relation d'Einstein tandis que le suivant est dérivé à partir d'un modèle de réaction-diffusion de kinks. Un commentaire est ensuite ajouté à propos d'une extension du modèle tenant compte d'un lien J_{GB} entre les deux cristaux.

C.1 Dérivation à partir d'un modèle de réaction-diffusion

Les kinks et les antikinks sont créés et annihilés par paire avec des taux g_c et g_a . Les concentrations $c_{k\pm}$ de marches vers le haut ou vers le bas obéissent alors à

$$\partial_t c_{k+}(x, t) = -\partial_x j_{k+} + g_c - g_a, \quad (\text{C.1})$$

$$\partial_t c_{k-}(x, t) = -\partial_x j_{k-} + g_c - g_a, \quad (\text{C.2})$$

où $j_{k\pm}$ sont les courants de marches montantes et descendantes. À l'équilibre, les courants de marches sont dominés par la diffusion des marches, et nous prévoyons que

$$j_{k+} = -D_k \partial_x c_{k+}, \quad (\text{C.3})$$

$$j_{k-} = -D_k \partial_x c_{k-}. \quad (\text{C.4})$$

Une telle expression est valide aux faibles températures lorsque toutes les marches sont bien distantes les unes des autres, de manière à ce que D_k soit légèrement affecté par la présence des autres marches voisines. Il convient cependant de noter que les modèles 1D sont connus pour dévier de tels modèles moyennés naïfs avec présence de fluctuations.

La dérivée de la position de l'interface au niveau des extrémités est reliée au déséquilibre de densité des marches. Dans la limite des faibles dérivées

$$\partial_x h = (c_{k+} - c_{k-}) a_\perp. \quad (\text{C.5})$$

En combinant ces équations avec les précédentes

$$\begin{aligned} \partial_{tx} h &= \partial_t (c_{k+} - c_{k-}) a_\perp = D_k \partial_{xx} (c_{k+} - c_{k-}) a_\perp, \\ &= D_k \partial_{xx} \partial_x h. \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

En conséquence

$$\partial_t h_{GB} = D_k \partial_{xx} h_{GB} + A(t), \quad (\text{C.7})$$

où $A(t)$ dépend du temps mais pas de l'espace. En croissance, $A(t)$ ne va pas s'atténuer et dépend du temps. À l'équilibre, $A(t)$ s'annule en moyenne.

Comparé à la méthode de dérivation par la relation d'Einstein, nous obtenons un préfacteur différent

$$D_k = R(2)a_{\parallel}^2 \quad (\text{C.8})$$

à la place de

$$R(2)p_k a_{\perp} \Gamma_{GB} = R(2)a_{\parallel}^2 \frac{1-\epsilon}{1+\epsilon} \quad (\text{C.9})$$

La différence s'annule pour les faibles valeurs de ϵ . Pour $\epsilon = 0.1$, la différence est d'environ 20%.

C.2 Remarque supplémentaire : lien du joint de grains J_{GB}

Dans le cas où un lien d'énergie J_{GB} est présent entre les deux cristaux, les taux s'écrivent

$$R_+(n) = \frac{Q}{2}\epsilon^{4-n}\epsilon_{GB}^n \quad (\text{C.10})$$

$$R_-(n) = \frac{Q}{2}\epsilon^n\epsilon_{GB}^{4-n} \quad (\text{C.11})$$

où $\epsilon_{GB} = \exp[-J_{GB}/k_B T]$. Les deux taux de création/annihilation de kinks sont égaux $R_{\pm}(2) = (Q/2)\epsilon^2\epsilon_{GB}^2$.

De plus, l'énergie par segment microscopique de l'interface (paramètre du réseau) est $J - J_{GB}$. En conséquence, la substitution $J/2 \rightarrow J - J_{GB}$ est utilisée en Eq.(4.2), aboutissant à l'expression de la rigidité suivante

$$\tilde{\gamma}_{GB} = \frac{k_B T a_{\parallel}}{2a_{\perp}^2} ((\epsilon_{GB}/\epsilon)^{1/2} - (\epsilon/\epsilon_{GB})^{1/2})^2. \quad (\text{C.12})$$

Ainsi, les formules dérivées dans les précédents paragraphes sont toujours valides, à l'exception des préfacteurs qui changent. Cependant, les dynamiques durant les premières phases de la collision peuvent être qualitativement différentes dans la limite de croissance lente pour laquelle des jonctions triples et des bulles peuvent apparaître. Dans la limite de croissance rapide à taux de couverture 1, nous spéculons qu'un J_B non nul n'affectera pas significativement la dynamique de la collision.

Annexe D

Modèle de champ de phase

D.1 Dérivation des équations couplées

D.1.1 Modèle sans interaction entre le cristal et le substrat

L'énergie libre s'écrit avec un terme qui vise à lisser les interfaces, analogue à l'effet de la tension de surface $(\vec{\nabla}\phi)^2$. De plus, le système a un nombre d'états stables fini. Nous ajoutons donc un terme de potentiel $f(\phi)$. Nous voulons ajouter une condition pour l'homogénéité des particules. L'énergie libre \mathcal{F} est minimale lorsque le taux de couverture a atteint l'état $\theta = \theta_{\text{eq}}$. Dans ce cas, la fonctionnelle d'énergie libre s'exprime alors sous sa forme la plus simple par l'équation D.1 [116] :

$$\mathcal{F}(\phi, \theta) = \int d\vec{x} \left[\frac{\alpha}{2} (\vec{\nabla}\phi)^2 + f(\phi) + \frac{\lambda}{2} (\theta - \theta_{\text{eq}})^2 \right], \quad (\text{D.1})$$

où λ est la constante de couplage entre le champ de phase et le champ de diffusion. Le taux de couverture θ et le champ de phase ϕ sont couplés. La masse totale m (particules en phase liquide θ + phase solide h) est reliée à θ par :

$$\theta = m - h[\phi], \quad (\text{D.2})$$

avec $h[\phi]$, le nombre de particules présentes dans la phase cristalline qui dépend de la valeur de ϕ . La dérivée variationnelle de \mathcal{F} par rapport à ϕ devient donc :

$$\frac{\delta \mathcal{F}[\phi, m - h[\phi]]}{\delta \phi} \Big|_m = \frac{\delta \mathcal{F}[\phi, m - h[\phi]]}{\delta \phi} \Big|_m + \frac{\delta \mathcal{F}[\phi, m - h[\phi]]}{\delta(m - h[\phi])} \Big|_m \frac{\delta(m - h[\phi])}{\delta \phi} \Big|_m. \quad (\text{D.3})$$

Le facteur devant la seconde dérivée partielle est donné par

$$\frac{\delta(m - h[\phi])}{\delta \phi} \Big|_m = -g'(\phi), \quad (\text{D.4})$$

où la fonction $g(\phi)$ est égale à $h(\phi)$ d'après la dérivation thermodynamique. Le modèle thermodynamique dérive directement d'une énergie libre, mais un modèle numérique qui vise à reproduire les observations expérimentales peut s'affranchir de cette contrainte. Dans leur papier [117], les auteurs ont montré qu'un choix judicieux mais différent pour la fonction g' permettait de retrouver les mêmes équations que pour le modèle thermodynamique dans la limite appelée "sharp-interface" pour laquelle $\tilde{W} \rightarrow 0$. En effet, ils ont montré que les équations du modèle numérique tendent asymptotiquement vers celles du modèle thermodynamique pour une fonction g' vérifiant certaines conditions. Nous avons donc une liberté supplémentaire dans le choix de g pour lequel nous nous inspirons des travaux qui ont déjà été réalisés [113], [118] : g vérifie $\partial_\phi g(\phi) = 0$ et $\partial_{\phi\phi} g(\phi) = 0$ au niveau des minima de $\tilde{f}(\phi)$. De plus,

$$\frac{\delta \mathcal{F}[\phi, m - h[\phi]]}{\delta(m - h[\phi])} \Big|_m = \lambda(m - h[\phi] - \theta_{\text{eq}}) = \lambda(\theta - \theta_{\text{eq}}). \quad (\text{D.5})$$

Ainsi, nous obtenons

$$\frac{\delta \mathcal{F}[\phi, m - h[\phi]]}{\delta \phi} \Big|_m = -\alpha \vec{\nabla}^2 \phi + f'(\phi) - g'(\phi) \lambda(\theta - \theta_{\text{eq}}). \quad (\text{D.6})$$

Le champ de phase $\phi(\vec{x}, t)$ évolue dans un potentiel $f(\phi)$. Le premier terme du côté droit de l'équation a un effet analogue à celui de la tension de surface. C'est la première driving-force de ϕ . Son rôle est de lisser l'interface : minimiser l'énergie revient à minimiser les gradients de ϕ . La seconde driving-force est la variation de la concentration depuis l'état d'équilibre. Ce terme amène la concentration vers la concentration d'équilibre sachant que chaque déviation augmente l'énergie libre. C'est le plus simple modèle incluant ces deux driving-forces. À partir de la théorie de la réponse linéaire, le flux est à gauche, et la force est à droite (dérivée de l'énergie libre) :

$$\partial_t \phi = -\frac{1}{\beta \tau_\phi} \frac{\delta F[\phi, m - h[\phi]]}{\delta \phi} \Big|_m, \quad (\text{D.7})$$

avec une constante homogène à une énergie surfacique β et le temps caractéristique d'évolution du champ de phase τ_ϕ .

