

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITE DE BLIDA 1**

**Faculté des Sciences**

Département de physique



**Mémoire de Master**

En Physique

Spécialité: Physique des matériaux

**Comparaison entre les deux méthodes DM et  
KMC dans la simulation de la croissance en  
couche mince**

Présenté par :

M<sup>lle</sup> **Ait ibrahim assia**

Soutenue le : 13/12/2021

**Devant le jury composé de :**

Dr. Boumeddiene Abdelkader	MCB	U. Blida1	Président
Dr. Ouir Souad	MCB	U. Blida1	Examineur
Dr. Ali messaoud Anissa	MCA	U. Blida 1	Encadreur

*Année Universitaire : 2020/2021*

# Remerciements

Ce travail de master a été effectué dans le Laboratoire de Surface, Interfaces et Couches Minces (LASICOM) dans le cadre d'une inscription en master dans la spécialité de ce laboratoire (Physique des matériaux) . Je tiens dans un premier temps à remercier M. Bouamra F., directeur du LASICOM, et tous les membres de ce la boratoire de m'avoir accueillie dans cette spécialité et m'avoir donné leur confiance en m'orientant tout au long de ce travail.

Ma profonde reconnaissance s'adresse à Mme Ali-Messaoud Anissa, maitre de conférences à l'Université Blida 1 – Saad Dahlab-, qui fut durant ces années mon encadreur, pour sa disponibilité ; son aide si précieuse et ses conseils avisés.

**Mes remerciements vont ensuite au jury :**

**M. Boumeddiene A.**, qui m'a fait l'immense honneur d'accepter d'être le Président de mon Jury,

**Mme Ouir S.** qui a accepté d'être examinatrice de ce mémoire et, par conséquent, a eu la lourde tâche de lire et d'évaluer ce manuscrit.

Un grand et profond merci à toute ma famille, et en particulier la femme de mon oncle maternel Je pense avoir bénéficié d'une grande écoute et d'une disponibilité quotidienne, qui ont permis, en grande partie, la réussite de ce travail .

# Dédicace

*A l'aide d'ALLAH tout puissant, qui m'a tracé le chemin de ma vie, j'ai pu réaliser ce travail que je dédie :*

## *A Mon Très Cher Père :*

*Je vois en toi le courage l'amour et toutes les qualités requises chez un père ... Tu es mon soutien dans les moments difficiles, et la source intarissable de mon inspiration J'espère que tu trouveras dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour. Que dieu vous garde et protège.*

## *A Ma Très Chère Mère :*

*Je te remercie pour toutes les nuits dans lesquelles tu restais réveillée pour prendre Soins de moi  
Merci pour ton sourire qui est la lanterne qui éclaire mon chemin, pour tous les moments de bonheur que tu m'apportes quel que soit le terme et quel que soit l'expression, rien ne pourra exprimer mon amour telle que mon cœur le ressent, que dieu te garde et te protège.*

## *A mes Grandes Parents*

## *A mes frères*

## *A mes oncles maternels*

## *A mes amis de proche*

*EN FIN A TOUTE LA PROMOTION 2020/2021 & A TOUTES PERSONNE QUI  
A PARTICIPEE DE LOIN OU DE PRET POUR  
LA REALISATION DE CE TRAVAIL.*

*& JE PRIE TOUTE PERSONNES QUE J'AI OUBLIE DE ME PARDONNER,*

*Assia AIT IBRAHIM...*

# RÉSUMÉ

Ce travail de mémoire de master en physique des matériaux a pour but de présenter une étude comparative entre deux méthodes de simulation à l'échelle atomique dont l'une est appelée « dynamique moléculaire » et l'autre 'Monté Carlo cinétique ». En effet, pour effectuer des simulations à l'échelle atomique dans les matériaux, les chercheurs font appel, généralement, à ces deux méthodes pour la maîtrise des fonctionnalités des matériaux à l'échelle atomique qui restent difficilement accessible expérimentalement.