La dérivation nous donne ainsi la première équation dynamique

$$\beta \tau_\phi \partial_t \phi = \alpha \vec{\nabla}^2 \phi - f'(\phi) + \lambda g'(\phi)(\theta - \theta_{\text{eq}}). \quad (\text{D.8})$$

D'autre part, la dérivée temporelle de l'Eq. D.2 nous donne :

$$\partial_t m = \partial_t \phi g'(\phi) + \partial_t \theta. \quad (\text{D.9})$$

La loi de conservation de la masse s'écrit :

$$\partial_t m + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0, \quad (\text{D.10})$$

avec \vec{j} , le flux de matière qui traverse le système. La loi phénoménologique de Fick pour la diffusion de particules est un autre exemple de relation flux-force. Le flux de particules est indiqué par le membre de gauche, et la driving force est le gradient de concentration de particules :

$$\vec{j} = -M \vec{\nabla} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta m} = -M \lambda \vec{\nabla} (m - h(\phi) - \theta_{\text{eq}}), \quad (\text{D.11})$$

où M est un taux caractéristique de la diffusion des particules, supposé indépendant de sa position spatiale. Le produit $M\lambda$ est donc homogène à un coefficient de diffusion. Nous en déduisons alors la seconde équation dynamique de notre modèle de champ de phase :

$$\partial_t \theta = M \lambda \vec{\nabla}^2 (m - h(\phi) - \theta_{\text{eq}}) - \partial_t \phi g'(\phi). \quad (\text{D.12})$$

Nous réécrivons les Eqs. (D.8) et (D.12), en utilisant les variables adimensionnées suivantes :

$$l_\phi = (M \lambda \tau_\phi)^{1/2} \quad (\text{D.13})$$

$$\tilde{\vec{x}} = l_\phi^{-1} \vec{x} \quad (\text{D.14})$$

$$\tilde{t} = \frac{t}{\tau_\phi} \quad (\text{D.15})$$

$$\tilde{W} = \left(\frac{\alpha}{\beta} \right)^{1/2} l_\phi^{-1} \quad (\text{D.16})$$

$$\tilde{\nabla} = l_\phi \nabla \quad (\text{D.17})$$

$$\tilde{f} = \frac{f}{\beta} \quad (\text{D.18})$$

$$\tilde{\lambda} = \frac{\lambda}{\beta}. \quad (\text{D.19})$$

Nous obtenons finalement

$$\partial_t \phi = \tilde{W}^2 \tilde{\nabla}^2 \phi - \tilde{f}'(\phi) + \tilde{\lambda} g'(\phi)(\theta - \theta_{\text{eq}}) \quad (\text{D.20})$$

$$\partial_t \theta = \tilde{\nabla}^2(\theta - \theta_{\text{eq}}) - \partial_t \phi g'(\phi), \quad (\text{D.21})$$

Le terme $g'(\phi)$ de l'Eq. (D.21) peut être approximé à la fonction constante $1/2$ [113]. Cette valeur constante est choisie en tenant compte de la variation de 2 unités de $\phi = -1$ en $\phi = 1$. Ce terme dépend du potentiel choisi en Sec. 5.2.3. En effet, cette approximation est pertinente dans le cas d'un \tilde{W} très petit devant les autres longueurs caractéristique du problème [113]. Ce système d'équations (D.20) et (D.21) est communément appelé modèle C.

Pour vérifier que la dynamique entraîne bien le système vers un minimum d'énergie libre, nous calculons la dérivée temporelle de \mathcal{F}

$$\partial_t \mathcal{F} = \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta t} = \int d\vec{x} \left[\frac{\delta \phi}{\delta t} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} + \frac{\delta m}{\delta t} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta m} \right] \quad (\text{D.22})$$

$$= \int d\vec{x} \left[\partial_t \phi \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} + \partial_t m \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta m} \right]. \quad (\text{D.23})$$

Nous pouvons écrire le deuxième terme de la façon suivante

$$\int d\vec{x} \partial_t m \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta m} \stackrel{(\text{D.10})}{=} - \int d\vec{x} (\vec{\nabla} \cdot \vec{j}) \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta m} \stackrel{\text{IPP}}{=} \int d\vec{x} \vec{j} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta m} \right) = - \int d\vec{x} M \left(\vec{\nabla} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta m} \right)^2. \quad (\text{D.24})$$

En combinant les Eqs. (D.7), (D.23) et (D.24), la dynamique entraîne bien le système vers un état d'énergie libre plus faible :

$$\partial_t \mathcal{F} = - \int d\vec{x} \left[\frac{1}{\beta \tau_\phi} \left(\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} \right)^2 + M \left(\vec{\nabla} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta m} \right)^2 \right] \leq 0. \quad (\text{D.25})$$

D.1.2 Modèle avec interaction entre cristal et substrat

Nous tenons compte de l'interaction entre le cristal et le substrat. La situation est schématisée sur la Figure 5.22. La distance entre le cristal et le substrat n'est plus une constante de l'espace (le substrat présente des défauts) et du temps (le cristal peut se déplacer par rapport au substrat), on la note $h_s(\vec{x}, t)$. Sa position est notée z_c . Une répulsion due à la pression de disjonction dans le film liquide entre le cristal et le substrat les sépare l'un de l'autre. Un utilisateur externe applique une force de poussée sur le cristal F_{cz} pour le maintenir à une distance finie du substrat. L'énergie libre est modifiée en :

$$\mathcal{F}[\phi, \theta, z_c] = \int d\vec{x} \left\{ \frac{\alpha}{2} (\nabla \phi)^2 + f(\phi) + f_s(\theta, \zeta) \right\} - F_{cz} z_c, \quad (\text{D.26})$$

où $f_s(\theta, \zeta)$ est une énergie surfacique qui dépend de la concentration en particules et de la distance au substrat. C'est un terme qui vise à homogénéiser la concentration dans le liquide autour de sa concentration à l'équilibre. Il tient également compte de l'interaction électrostatique à l'origine de la pression de disjonction dans le film liquide. La masse totale (adimensionnée) est donnée par le nombre de particules dans les phases liquide (θ) et solide (g)

$$m(\vec{x}, t) = \theta(\vec{x}, t) + g(\phi). \quad (\text{D.27})$$

À la différence de l'Eq. (D.2) et avec la discussion qui suit l'Eq. (D.4), nous choisissons ici d'utiliser directement la fonction g au lieu de la fonction h . La distance entre le cristal et le substrat est notée

$$\zeta(\vec{x}, t) = h_s(\vec{x}, t) - z_c(t) - d[\phi]. \quad (\text{D.28})$$

avec $d[\phi] = a_{\perp}g(\phi)$. L'énergie libre se réécrit $\mathcal{F}[\phi, \theta, z_c] \rightarrow \mathcal{F}[\phi, m, z_c]$:

$$\mathcal{F}[\phi, m, z_c] = \int d\vec{x} \left\{ \frac{\alpha}{2} (\nabla\phi)^2 + f(\phi) + f_s(m - g, h_s - z_c - a_{\perp}g) \right\} - F_{cz}z_c. \quad (\text{D.29})$$

Les trois dérivées partielles de la fonctionnelle d'énergie libre \mathcal{F} sont :

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} = -\alpha \Delta \phi + f'(\phi) - g'(\phi) \left\{ \partial_{\theta} f_s(\theta, \zeta) + a_{\perp} \partial_{\zeta} f_s(\theta, \zeta) \right\} \quad (\text{D.30})$$

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta m} = \partial_{\theta} f_s(\theta, \zeta) \quad (\text{D.31})$$

$$\frac{d\mathcal{F}}{dz_c} = - \int d\vec{x} \partial_{\zeta} f_s(\theta, \zeta) - F_{cz}. \quad (\text{D.32})$$

Les trois dérivées fonctionnelles permettent d'écrire les 3 équations du mouvement (D.33), (D.34) et (D.35) avec des relations flux-force :

$$\partial_t \phi = -\frac{1}{\beta \tau_{\phi}} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} = \frac{1}{\beta \tau_{\phi}} \left[\alpha \Delta \phi - f'(\phi) + g'(\phi) \left\{ \partial_{\theta} f_s(\theta, \zeta) + a_{\perp} \partial_{\zeta} f_s(\theta, \zeta) \right\} \right] \quad (\text{D.33})$$

$$\partial_t m \stackrel{(\text{D.11})}{=} \vec{\nabla} \cdot M \vec{\nabla} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta m} = \vec{\nabla} \cdot M \vec{\nabla} \partial_{\theta} f_s(\theta, \zeta) \quad (\text{D.34})$$

$$d_t z_c = -\frac{1}{\beta \nu} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta z_c} = \frac{1}{\beta \nu} \left[\int d\vec{x} \partial_{\zeta} f_s(\theta, \zeta) + F_{cz} \right]. \quad (\text{D.35})$$

L'Eq. (D.35) donne la condition d'équilibre entre la force de pression appliquée par un opérateur externe, la force de répulsion du cristal sur le substrat et la dissipation visqueuse caractérisée par le temps de relaxation hydrodynamique ν . Ce temps est relié à la viscosité dynamique η par la relation tirée de l'Eq. (39) de la Ref. [120], pour un contact axisymétrique de rayon R_c entre le substrat et le cristal

$$\beta \nu = \frac{3\pi \eta R_c^4}{2} <\zeta^{-3}>_{x,y}, \quad (\text{D.36})$$

où la quantité $<\cdot>_{x,y}$ exprime une moyenne sur tout le plan (x, y) . Dans notre cas, nous avons $R_c = L/2$. La force de répulsion inclut notamment la pression de disjonction du film entre le cristal et le substrat. La force de cristallisation est comprise dans ce terme. À l'instar de (D.25), nous vérifions que la dynamique entraîne bien le système vers un minimum d'énergie libre \mathcal{F} . Pour cela, nous calculons sa dérivée temporelle :

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{dt} = \int d\vec{x} \left[\partial_t \phi \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} + \partial_t m \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta m} \right] + \frac{dz_c}{dt} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta z_c} \quad (\text{D.37})$$

À l'instar de l'Eq. (D.25), en combinant les Eqs. (D.35) et (D.37), la dérivée temporelle de l'énergie libre peut se réécrire sous une forme explicitement négative :

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{dt} = - \int d\vec{x} \left[\frac{1}{\beta \tau_{\phi}} \left(\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} \right)^2 + M \left(\vec{\nabla} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta m} \right)^2 \right] - \frac{1}{\beta \nu} \left(\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta z_c} \right)^2 \leq 0. \quad (\text{D.38})$$

Cette condition est nécessaire pour respecter le premier principe thermodynamique.

Première hypothèse : Nous pouvons considérer, sans grande perte de généralité, que $\theta(\zeta)$ oscille dans un voisinage de son état d'équilibre $\theta_{eq}(\zeta)$, qui est un minimum de $f_s(\theta, \zeta)$. Sa première dérivée par rapport à θ s'annule. Un développement limité autour de sa valeur d'équilibre donne

$$f_s(\theta, \zeta) = f_s(\theta_{eq}(\zeta), \zeta) + \frac{1}{2} \partial_{\theta\theta} f_s(\theta_{eq}(\zeta), \zeta) (\theta - \theta_{eq}(\zeta))^2 + O((\theta - \theta_{eq}(\zeta))^2). \quad (\text{D.39})$$

En notant,

$$\Lambda(\zeta) = \partial_{\theta\theta} f_s(\theta_{eq}(\zeta), \zeta), \quad (\text{D.40})$$

et en combinant les Eqs. (D.39) et (D.40), nous pouvons approximer le terme de droite de l'Eq. (D.34) par

$$\partial_\theta f_s(\theta, \zeta) \approx \Lambda(\zeta)(\theta - \theta_{eq}(\zeta)). \quad (\text{D.41})$$

Nous retiendrons que Λ est homogène à une énergie surfacique. D'autre part, l'autre dérivée partielle de $f_s(\theta, \zeta)$ est nécessaire dans les Eqs. (D.33) et (D.35). Nous l'approximons à partir de la forme (D.39) :

$$\partial_\zeta f_s(\theta, \zeta) \approx \partial_\zeta f_s(\theta_{eq}(\zeta), \zeta) + \frac{1}{2} \frac{d\Lambda(\zeta)}{d\zeta} (\theta - \theta_{eq}(\zeta))^2 - \Lambda(\zeta) \frac{d\theta_{eq}(\zeta)}{d\zeta} (\theta - \theta_{eq}(\zeta)) \quad (\text{D.42})$$

En négligeant tous les termes d'ordre supérieurs ou égaux à 2 du développement en $(\theta - \theta_{eq}(\zeta))^2$, nous pouvons réécrire le système (D.33), (D.34) et (D.35) :

$$\beta\tau_\phi\partial_t\phi = \alpha\Delta\phi - f'(\phi) + g'(\phi) \left[\left(1 - a_\perp \frac{d\theta_{eq}}{d\zeta}\right) \Lambda(\zeta)(\theta - \theta_{eq}(\zeta)) + a_\perp U'(\zeta) \right] \quad (\text{D.43})$$

$$\partial_t m = \vec{\nabla} \cdot M \vec{\nabla} [\Lambda(\zeta)(\theta - \theta_{eq}(\zeta))] \quad (\text{D.44})$$

$$\beta\nu u_{cz} = \int d\vec{x} \left[U'(\zeta) - \Lambda(\zeta) \frac{d\theta_{eq}}{d\zeta} (\theta - \theta_{eq}(\zeta)) \right] + F_{cz}. \quad (\text{D.45})$$

Par analogie entre les Eqs. (D.12) et (D.44), le produit $M\Lambda$ est homogène à un coefficient de diffusion. Le dernier terme du membre de droite de la première équation est en fait la force de répulsion entre le cristal et le substrat dû à la pression de disjonction dans le film liquide

$$U'(\zeta) = \frac{d}{d\zeta} f_s(\theta_{eq}(\zeta), \zeta). \quad (\text{D.46})$$

C'est le même terme que l'on retrouve dans l'Eq. (D.45). La seconde hypothèse consiste à se placer dans la limite diluée, c'est-à-dire supposer que la concentration en particules est faible à l'état d'équilibre. Pour exprimer cela, nous définissons une nouvelle variable, la concentration moyennée sur l'axe z :

$$\bar{c} = \frac{1}{\zeta} \int_{z_c + a_\perp g[\phi]}^{h_s} dz c(x, y, z). \quad (\text{D.47})$$

Le taux de couverture θ étant le nombre de particules intégrées sur l'axe z , il est relié à cette concentration par la relation

$$\theta = \int_{z_c + a_\perp g[\phi]}^{h_s} dz \Omega c(x, y, z) = \zeta \Omega \bar{c}(x, y). \quad (\text{D.48})$$

La dérivée $d\theta_{eq}/d\zeta$ représente la variation du nombre de particules en fonction de la hauteur entre le cristal et le substrat dans un état d'équilibre. Elle peut s'exprimer simplement en fonction de \bar{c}_{eq}

$$\frac{d\theta_{eq}}{d\zeta} = \frac{d}{d\zeta} \zeta \Omega \bar{c}_{eq} \sim \Omega \bar{c}_{eq}. \quad (\text{D.49})$$

La condition de concentration en particules faible à l'état d'équilibre s'écrit $\Omega a_\perp \bar{c}_{eq} \ll 1$. Ainsi, $(1 - \Omega a_\perp \bar{c}_{eq}) \approx 1$ et $\Lambda(\zeta) \Omega \bar{c}_{eq} (\theta - \theta_{eq}(\zeta)) \ll U'(\zeta)$. De plus, en sachant que $(\theta - \theta_{eq}) \ll 1$, cela

implique que $\Omega a_{\perp} \bar{c} \ll 1$. En tenant compte de cette seconde hypothèse, les Eqs. (D.43), (D.44) et (D.45) deviennent

$$\beta \tau_{\phi} \partial_t \phi = \alpha \Delta \phi - f'(\phi) + g'(\phi) \left[\Lambda(\zeta)(\theta - \theta_{eq}(\zeta)) + a_{\perp} U'(\zeta) \right] \quad (\text{D.50})$$

$$\partial_t m = \vec{\nabla} \cdot M \vec{\nabla} [\Lambda(\zeta)(\theta - \theta_{eq}(\zeta))] \quad (\text{D.51})$$

$$\beta \nu u_{cz} = \int d\vec{x} [U'(\zeta)] + F_{cz}. \quad (\text{D.52})$$

Le système d'Eqs. (D.50), (D.51) et (D.52) est un jeu fermé de trois équations donnant l'évolution des trois variables m, ϕ, u_{cz} . Le taux de couverture θ est l'intégrale de la concentration c sur une colonne de surface Ω suivant la direction z . C'est le nombre de particules par colonne.

Pour la description de Λ , considérons le cas où la concentration d'équilibre est uniforme dans la solution. Le flux de matière \vec{j} est donc nul pour une concentration $c(x, y, z)$ constante :

$$\vec{j} = -M \vec{\nabla} (\Lambda(\theta - \theta_{eq}(\zeta))) = 0. \quad (\text{D.53})$$

Ainsi, $\theta = \Omega \zeta \bar{c} = \Omega \zeta c$ et

$$\vec{j} = 0 \Leftrightarrow \vec{\nabla} (\Lambda(\theta - \theta_{eq}(\zeta))) = 0$$

$$\Leftrightarrow \vec{\nabla} (\Lambda \Omega \zeta (\bar{c} - \bar{c}_{eq})) = 0 \quad (\text{D.54})$$

$$\Leftrightarrow \vec{\nabla} (\Lambda \zeta) = 0 \quad \text{car } \Omega(\bar{c} - \bar{c}_{eq}) \text{ est constant.} \quad (\text{D.55})$$

Pour que l'Eq. (D.55) soit vérifiée, Λ doit vérifier $\Lambda \propto \zeta^{-1}$. Ce modèle simple nous permet donc d'écrire

$$\Lambda = \lambda \frac{a_{\perp}}{\zeta}, \quad (\text{D.56})$$

où λ est une constante indépendante de ζ . Nous retiendrons que λ est homogène à Λ , c'est-à-dire à une énergie surfacique. De manière analogue à \bar{c} , qui est une concentration moyennée sur l'axe des z , le vecteur $\vec{j}(x, y, t)$ est un vecteur moyen sur l'axe des z . Nous définissons alors \vec{j}_{micro} le flux de matière dépendant des 3 coordonnées de l'espace. Il est défini à partir du vecteur $j(x, y, t)$

$$\vec{j}(x, y, t) = \int_{z_c + d[\phi]}^{h_s} dz \vec{j}_{\text{micro}}(x, y, z, t), \quad (\text{D.57})$$

et est associé à un coefficient de diffusion M_{micro}

$$\vec{j}_{\text{micro}}(x, y, z, t) = -M_{\text{micro}} \vec{\nabla} (c(x, y, z, t) - c_{eq}) = -M_{\text{micro}} \vec{\nabla} (\bar{c}(x, y, t) - \bar{c}_{eq}). \quad (\text{D.58})$$

L'objectif est maintenant de relier ce coefficient de diffusion M_{micro} à M . Le lien formel entre le flux microscopique, vecteur 3D, au flux macroscopique, vecteur 2D dans le plan (x, y) , peut être obtenu dans une limite dite de lubrification, où les fonctions h et h_s varient très lentement dans l'espace [98]. Ici, nous prenons une démarche plus intuitive, en considérant le cas simplifié où $c(x, y, z)$ ne dépend pas de z et où h et h_s sont constants. Dans ce cas, $\bar{c}(x, y) = c(x, y, z)$, et en combinant (D.57) et (D.58), nous obtenons

$$\vec{j}(x, y, t) = -\zeta(x, y, t) M_{\text{micro}} \vec{\nabla} (\bar{c}(x, y, t) - \bar{c}_{eq}). \quad (\text{D.59})$$

Le flux macroscopique est proportionnel à l'épaisseur ζ du film, ce qui est attendu pour un flux essentiellement parallèle au film.