Dans un premier temps, nous avons présenté les bases de ces méthodes ensuite une étude comparative où les points clefs sont développés. Enfin, des exemples d'applications sont proposés avec quelques pistes en perspective concernant ces méthodes sont expliquées

## ABSTRACT :

This master's works in materials physics aims to present a comparative study between two simulation methods at the atomic scale whichone is called "molecular dynamics" and the other "Kinetic Monte Carlo".In order to performthe functionalities of materials at the atomic scale, which remain difficult to access experimentally, researchers usethesetwomethods.In this work, firstwe presente the bases of these methods then a comparative study where the key points are developed. Finally, examples are proposed with some prospects for these methods.

## ملخص:

تهدف هذه الأطروحة للماستر في فيزياء المواد إلى تقديم دراسة مقارنة بين طريقتين للمحاكاة على المستوى الذري، تسمى إحداهما "الديناميات الجزيئية" والأخرى "حركية مونت كارلو". في الواقع، لإجراء عمليات محاكاة بالمقياس الذري في المواد، يستخدم الباحثون عمومًا هاتين الطريقتين لإتقان وظائف المواد على المستوى الذري، والتي لا يزال من الصعب الوصول إليها تجريبيًا. أولاً، قدمنا أسس هذه الأساليب ثم دراسة مقارنة حيث تم توضيح النقاط الرئيسية و اقتراح أمثلة من التطبيقات المبرمجة مع شرحها.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I: Méthodes de simulation de la dynamique moléculaire</b>	
1.1. Introduction.....	2
1.2. Principe de Base.....	2
1.3. Champ de Force.....	2
1.3.1. Forme générale.....	3
1.3.2. Expression de l'énergie de déformation des liaisons covalentes (stretching).....	3
1.3.3. Expression de l'énergie de déformation des angles par flexion (bending).....	4
1.3.4. Expression de l'énergie de déformation des dièdres par torsion.....	5
1.3.5. Energie de Van der Waals.....	6
1.3.6. Energie d'interaction électrostatique.....	7
1.3.7. Energie de déformation de couplage Elongation-Flexion.....	7
1.3.8. Energie totale du système.....	8
1.4. Application.....	9
1.4.1. Croissance cristalline de CdTe/GaAs (100) par la méthode de la dynamique moléculaire.....	9
1.4.2. Dépôt de polymère sur une surface de croissance.....	10
1.4.3. Dépôt de grandes molécules sur surface de croissance.....	11
1.5. Les avantages de la dynamique moléculaire (DM).....	12
1.6. limite de la dynamique moléculaire (DM).....	13
1.7. Architecture d'un programme de simulation par la DM.....	13
1.8. Conclusion.....	15
<b>CHAPITRE II: Méthodes de Monte Carlo cinétique</b>	
2.1. Introduction.....	16
2.2. Principe de la méthode Monte-Carlo cinétique.....	16
2.3. Principe de la simulation.....	17
a) Considérations thermodynamiques.....	19
b) Les principaux événements considéré en fonction du voisinage dans la KMC.....	19
2.4. Organigramme de la simulation par la méthode KMC.....	20
2.5. Conditions aux limites périodiques appliquées aux modèles numériques.....	22
2.6. Les avantages et les inconvénients des techniques Monte-Carlo.....	23
a) Les avantages.....	23
b) Les inconvénients.....	24
2.7. Conclusion.....	24
<b>CHAPITRE III: Comparaison des méthodes KMC et DM Pour la simulation de la croissance cristalline des couches minces.</b>	
3.1. Introduction.....	25
3.2. Comparaison des processus élémentaires de KMC avec DM dans la croissance cristallin.....	26
3.3. Comparaison des applications de KMC et DM dans divers modes de croissance.....	28
3.4. Corrélation entre la Méthode KMC et l'expérimental, DM et la théorie.....	29
3.5. Algorithme de simulation des deux méthodes KMC et DM.....	34
3.6. Conclusion.....	35
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>36</b>