De plus, le vecteur \vec{j} vérifie l'Eq. (D.53). En utilisant (D.56), nous obtenons une seconde relation pour \vec{j} :

$$\vec{j}(x, y, t) = -M \lambda a_{\perp} \Omega \vec{\nabla} (c - c_{eq}) \quad (\text{D.60})$$

Par identification entre les Eqs. (D.59) et (D.60), nous pouvons écrire le lien entre les coefficients de diffusion M_{micro} (microscopique) et M (diffusion de particules moyennée sur l'axe z)

$$M = \frac{\zeta M_{\text{micro}}}{\Omega a_{\perp} \lambda} \propto \zeta. \quad (\text{D.61})$$

Le rapport M_{micro}/Ω est homogène au produit $M\lambda$, et est donc homogène à un coefficient de diffusion. Nous pouvons donc relier une longueur caractéristique de la diffusion L_{diff} à un temps caractéristique de la diffusion τ_{diff} par la relation

$$L_{\text{diff}}^2 = \frac{M_{\text{micro}}}{\Omega} \tau_{\text{diff}}. \quad (\text{D.62})$$

La combinaison des Eqs. (D.27), (D.48) et (D.51) donne :

$$\partial_t m = \Omega \partial_t(\zeta \bar{c}) + g'(\phi) \partial_t \phi = \vec{\nabla} \cdot \left(M \vec{\nabla} (\Lambda \zeta \Omega (\bar{c} - \bar{c}_{\text{eq}})) \right). \quad (\text{D.63})$$

En remplaçant ζ par son expression de l'Eq. (D.28), nous pouvons écrire le premier terme de la dérivée temporelle :

$$\Omega \partial_t(\zeta \bar{c}) = \Omega \partial_t [h_s(x, y) - z_c(t) - a_{\perp} g(\phi)] \bar{c} + \Omega \zeta \partial_t \bar{c} \quad (\text{D.64})$$

$$\Omega \partial_t(\zeta \bar{c}) = -\Omega u_{cz} \bar{c} - a_{\perp} \Omega \partial_t \phi g'(\phi) \bar{c} + \Omega \zeta \partial_t \bar{c}. \quad (\text{D.65})$$

Nous définissons une nouvelle variable \mathcal{C} qui représente le volume moyen occupé par les particules dans la phase liquide :

$$\mathcal{C} = a_{\perp} \Omega \bar{c}. \quad (\text{D.66})$$

L'Eq. (D.63) se réécrit alors, en la multipliant par a_{\perp} , puis avec (D.56), (D.61), (D.65) et (D.66) :

$$-u_{cz} \mathcal{C} + \zeta \partial_t \mathcal{C} + a_{\perp} \partial_t \phi g'(\phi) [1 - \mathcal{C}] = \frac{M_{\text{micro}}}{\Omega} \vec{\nabla} \cdot \left(\zeta \vec{\nabla} (\mathcal{C} - \mathcal{C}_{\text{eq}}) \right) \quad (\text{D.67})$$

En divisant par ζ de part et d'autre, nous obtenons :

$$\partial_t \mathcal{C} = u_{cz} \frac{\mathcal{C}}{\zeta} - \frac{a_{\perp}}{\zeta} g'(\phi) \partial_t \phi [1 - \mathcal{C}] + \frac{M_{\text{micro}}}{\Omega \zeta} \vec{\nabla} \cdot \left(\zeta \vec{\nabla} (\mathcal{C} - \mathcal{C}_{\text{eq}}) \right) \quad (\text{D.68})$$

En développant le gradient du dernier terme du membre de droite :

$$\partial_t \mathcal{C} = u_{cz} \frac{\mathcal{C}}{\zeta} - \frac{a_{\perp}}{\zeta} g'(\phi) \partial_t \phi [1 - \mathcal{C}] + \frac{M_{\text{micro}}}{\Omega} \left[\Delta (\mathcal{C} - \mathcal{C}_{\text{eq}}) + \frac{\vec{\nabla} \zeta}{\zeta} \cdot \vec{\nabla} (\mathcal{C} - \mathcal{C}_{\text{eq}}) \right] \quad (\text{D.69})$$

$$\partial_t \mathcal{C} = u_{cz} \frac{\mathcal{C}}{\zeta} - \frac{a_{\perp}}{\zeta} g'(\phi) \partial_t \phi [1 - \mathcal{C}] + \frac{M_{\text{micro}}}{\Omega} \left[\Delta (\mathcal{C} - \mathcal{C}_{\text{eq}}) + \vec{\nabla} (\ln \zeta) \cdot \vec{\nabla} (\mathcal{C} - \mathcal{C}_{\text{eq}}) \right]. \quad (\text{D.70})$$

De manière analogue au raisonnement de l'annexe D.1.1, nous pouvons considérer que $g'(\phi) \approx 1$ [113] dans l'Eq. (D.70). Nous supposons que \mathcal{C}_{eq} est une constante indépendante de ζ . Nous déduisons finalement le système d'équation régissant le modèle de champ de phase :

$$\beta \tau_{\phi} \partial_t \phi = \alpha \nabla^2 \phi - f'(\phi) + g'(\phi) [\lambda (\mathcal{C} - \mathcal{C}_{\text{eq}}) + a_{\perp} U'(\zeta)] \quad (\text{D.71})$$

$$\partial_t \mathcal{C} = \partial_t z_c \frac{\mathcal{C}}{\zeta} - \frac{a_{\perp}}{\zeta} \partial_t \phi [1 - \mathcal{C}] + \frac{M_{\text{micro}}}{\Omega} [\Delta \mathcal{C} + \vec{\nabla} (\ln \zeta) \cdot \vec{\nabla} \mathcal{C}] \quad (\text{D.72})$$

$$\beta \nu \partial_t z_c = \int d\vec{x} U'(\zeta) + F_{cz}. \quad (\text{D.73})$$

Soit

$$l_{\phi} = (M_{\text{micro}} \tau_{\phi} / \Omega)^{1/2}. \quad (\text{D.74})$$

Nous réécrivons ces équations avec les variables adimensionnées suivantes $\tilde{t} = t/\tau_\phi$, $\tilde{\vec{x}} = l_\phi^{-1}\vec{x}$, $\tilde{f} = f/\beta$, $\tilde{\lambda} = \lambda/\beta$, $\tilde{\nabla} = l_\phi\nabla$, $\tilde{W} = (\alpha/\beta)^{1/2}l_\phi^{-1}$, $\tilde{U} = U/\beta$, $\tilde{z}_c = z_c/a_\perp$, $\tilde{\zeta} = \zeta/a_\perp$, $\tilde{\nu} = \nu a_\perp^2(\tau_\phi l_\phi)^{-1}$ et $\tilde{F}_{cz} = F_{cz}a_\perp(l_\phi^2\beta)^{-1}$.

$$\partial_{\tilde{t}}\phi = \tilde{W}^2\tilde{\nabla}^2\phi - \tilde{f}'(\phi) + g'(\phi)[\tilde{\lambda}(\mathcal{C} - \mathcal{C}_{\text{eq}}) + \partial_{\tilde{\zeta}}\tilde{U}] \quad (\text{D.75})$$

$$\partial_{\tilde{t}}\mathcal{C} = \partial_{\tilde{t}}\tilde{z}_c\frac{\mathcal{C}}{\tilde{\zeta}} - \frac{\partial_{\tilde{t}}\phi}{\tilde{\zeta}}[1 - \mathcal{C}] + [\tilde{\Delta}\mathcal{C} + \tilde{\nabla}(\ln\tilde{\zeta}) \cdot \tilde{\nabla}\mathcal{C}] \quad (\text{D.76})$$

$$\partial_{\tilde{t}}\tilde{z}_c = \tilde{\nu}^{-1}\left[\int d\tilde{\vec{x}}\partial_{\tilde{\zeta}}\tilde{U} + \tilde{F}_{cz}\right]. \quad (\text{D.77})$$

De plus, nous pouvons réécrire l'équation des grandeurs caractéristiques de la diffusion Eq. (D.62) avec les variables adimensionnées $\tilde{L}_{\text{diff}} = l_\phi^{-1}L_{\text{diff}}$ et $\tilde{\tau}_{\text{diff}} = \tau_{\text{diff}}/\tau_\phi$

$$\tilde{L}_{\text{diff}}^2 = \tilde{\tau}_{\text{diff}}. \quad (\text{D.78})$$

D.2 Résolution numérique d'équations différentielles

D.2.1 Choix d'une méthode d'Euler

Nous résolvons les équations en utilisant la méthode d'Euler. Il existe deux schémas d'Euler distincts. La méthode d'Euler explicite est la plus couramment utilisée. Elle consiste à effectuer l'approximation

$$y'(x_i) \approx \frac{y(x_{i+1}) - y(x_i)}{x_{i+1} - x_i}. \quad (\text{D.79})$$

La méthode d'Euler implicite fait appel à la forme

$$y'(x_i) \approx \frac{y(x_i) - y(x_{i-1})}{x_i - x_{i-1}}. \quad (\text{D.80})$$

Cette seconde expression assure une plus grande stabilité numérique en vue d'une convergence vers une solution. Elle est notamment utile en cas de non linéarité de l'équation différentielle. Nous utilisons donc la méthode d'Euler implicite pour intégrer les équations du modèle de champ de phase.

D.2.2 Application à notre étude

Focalisons-nous sur la grandeur $\phi(x, y, t)$, le paramètre d'ordre du modèle, de transformée de Fourier $\phi_q(t)$. Nous appliquons le schéma d'Euler implicite (D.80) à $\phi_q(t + dt)$

$$\partial_t \phi_q(t + dt) = \frac{\phi_q(t + dt) - \phi_q(t)}{dt}. \quad (\text{D.81})$$

Repartons de la transformée de Fourier ($x \rightarrow q$) de l'Eq. (5.5). Nous notons la partie non linéaire de l'équation $N(x, y, t)$, la partie linéaire $L_\phi = -W^2 q^2$ et l'opération transformée de Fourier $\text{TF}\{\cdot\}$. Les variables indiquées ${}_q$ sont exprimées dans l'espace de Fourier. Nous en déduisons

$$\partial_t \phi_q(t + dt) = W^2 \nabla^2 \phi_q(t + dt) + \text{TF}\{N(x, y, t)\} \quad (\text{D.82})$$

$$= L_\phi \phi_q(t + dt) + N_q(t + dt). \quad (\text{D.83})$$

En combinant les Eqs. (D.81) et (D.82), nous obtenons

$$\phi_q(t + dt) = \frac{1}{1 - L_\phi dt} \phi_q(t) + \frac{dt}{1 - L_\phi dt} N_q(t + dt). \quad (\text{D.84})$$

De manière analogue, en notant la partie non linéaire de l'Eq. (5.6) $M(x, y, t)$ et la partie linéaire $L_\theta = -q^2$ nous déduisons, pour le champ θ

$$\theta_q(t + dt) = \frac{1}{1 - L_\theta dt} \theta_q(t) + \frac{dt}{1 - L_\theta dt} M_q(t + dt). \quad (\text{D.85})$$

En pratique, nous faisons l'hypothèse que $N_q(t + dt) \approx N_q(t)$ (de même pour $M_q(t + dt) \approx M_q(t)$) peuvent être négligés dans les Eqs. (D.84) et (D.85). La méthode utilisée est alors intermédiaire entre les méthodes d'Euler implicite et explicite. La stabilité des simulations numériques est toujours vérifiée.

De plus, nous notons les termes

$$K_{\phi,q} = \frac{1}{1 - L_\phi dt} \quad (\text{D.86})$$

$$K_{\theta,q} = \frac{1}{1 - L_\theta dt}. \quad (\text{D.87})$$

Les équations à résoudre sont finalement

$$\phi_q(t + dt) = K_{\phi,q} \phi_q(t) + K_{\phi,q} dt N_q(t) \quad (\text{D.88})$$

$$\theta_q(t + dt) = K_{\theta,q} \theta_q(t) + K_{\theta,q} dt M_q(t). \quad (\text{D.89})$$

D.3 Résolution numérique

D.3.1 Modèle sans interaction avec le substrat

Nous partons d'un système avec les conditions initiales $\phi_0(x, y), \theta_0(x, y)$ (nous utilisons l'indice $_0$ pour les variables prises au temps $t = 0$). La structure du code de résolution est donnée par la série de consignes suivante :

- $\phi_q(t) \leftarrow \phi(x, y, t)$
 - $\theta_q(t) \leftarrow \theta(x, y, t)$
 - $K_{\phi,q} \leftarrow \frac{1}{1 - L_\phi dt}$
 - $K_{\theta,q} \leftarrow \frac{1}{1 - L_\theta dt}$
- Début time loop
- $N(x, y, t) \leftarrow -f'(\phi) + \lambda(1 - B(x, y))(\theta - \theta_{eq})g'(\phi)$
 - $M(x, y, t) \leftarrow -B(x, y)\tilde{\tau}(\theta - \theta_{BC})$
 - $N_q(t) \leftarrow TF\{N(x, y, t)\}$
 - $M_q(t) \leftarrow TF\{M(x, y, t)\}$
 - $\phi_q(t + dt) \leftarrow K_{\phi,q}(\phi(t) + dt N_q(t))$
 - $\theta_q(t + dt) \leftarrow K_{\theta,q}\left(\theta(t) - \frac{(\phi_q(t + dt) - \phi_q(t))}{2} + dt M_q(t)\right)$
 - $\boxed{\phi(x, y, t + dt)} \leftarrow TF^{-1}\{\phi_q(t + dt)\}$
 - $\boxed{\theta(x, y, t + dt)} \leftarrow TF^{-1}\{\theta_q(t + dt)\}$

D.3.2 Prise en compte de l'interaction avec le substrat

De nouvelles variables sont désormais prises en compte, et les équations à résoudre (5.33-5.35) sont plus complexes. Nous démarrons avec les conditions initiales $z_{c,0} = 0$, $\phi(x, y, t) = \phi_0(x, y)$, $\mathcal{C}(x, y, t) = \mathcal{C}_0(x, y)$, $h_s(x, y) = h_{s,init}(x, y)$ et $\zeta_0(x, y) = h_s(x, y) - \phi_0(x, y) - z_{c,0}$. La résolution

est réalisée en suivant le schéma ci-après :

- $\phi_q(t) \leftarrow TF\{\phi(x, y, t)\}$
 - $\mathcal{C}_q(t) \leftarrow TF\{\mathcal{C}(x, y, t)\}$
 - $h_{sq}(t) \leftarrow TF\{h_s(x, y, t)\}$
 - $\zeta_q(t) \leftarrow TF\{\zeta(x, y, t)\}$
 - $K_{\phi,q} \leftarrow \frac{1}{1 - L_\phi dt}$
 - $K_{\mathcal{C},q} \leftarrow \frac{1}{1 - L_{\mathcal{C}} dt}$
- Début time loop
- $N(x, y, t) \leftarrow -f'(\phi) + (\lambda(\mathcal{C} - \mathcal{C}_{\text{eq}}) + U'(\zeta)) (1 - B(x, y)) g'(\phi) - \gamma B(x, y)$
 - $N_q(t) \leftarrow TF\{N(x, y, t)\}$
 - $u_{cz}(t) \leftarrow \frac{1}{\nu} \left(F_{cz} + \int d\vec{x} U(t) \right)$
 - $\phi_q(t + dt) \leftarrow K_{\phi,q} (\phi_q(t) + dt N_q(t))$
 - $\boxed{\phi(x, y, t + dt)} \leftarrow TF^{-1}\{\phi_q(t + dt)\}$
 - $\partial_x \zeta(x, y, t) \leftarrow TF^{-1}\{iq_x \zeta_q(t)\}$
 - $\partial_y \zeta(x, y, t) \leftarrow TF^{-1}\{iq_y \zeta_q(t)\}$
 - $\partial_x \mathcal{C}(x, y, t) \leftarrow TF^{-1}\{iq_x \mathcal{C}_q(t)\}$
 - $\partial_y \mathcal{C}(x, y, t) \leftarrow TF^{-1}\{iq_y \mathcal{C}_q(t)\}$
 - $M(x, y, t) \leftarrow \frac{u_{cz}(t) \mathcal{C}}{\zeta(t)} - \frac{\phi(t + dt) - \phi(t)}{\zeta(t)} (1 - \mathcal{C}) + \frac{\partial_x \zeta(t) \partial_x \mathcal{C} + \partial_y \zeta(t) \partial_y \mathcal{C}}{\zeta(t)} - B(x, y) \tau_{\text{ratio}} (\mathcal{C} - \mathcal{C}_{\text{BC}})$
 - $M_q(t) \leftarrow TF\{M(x, y, t)\}$
 - $\mathcal{C}_q(t + dt) \leftarrow K_{\mathcal{C},q} (\mathcal{C}_q(t) + dt M_q(t))$
 - $\boxed{\mathcal{C}(x, y, t + dt)} \leftarrow TF^{-1}\{\mathcal{C}_q(t + dt)\}$

Bibliographie

- [1] R. E. REED-HILL, R. ABBASCHIAN et R. ABBASCHIAN, *Physical metallurgy principles*. Van Nostrand New York, 1973, t. 17.
- [2] A. PIMPINELLI et J. VILLAIN, *Physics of Crystal Growth*. Cambridge University Press, 1998.
- [3] W. MOERMAN, M. CARBALLA, A. VANDEKERCKHOVE, D. DERYCKE et W. VERSTRAETE, “Phosphate removal in agro-industry : pilot-and full-scale operational considerations of struvite crystallization”, *Water research*, t. 43, n° 7, p. 1887-1892, 2009.
- [4] J. CHEN, B. SARMA, J. M. EVANS et A. S. MYERSON, “Pharmaceutical crystallization”, *Crystal growth & design*, t. 11, n° 4, p. 887-895, 2011.
- [5] Q. KANG, D. ZHANG, P. C. LICHTNER et I. N. TSIMPANOGLIANNIS, “Lattice boltzmann model for crystal growth from supersaturated solution”, *Geophysical Research Letters*, t. 31, n° 21, 2004.
- [6] F. KOHLER, O. PIERRE-LOUIS et D. K. DYSTHE, “Crystal growth in confinement”, *arXiv preprint arXiv :2106.03095*, 2021.
- [7] J. DESARNAUD, D. BONN et N. SHAHIDZADEH, “The pressure induced by salt crystallization in confinement”, *Scientific reports*, t. 6, n° 1, p. 1-8, 2016.
- [8] Y. SAITO, *Statistical physics of crystal growth*. World Scientific, 1996.
- [9] C. MISBAH, O. PIERRE-LOUIS et Y. SAITO, “Crystal surfaces in and out of equilibrium : a modern view”, *Rev. Mod. Phys.*, t. 82, p. 981-1040, 1 mar. 2010. DOI : 10.1103/RevModPhys.82.981. adresse : <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.981>.
- [10] W. YOUNG et E. ELCOCK, “Monte carlo studies of vacancy migration in binary ordered alloys : i”, *Proceedings of the Physical Society (1958-1967)*, t. 89, n° 3, p. 735, 1966.
- [11] A. B. BORTZ, M. H. KALOS et J. L. LEBOWITZ, “A new algorithm for monte carlo simulation of ising spin systems”, *Journal of Computational Physics*, t. 17, n° 1, p. 10-18, 1975.
- [12] D. T. GILLESPIE, “A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions”, *Journal of computational physics*, t. 22, n° 4, p. 403-434, 1976.
- [13] A. CHATTERJEE et D. G. VLACHOS, “An overview of spatial microscopic and accelerated kinetic monte carlo methods”, *Journal of computer-aided materials design*, t. 14, n° 2, p. 253-308, 2007.
- [14] W.-K. BURTON, N. CABRERA et F. FRANK, “The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, t. 243, n° 866, p. 299-358, 1951.
- [15] P. LANGEVIN, “Sur la théorie du mouvement brownien”, *Compt. Rendus*, t. 146, p. 530-533, 1908.
- [16] C. W. GARDINER et al., *Handbook of stochastic methods*. Springer Berlin, 1985, t. 3.