# Liste des figures

<b>Figure 1.1</b> (a) Schéma montrant le sens de déformation de la liaison entre deux atomes et (b) schéma Du potentiel dans Approximation d'un oscillateur harmonique.....	4
<b>Figure 1.2</b> Schéma montrant la déformation Infinitésimale des angles par flexion.....	5
<b>Figure 1.3</b> Schéma montrant la déformation par torsion suivant l'angle du Dièdre formé par les atomes 1-2-3-4.....	5
<b>Figure 1.4</b> Représentation de la variation de l'énergie de Van der Waals En fonction de la distance interatomique $r$ .....	6
<b>Figure 1.5</b> Schéma montrant l'interactions électrostatiques entre deux atomes polarisés où $r$ désigne la distance entre les milieux des deux liaisons, $U_1, U_2$ sont les moments dipolaires des deux liaisons, respectivement, $X$ l'angle entre les deux vecteurs moments et le couple $(a_1, b_2)$ représente les angles formés $(\mu_1, r)$ et $(\mu_2, r)$ respectivement.....	7
<b>Figure 1.6</b> Schéma montrant la déformation en Couplage élongation-flexion.....	8
<b>Figure 1.7</b> Représentation schématique des atomes déposés dans Des positions normales et défectueuses.....	9
<b>Figure 1.8</b> Structure d'une molécule complexe modélisée par des brins.....	11
<b>Figure 1.9</b> Schéma simplifié de la procédure de calcul de l'Energie totale d'un atome.....	13
<b>Figure 1.10</b> Architecture de la simulation par la dynamique moléculaire.....	14
<b>Figure 2.1</b> Schéma simplifié des mécanismes répertoriés dans une simulation Monte Carlo cinétique, de la croissance cristalline des couches minces.....	16
<b>Figure 2.2</b> Théorie de l'état de transition d'un atome ou molécule d'un état instable vers un état plus stable grace à l'énergie d'activation $E_m$ déterminée par la théorie DFT.....	17
<b>Figure 2.3</b> Evolution de l'énergie du cristal au cours de la diffusion d'un ad atome: (1) position initiale de l'adatome d'Energie de liaison avec la surface $E_1$ , (2) Vibration latérale élevée en vue d'une diffusion vers le site vacant du plus proche voisin, (3) état de transition de l'adatome avec une Energie d'activation $\Delta E$ , (4) position finale de l'adatome avec une énergie de liaison $E_2$ plus élevée...	18
<b>Figure 2.4</b> Représentation des processus de base d'une croissance cristalline en couches minces, dépendant des atomes plus proches voisins de l'adatome en mouvement.....	19