- [17] A.-L. BARABÁSI, H. E. STANLEY et al., *Fractal concepts in surface growth*. Cambridge university press, 1995.
- [18] A. BE'ER, H. ZHANG, E.-L. FLORIN, S. M. PAYNE, E. BEN-JACOB et H. L. SWINNEY, "Deadly competition between sibling bacterial colonies", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, t. 106, n° 2, p. 428-433, 2009.
- [19] S. BEHERA, D. P. DOGRA, M. K. BANDYOPADHYAY et P. P. ROY, "Understanding crowd flow movements using active-langevin model", *arXiv preprint arXiv :2003.05626*, 2020.
- [20] A. PETUKHOV, A. MALKHANOV, V. SANDALOV et V. PETUKHOV YU, "Mathematical modeling of the ethno-social conflicts by langevin equation", in *CEUR Workshop Proceedings*, 2017, p. 167-174.
- [21] D. S. JOHNSON, J. M. LONDON, M.-A. LEA et J. W. DURBAN, "Continuous-time correlated random walk model for animal telemetry data", *Ecology*, t. 89, n° 5, p. 1208-1215, 2008.
- [22] N. PROVATAS, T. ALA-NISSILA, M. GRANT, K. ELDER et L. PICHÉ, "Flame propagation in random media", *Physical Review E*, t. 51, n° 5, p. 4232, 1995.
- [23] J.-P. BOUCHAUD et R. CONT, "A langevin approach to stock market fluctuations and crashes", *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, t. 6, n° 4, p. 543-550, 1998.
- [24] O. PIERRE-LOUIS et C. MISBAH, "Dynamics and fluctuations during mbe on vicinal surfaces. i. formalism and results of linear theory", *Phys. Rev. B*, t. 58, p. 22259-2275, 4 juil. 1998. DOI : 10.1103/PhysRevB.58.22259. adresse : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.22259>.
- [25] G. EHRLICH et F. HUDDA, "Atomic view of surface self-diffusion : tungsten on tungsten", *The Journal of Chemical Physics*, t. 44, n° 3, p. 1039-1049, 1966.
- [26] R. L. SCHWOEBEL et E. J. SHIPSEY, "Step motion on crystal surfaces", *Journal of Applied Physics*, t. 37, n° 10, p. 3682-3686, 1966.
- [27] S. NIE, J. M. WOFFORD, N. C. BARTELT, O. D. DUBON et K. F. MCCARTY, "Origin of the mosaicity in graphene grown on Cu(111)", *Phys. Rev. B*, t. 84, p. 155425, 2011.
- [28] E. MECA, J. LOWENGRUB, H. KIM, C. MATTEVI et V. B. SHENOY, "Epitaxial graphene growth and shape dynamics on copper : Phase-field modeling and experiments", *Nano Lett.*, t. 13, p. 5692-5697, 2013.
- [29] T. NIU, M. ZHOU, J. ZHANG, Y. FENG et W. CHEN, "Growth intermediates for cvd graphene on cu (111) : carbon clusters and defective graphene", *Journal of the American Chemical Society*, t. 135, n° 22, p. 8409-8414, 2013.
- [30] W. ZHANG, P. WU, Z. LI et J. YANG, "First-principles thermodynamics of graphene growth on cu surfaces", *The Journal of Physical Chemistry C*, t. 115, n° 36, p. 17782-17787, 2011.
- [31] Z. SUN, A.-R. O. RAJI, Y. ZHU, C. XIANG, Z. YAN, C. KITTRELL, E. SAMUEL et J. M. TOUR, "Large-area bernal-stacked bi-, tri-, and tetralayer graphene", *Acs Nano*, t. 6, n° 11, p. 9790-9796, 2012.
- [32] X. ZHANG, L. WANG, J. XIN, B. I. YAKOBSON et F. DING, "Role of hydrogen in graphene chemical vapor deposition growth on a copper surface", *Journal of the American Chemical Society*, t. 136, n° 8, p. 3040-3047, 2014.
- [33] G. BALES et A. ZANGWILL, "Morphological instability of a terrace edge during step-flow growth", *Physical Review B*, t. 41, n° 9, p. 5500, 1990.
- [34] W. W. MULLINS et R. F. SEKERKA, "Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow", *Journal of applied physics*, t. 34, n° 2, p. 323-329, 1963.
- [35] B. KIRALY, E. V. ISKI, A. J. MANNIX, B. L. FISHER, M. C. HERSAM et N. P. GUISSINGER, "Solid-source growth and atomic-scale characterization of graphene on ag (111)", *Nature communications*, t. 4, n° 1, p. 1-7, 2013.

- [36] D. G. PAPAGEORGIOU, I. A. KINLOCH et R. J. YOUNG, "Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites", *Progress in Materials Science*, t. 90, p. 75-127, 2017.
- [37] A. K. GEIM, "Graphene : status and prospects", *science*, t. 324, n° 5934, p. 1530-1534, 2009.
- [38] J. DONG, L. ZHANG et F. DING, "Kinetics of graphene and 2D materials growth", *Adv. Mater.*, t. 31, p. 1801583, 2019.
- [39] P. Y. HUANG, C. S. RUIZ-VARGAS, A. M. VAN DER ZANDE, W. S. WHITNEY, M. P. LEVENDORF, J. W. KEVEK, S. GARG, J. S. ALDEN, C. J. HUSTEDT, Y. ZHU, J. PARK, P. L. MC EUEN et D. A. MULLER, "Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts", *Nature*, t. 469, n° 7330, p. 389-392, 2011, ISSN : 00280836. DOI : 10.1038/nature09718. adresse : <http://dx.doi.org/10.1038/nature09718>.
- [40] X. XU, Z. ZHANG, L. QIU, J. ZHUANG, L. ZHANG, H. WANG, C. LIAO, H. SONG, R. QIAO, P. GAO, Z. HU, L. LIAO, Z. LIAO, D. YU, E. WANG, F. DING, H. PENG et K. LIU, "Ultrafast growth of single-crystal graphene assisted by a continuous oxygen supply", *Nature Nanotech.*, t. 11, p. 930-935, 2016.
- [41] A. B. TASLIM, H. NAKAJIMA, Y.-C. LIN, Y. UCHIDA, K. KAWAHARA, T. OKAZAKI, K. SUENAGA, H. HIBINO et H. AGO, "Synthesis of sub-millimeter single-crystal grains of aligned hexagonal boron nitride on an epitaxial Ni film", *Nanoscale*, t. 11, p. 14668, 2019.
- [42] H. YING, A. MOORE, J. CUI, Y. LIU, D. LI, S. HAN, Y. YAO, Z. WANG, L. WANG et S. CHEN, "Tailoring the thermal transport properties of monolayer hexagonal boron nitride by grain size engineering", *2D Materials*, t. 7, p. 015031, 2020.
- [43] Y. YAN, F. Z. NASHATH, S. CHEN, S. MANICKAM, S. S. LIM, H. ZHAO, E. LESTER, T. WU et C. H. PANG, "Synthesis of graphene : potential carbon precursors and approaches", *Nanotechnology Reviews*, t. 9, n° 1, p. 1284-1314, 2020.
- [44] Q. YU, L. A. JAUREGUI, W. WU, R. COLBY, J. TIAN, Z. SU, H. CAO, Z. LIU, D. PANDEY, D. WEI et al., "Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition", *Nature materials*, t. 10, n° 6, p. 443-449, 2011.
- [45] F. BANHART, J. KOTAKOSKI et A. V. KRASHENINNIKOV, "Structural defects in graphene", *ACS nano*, t. 5, n° 1, p. 26-41, 2011.
- [46] J. LIN, S. MONAGHAN, N. SAKHUJA, F. GITY, R. K. JHA, E. M. COLEMAN, J. CONNOLLY, C. P. CULLEN, L. A. WALSH, T. MANNARINO, M. SCHMIDT, B. SHEEHAN, G. S. DUESBERG, N. McEVoy, N. BHAT, P. K. HURLEY, I. M. POVEY et S. BHATTACHARJEE, "Large-area growth of MoS₂ at temperatures compatible with integrating back-end-of-line functionality", *2D Materials*, t. 8, p. 025008, 2021.
- [47] L. LIU, K. YE, C. LIN, Z. JIA, T. XUE, A. NIE, Y. CHENG, J. XIANG, C. MU, B. WANG, F. WEN, K. ZHAI, Z. ZHAO, Y. GONG, Z. LIU et Y. TIAN, "Grain-boundary-rich polycrystalline monolayer WS₂ film for attomolar-level Hg²⁺ sensors", *Nature Commun.*, t. 12, p. 3870, 2021.
- [48] Y. ZHOU, S. G. SARWAT, G. S. JUNG, M. J. BUEHLER, H. BHASKARAN et J. H. WARNER, "Grain boundaries as electrical conduction channels in polycrystalline monolayer WS₂", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, t. 11, p. 10189-10197, 2019.
- [49] H. ZHANG, Y. YU, X. DAI, J. YU, H. XU, S. WANG, F. DING et J. ZHANG, "Probing atomic-scale fracture of grain boundaries in low-symmetry 2D materials", *Small*, t. 17, p. 2102739, 2021.
- [50] Z. ZHANG, Y. YANG, F. XU, L. WANG et B. I. YAKOBSON, "Unraveling the sinuous grain boundaries in graphene", *Advanced Functional Materials*, t. 25, n° 3, p. 367-373, 2015.

- [51] J. RYU, Y. KIM, D. WON, N. KIM, J. S. PARK, E.-K. LEE, D. CHO, S.-P. CHO, S. J. KIM, G. H. RYU, H.-A.-S. SHIN, Z. LEE, B. H. HONG et S. CHO, "Fast synthesis of high-performance graphene films by hydrogen-free rapid thermal chemical vapor deposition", *ACS Nano*, t. 8, p. 950-956, 2014.
- [52] G.-H. LEE, R. C. COOPER, S. J. AN, S. LEE, A. VAN DER ZANDE, N. PETRONE, A. G. HAMMERBERG, C. LEE, B. CRAWFORD, W. OLIVER, J. W. KYSAR et J. HONE, "High-strength chemical-vapor-deposited graphene and grain boundaries", *Science*, t. 340, p. 1073-1076, 2013.
- [53] Y. WEI, J. WU, H. YIN, X. SHI, R. YANG et M. DRESSELHAUS, "The nature of strength enhancement and weakening by pentagon-heptagon defects in graphene", *Nature materials*, t. 11, n° 9, p. 759-763, 2012.
- [54] R. GRANTAB, V. B. SHENOY et R. S. RUOFF, "Anomalous strength characteristics of tilt grain boundaries in graphene", *Science*, t. 330, n° 6006, p. 946-948, 2010.
- [55] K. V. BETS, V. I. ARTYUKHOV et B. I. YAKOBSON, "Kineticallly determined shapes of grain boundaries in graphene", *ACS Nano*, t. 15, p. 4893-4900, 2021.
- [56] S. CHEN, J. GAO, B. M. SRINIVASAN, G. ZHANG, M. YANG, J. CHAI, S. WANG, D. CHI et Y. ZHANG, "Revealing the grain boundary formation mechanism and kinetics during polycrystalline mos₂ growth", *ACS Appl. Mater. Int.*, t. 11, p. 46 090-46 100, 2019.
- [57] K. MOMENI, Y. JI, Y. WANG, S. PAUL, S. NESHANI, D. E. YILMAZ, Y. K. SHIN, D. ZHANG, J.-W. JIANG, H. S. PARK, S. SINNOTT, A. VAN DUIN, V. CRESPI et L.-Q. CHEN, "Multiscale computational understanding and growth of 2D materials : a review", *npj Computational Materials*, t. 6, p. 22, 2020.
- [58] D. R. HICKEY, N. NAYIR, M. CHUBAROV, T. H. CHOUDHURY, S. BACHU, L. MIAO, Y. WANG, C. QIAN, V. H. CRESPI, J. M. REDWING, A. C. T. VAN DUIN et N. ALEM, "Illuminating invisible grain boundaries in coalesced single-orientation WS₂ monolayer films", *Nano Lett.*, t. 21, p. 6487-6495, 2021.
- [59] P. WU, Y. ZHANG, P. CUI, Z. LI, J. YANG et Z. ZHANG, "Carbon dimers as the dominant feeding species in epitaxial growth and morphological phase transition of graphene on different Cu substrates", *Phys. Rev. Lett.*, t. 114, p. 216 102, 2015.
- [60] J. ZHUANG, R. ZHAO, J. DONG, T. YAND et F. DING, "Evolution of domains and grain boundaries in graphene : A kinetic Monte Carlo simulation", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, t. 18, p. 2932-2939, 2016.
- [61] R. YUE, Y. NIE, L. A. WALSH, R. ADDOU, C. LIANG, N. LU, A. T. BARTON, H. ZHU, Z. CHE, D. BARRERA, L. CHENG, P.-R. CHA, Y. J. CHABAL, J. W. P. HSU, J. KIM, M. J. KIM, L. COLOMBO, R. M. WALLACE, K. CHO et C. L. HINKLE, "Nucleation and growth of wse₂ : Enabling large grain transition metal dichalcogenides", *2d Mater.*, t. 4, p. 045 019, 2017.
- [62] T. MICHELY et J. KRUG, *Islands, Mounds, and Atoms*. Springer, 2003.
- [63] J. W. EVANS, P. A. THIEL et M. C. BARTELT, "Morphological evolution during epitaxial thin film growth : formation of 2D islands and 3D mounds", *Surface Science Reports*, t. 61, n° 1, p. 1-128, 2006, ISSN : 0167-5729. DOI : 10.1016/j.surfrept.2005.08.004.
- [64] M. EINAX, W. DIETERICH et P. MAASS, "Colloquium : cluster growth on surfaces : densities, size distributions, and morphologies", *Rev. Mod. Phys.*, t. 85, p. 921-939, 3 juil. 2013. DOI : 10.1103/RevModPhys.85.921.
- [65] P. L. KRAPIVSKY, S. REDNER et E. BEN-NAIM, *A Kinetic View of Statistical Physics*. Cambridge University Press, 2010. DOI : 10.1017/CBO9780511780516.
- [66] R. LIVI et P. POLITI, *Nonequilibrium Statistical Physics : A Modern Perspective*. Cambridge University Press, 2017. DOI : 10.1017/9781107278974.

- [67] E. V. ALBANO, "Properties of the interface generated by the collision of two growing interfaces", *Physical Review E*, t. 56, n° 6, p. 7301, 1997.
- [68] E. V. ALBANO et I. M. IRURZUN, "Collision of two interfaces of different roughnesses : a numerical study", *Journal of Physics A : Mathematical and General*, t. 34, n° 45, p. 9631, 2001.
- [69] F. D. A. A. REIS et O. PIERRE-LOUIS, "Interface collisions", *Physical Review E*, t. 97, n° 4, p. 040801, 2018.
- [70] B. DERRIDA et R. DICKMAN, "On the interface between two growing eden clusters", *Journal of Physics A : Mathematical and General*, t. 24, n° 4, p. L191, 1991.
- [71] L. KRUSIN-ELBAUM, T. SHIBAUCHI, B. ARGYLE, L. GIGNAC et D. WELLER, "Stable ultrahigh-density magneto-optical recordings using introduced linear defects", *Nature*, t. 410, p. 444-6, avr. 2001. DOI : 10.1038/35068515.
- [72] S. ATIS, A. K. DUBEY, D. SALIN, L. TALON, P. LE DOUSSAL et K. J. WIESE, "Experimental evidence for three universality classes for reaction fronts in disordered flows", *Physical review letters*, t. 114, n° 23, p. 234502, 2015.
- [73] N. GUISONI, E. S. LOSCAR et E. V. ALBANO, "Phase diagram and critical behavior of a forest-fire model in a gradient of immunity", *Phys. Rev. E*, t. 83, p. 011125, 1 jan. 2011. DOI : 10.1103/PhysRevE.83.011125. adresse : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.83.011125>.
- [74] V. V. ARISTOV et O. V. ILYIN, "Kinetic models for historical processes of fast invasion and aggression", *Physical Review E*, t. 91, n° 4, p. 042806, 2015.
- [75] B. LALLEMAND, C. CLANET, S. BLANCHARD, P. NORIEGA, J. PISCIONE, O. CHAPLAIN, D. RETIÈRE et C. COHEN, "Peak compression force physics in rugby union scrum", in *Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings*, t. 49, 2020, p. 151.
- [76] B. MARGUET, F. A. REIS et O. PIERRE-LOUIS, "Interface collisions with diffusive mass transport", *Physical Review E*, t. 106, n° 1, p. 014802, 2022.
- [77] F. D. REIS, B. MARGUET et O. PIERRE-LOUIS, "Growth at high substrate coverage can decrease the grain boundary roughness of 2d materials", *arXiv preprint arXiv:2204.01894*, 2022.
- [78] A. WINTER et W. G. SIESSER, *Coccolithophores*. Cambridge University Press, 2006.
- [79] B. CANTAERT, E. BENIASH et F. C. MELDRUM, "Nanoscale confinement controls the crystallization of calcium phosphate : relevance to bone formation", *Chemistry—A European Journal*, t. 19, n° 44, p. 14918-14924, 2013.
- [80] C. ANDUIX-CANTO, Y.-Y. KIM, Y.-W. WANG, A. KULAK, F. C. MELDRUM et H. K. CHRISTENSON, "Effect of nanoscale confinement on the crystallization of potassium ferrocyanide", *Crystal Growth & Design*, t. 16, n° 9, p. 5403-5411, 2016.
- [81] B. REGAN, S. ALONI, K. JENSEN, R. RITCHIE et A. ZETTL, "Nanocrystal-powered nanomotor", *Nano letters*, t. 5, n° 9, p. 1730-1733, 2005.
- [82] R. J. FLATT, F. CARUSO, A. M. A. SANCHEZ et G. W. SCHERER, "Chemo-mechanics of salt damage in stone", *Nature communications*, t. 5, n° 1, p. 1-5, 2014.
- [83] D. V. WILTSCHKO et J. W. MORSE, "Crystallization pressure versus "crack seal" as the mechanism for banded veins", *Geology*, t. 29, n° 1, p. 79-82, 2001.
- [84] J.-P. GRATIER, E. FRERY, P. DESCHAMPS, A. RØYNE, F. RENARD, D. DYSTHE, N. ELLOUZ-ZIMMERMAN et B. HAMELIN, "How travertine veins grow from top to bottom and lift the rocks above them : the effect of crystallization force", *Geology*, t. 40, n° 11, p. 1015-1018, 2012.

- [85] J. LAVALLE, "Recherches sur la formation lente des cristaux à la température ordinaire", *Compte Rend. Acad. Sci. (Paris)*, t. 36, p. 493-495, 1853.
- [86] G. F. BECKER et A. L. DAY, "The linear force of growing crystals", in *Proceedings of the Washington Academy of Sciences*, JSTOR, t. 7, 1905, p. 283-288.
- [87] ——, "Note on the linear force of growing crystals", *The Journal of Geology*, t. 24, n° 4, p. 313-333, 1916.
- [88] S. TABER, "The growth of crystals under external pressure", *American Journal of Science*, t. 4, n° 246, p. 532-556, 1916.
- [89] C. W. CORRENS et W. STEINBORN, "Experimente zur messung und erklärung der sogenannten kristallisationskraft", *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, t. 101, n° 1-6, p. 117-133, 1939.
- [90] R. M. ESPINOSA-MARZAL et G. W. SCHERER, "Advances in understanding damage by salt crystallization", *Accounts of chemical research*, t. 43, n° 6, p. 897-905, 2010.
- [91] M. SCHIRO, E. RUIZ-AGUDO et C. RODRIGUEZ-NAVARRO, "Damage mechanisms of porous materials due to in-pore salt crystallization", *Physical Review Letters*, t. 109, n° 26, p. 265 503, 2012.
- [92] A. RØYNE, P. MEAKIN, A. MALTHE-SØRENSEN, B. JAMTVEIT et D. K. DYSTHE, "Crack propagation driven by crystal growth", *EPL (Europhysics Letters)*, t. 96, n° 2, p. 24 003, 2011.
- [93] J. DÉSARNAUD, O. GRAUBY, P. BROMBLET, J.-M. VALLET et A. BARONNET, "Growth and dissolution of crystal under load : new experimental results on kcl", *Crystal growth & design*, t. 13, n° 3, p. 1067-1074, 2013.
- [94] C. W. CORRENS, "Growth and dissolution of crystals under linear pressure", *Discussions of the Faraday society*, t. 5, p. 267-271, 1949.
- [95] R. J. FLATT, M. STEIGER et G. W. SCHERER, "A commented translation of the paper by cw correns and w. steinborn on crystallization pressure", *Environmental geology*, t. 52, n° 2, p. 187-203, 2007.
- [96] A. NAILLON, P. JOSEPH et M. PRAT, "Ion transport and precipitation kinetics as key aspects of stress generation on pore walls induced by salt crystallization", *Physical review letters*, t. 120, n° 3, p. 034 502, 2018.
- [97] M. A. PERRAS et M. S. DIEDERICHS, "A review of the tensile strength of rock : concepts and testing", *Geotechnical and geological engineering*, t. 32, n° 2, p. 525-546, 2014.
- [98] L. GAGLIARDI, "Modèle de film mince pour la croissance et la dissolution de cristaux confinées", thèse de doct., Lyon, 2018.
- [99] I. ELKINANI et J. VILLAIN, "Growth roughness and instabilities due to the schwoebel effect : a one-dimensional model", *J. Phys. I France*, t. 4, p. 949, 1994. adresse : <https://jp1.journaldephysique.org/articles/jp1/abs/1994/06/jp1v4p947/jp1v4p947.html>.
- [100] M. E. FISHER et D. S. FISHER, "Wall wandering and the dimensionality dependence of the commensurate-incommensurate transition", *Physical Review B*, t. 25, n° 5, p. 3192, 1982.
- [101] Y. SAITO, M. DUFAY et O. PIERRE-LOUIS, "Nonequilibrium cluster diffusion during growth and evaporation in two dimensions", *Phys. Rev. Lett.*, t. 108, p. 245 504, 24 juin 2012. DOI : 10.1103/PhysRevLett.108.245504. adresse : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.245504>.
- [102] K. A. FICHTHORN et W. H. WEINBERG, "Theoretical foundations of dynamical monte carlo simulations", *The Journal of chemical physics*, t. 95, n° 2, p. 1090-1096, 1991.
- [103] M. KOTRLA, "Numerical simulations in the theory of crystal growth", *Computer Physics Communications*, t. 97, n° 1-2, p. 82-100, 1996.

- [104] L. GAGLIARDI et O. PIERRE-LOUIS, “Controlling anisotropy in 2d microscopic models of growth”, *Journal of Computational Physics*, t. 452, p. 110 936, 2022, ISSN : 0021-9991. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2021.110936>. adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021999121008317>.
- [105] T. J. OLIVEIRA et F. D. A. AARÃO REIS, “Scaling in reversible submonolayer deposition”, *Phys. Rev. B*, t. 87, p. 235 430, 23 juin 2013. DOI : [10.1103/PhysRevB.87.235430](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.235430).
- [106] J. KRUG, “Origins of scale invariance in growth processes”, *Advances in Physics*, t. 46, n° 2, p. 139-282, 1997. DOI : [10.1080/00018739700101498](https://doi.org/10.1080/00018739700101498).
- [107] S. F. EDWARDS et D. R. WILKINSON, “The surface statistics of a granular aggregate”, *Proc. R. Soc. Lond. A*, t. 381, p. 17-31, 1982.
- [108] M. KARDAR, G. PARISI et Y.-C. ZHANG, “Dynamic scaling of growing interfaces”, *Physical Review Letters*, t. 56, n° 9, p. 889, 1986.
- [109] T. A. de ASSIS et F. D. A. A. REIS, “Relaxation after a change in the interface growth dynamics”, *Phys. Rev. E*, t. 89, p. 062 405, 2014.
- [110] T. DE ASSIS et F. A. REIS, “Smoothening in thin-film deposition on rough substrates”, *Physical Review E*, t. 92, n° 5, p. 052 405, 2015.
- [111] R. GHEZ et S. S. IYER, “The kinetics of fast steps on crystal surfaces and its application to the molecular beam epitaxy of silicon”, *IBM Journal of Research and Development*, t. 32, n° 6, p. 804-818, 1988. DOI : [10.1147/rd.326.0804](https://doi.org/10.1147/rd.326.0804).
- [112] R. E. CAFLISCH, W. E, M. F. GYURE, B. MERRIMAN et C. RATSCH, “Kinetic model for a step edge in epitaxial growth”, *Phys. Rev. E*, t. 59, p. 6879-6887, 6 juin 1999. DOI : [10.1103/PhysRevE.59.6879](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.59.6879). adresse : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.59.6879>.
- [113] O. PIERRE-LOUIS, “Phase field models for step flow”, *Physical Review E*, t. 68, n° 2, p. 021 604, 2003.
- [114] A. CURTIS, “The mechanism of adhesion of cells to glass : a study by interference reflection microscopy”, *The Journal of cell biology*, t. 20, n° 2, p. 199-215, 1964.
- [115] K. HUANG, *Statistical mechanics*. John Wiley & Sons, 2008.
- [116] N. PROVATAS et K. ELDER, *Phase-field methods in materials science and engineering*. John Wiley & Sons, 2011.
- [117] A. KARMA et W.-J. RAPPEL, “Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions”, *Physical review E*, t. 57, n° 4, p. 4323, 1998.
- [118] S.-L. WANG, R. SEKERKA, A. WHEELER, B. MURRAY, S. CORIELL, R. BRAUN et G. MCFADDEN, “Thermodynamically-consistent phase-field models for solidification”, *Physica D : Nonlinear Phenomena*, t. 69, n° 1-2, p. 189-200, 1993.
- [119] R. KUPFERMAN, O. SHOCET et E. BEN-JACOB, “Numerical study of a morphology diagram in the large undercooling limit using a phase-field model”, *Physical Review E*, t. 50, n° 2, p. 1005, 1994.
- [120] L. GAGLIARDI et O. PIERRE-LOUIS, “Thin film modeling of crystal dissolution and growth in confinement”, *Physical Review E*, t. 97, n° 1, p. 012 802, 2018.
- [121] A. BUENO-OROVIO, V. M. PEREZ-GARCIA et F. H. FENTON, “Spectral methods for partial differential equations in irregular domains : the spectral smoothed boundary method”, *SIAM Journal on Scientific Computing*, t. 28, n° 3, p. 886-900, 2006.
- [122] A. BUENO-OROVIO, “Fourier embedded domain methods : periodic and c extension of a function defined on an irregular region to a rectangle via convolution with gaussian kernels”, *Applied mathematics and computation*, t. 183, n° 2, p. 813-818, 2006.

- [123] A. BUENO-OROVIO et V. M. PÉREZ-GARCIA, "Spectral smoothed boundary methods : the role of external boundary conditions", *Numerical Methods for Partial Differential Equations : An International Journal*, t. 22, n° 2, p. 435-448, 2006.
- [124] H.-C. YU, H.-Y. CHEN et K. THORNTON, "Extended smoothed boundary method for solving partial differential equations with general boundary conditions on complex boundaries", *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, t. 20, n° 7, p. 075008, 2012.
- [125] J. J. DE YOREO, P. U. GILBERT, N. A. SOMMERDIJK, R. L. PENN, S. WHITELAM, D. JOESTER, H. ZHANG, J. D. RIMER, A. NAVROTSKY, J. F. BANFIELD et al., "Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments", *Science*, t. 349, n° 6247, aaa6760, 2015.
- [126] C. RODRIGUEZ-NAVARRO, A. BURGOS CARA, K. ELERT, C. V. PUTNIS et E. RUIZ-AGUDO, "Direct nanoscale imaging reveals the growth of calcite crystals via amorphous nanoparticles", *Crystal Growth & Design*, t. 16, n° 4, p. 1850-1860, 2016.
- [127] A. GAL, K. KAHIL, N. VIDAVSKY, R. T. DEVOL, P. U. GILBERT, P. FRATZL, S. WEINER et L. ADDADI, "Particle accretion mechanism underlies biological crystal growth from an amorphous precursor phase", *Advanced Functional Materials*, t. 24, n° 34, p. 5420-5426, 2014.
- [128] F. KOHLER, L. GAGLIARDI, O. PIERRE-LOUIS et D. K. DYSTHE, "Cavity formation in confined growing crystals", *Physical Review Letters*, t. 121, n° 9, p. 096101, 2018.
- [129] T. L. EINSTEIN, "Equilibrium shape of crystals", in *Handbook of Crystal Growth*, Elsevier, 2015, p. 215-264.
- [130] J. ROWLINSON, "The yukawa potential", *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, t. 156, n° 1, p. 15-34, 1989.
- [131] Y. DIAO et R. M. ESPINOSA-MARZAL, "Molecular insight into the nanoconfined calcite-solution interface", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, t. 113, n° 43, p. 12 047-12 052, 2016.
- [132] T. LE GOFF, P. POLITI et O. PIERRE-LOUIS, "Transition to coarsening for confined one-dimensional interfaces with bending rigidity", *Physical Review E*, t. 92, n° 2, p. 022918, 2015.
- [133] T. LE GOFF, O. PIERRE-LOUIS et P. POLITI, "Kink dynamics with oscillating forces", *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment*, t. 2015, n° 8, P08004, 2015.
- [134] K. KAWASAKI et T. OHTA, "Kink dynamics in one-dimensional nonlinear systems", *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, t. 116, n° 3, p. 573-593, 1982.
- [135] S. CLARKE et D. D. VVEDENSKY, "Growth kinetics and step density in reflection high-energy electron diffraction during molecular-beam epitaxy", *J. Appl. Phys.*, t. 63, p. 2272, 1988. DOI : 10.1063/1.341041.