<b>Figure 2.5</b> Quelques configurations de surfaces de croissances initiales utilisées dans la méthode de simulation KMC (a) surface vicinale « réelle », (b) surface « parfaite » ; ces configurations tiennent en compte les défauts de surface avant la croissance.....	20
<b>Figure 2.6</b> Organigramme général de la simulation par la méthode de Monte Carlo cinétique de la croissance cristalline.....	22
<b>Figure 2.7</b> Schéma montrant l'application des conditions aux limites dans le cas de la simulation de la croissance cristalline.....	23
<b>Figure 3.1</b> (a) Positionnement des méthodes de simulation numérique en termes de données en nombre d'atomes simulés et le temps de control correspondant (b) Le fonctionnement de la méthode KMC en termes de données.....	25
<b>Figure 3.2</b> Les processus élémentaires typiques intervenant lors de la croissance cristalline (phénomènes hors d'équilibre) , à l'échelle atomique, des couches minces obtenu par épitaxie par jets moléculaires (MBE). (a) Simulation KMC (b) simulation DM.....	27
<b>Figure 3.3</b> Schéma en coupe transversale de l'arrangement atomique dans divers modes de croissance (1) et (2) Evolution des couches minces de la croissance en accord de maille sur le réseau du substrat par application de la méthode DM ; (3) Evolution des couches minces d'un réseau par la méthode KMC.....	28
<b>Figure 3.4</b> Diagramme de comparaison entre analyse D'un système réel et d'un système modélisé.....	29
<b>Figure 3.5</b> Configuration des déformations de molécules selon les potentiels des interactions intermoléculaires liées, figurant dans l'expression du champ de forces utilisé dans la modélisation et simulation numérique en « Dynamique Moléculaire (DM) ».....	30
<b>Figure 3.6</b> Configuration des déformations de molécules selon les potentiels des interactions intermoléculaires non-liées, figurant dans l'expression du champ de force utilisé dans la modélisation et simulation numérique en « Dynamique Moléculaire (DM) ».....	31
<b>Figure 3.7</b> Schéma du Bati d'épitaxie avec les outils de caractérisation RHEED.....	32
<b>Figure 3.8</b> Schéma de comparaison de l'évolution de la morphologie de surface avec l'interprétation des oscillations RHEED par la variation de réflectivité de la surface, au cours de la croissance.....	33
<b>Figure 3.9</b> Procédure de déroulement de la simulation par la dynamique moléculaire.....	34
<b>Figure 3.10</b> Procédure de déroulement de la simulation par Monte Carlo Cinétique (Du point de vue KMC, « évènement=mécanisme élémentaire lié au site cristallin »).....	35

# *Liste des abréviations*

***FENE** : Finitely Extensible Non linear Elastic*

***DFT** : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité*

***VFF** : Valence Force Field*

***CdTe** : Tellurure de cadmium*

***GaAs** : Arséniure de Gallium*

***DM** : Dynamique moléculaire*

***KMC** : Monté carlo cinétique*

***AFM** : La Microscopie à Force Atomique*

***STM** : Scanning Tunneling Microscopy*

***XPS** : La spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X*

***RHEED** : reflexion High Energy Electron Diffraction*

***LEED** : Low Energie Diffraction*

***MEED** : Middle Energie Electron Diffraction*

# *Introduction*

La science des matériaux est à la base de la plupart des innovations technologiques, comme dans le développement de la microélectronique et des fibres optiques. Cette discipline a connu ces dernières années une profonde évolution, aussi bien du point de vue expérimental que du point de vue théorique. Après l'optimisation des différentes familles de matériaux, c'est ouverte l'ère de la conception des matériaux sur mesure. Cette évolution historique s'accompagne d'une recherche accrue de la multifonctionnalité et d'un rôle majeur accordé à la modélisation dans la conception et la maîtrise des matériaux.

Du point de vue expérimental, le développement des méthodes de caractérisation avec de plus en plus souvent des études *in situ* ont permis non seulement d'analyser les structures et microstructures mais aussi d'étudier leur dynamique et leur évolution.

Du point de vue théorique, l'émergence des méthodes de simulation atomique qui ont bénéficié à la fois des connaissances fondamentales accumulées dans les sciences des matériaux et de la puissance accrue des ordinateurs ont permis d'expliquer les comportements macroscopiques comme la dureté ou la dislocation à partir de mécanismes élémentaires au niveau atomique.

Notre travail de master a porté sur les méthodes de simulation numérique les plus utilisées par les chercheurs, dans les sciences des matériaux, à savoir : la dynamique moléculaire et Monte Carlo cinétique. L'esprit de ces méthodes été présenté dans les deux premiers chapitres. Dans le troisième chapitre, on s'est attaché à faire un bilan comparatif tant du point de vue des méthodes que du point de vue des applications. Parfois un couplage entre méthodes ou plus souvent un chaînage entre échelles dans lequel le modèle de la dynamique moléculaire fournit les données d'entrée au modèle de l'échelle supérieure telle que Monte Carlo cinétique, ont profondément modifié notre connaissance des matériaux. Ceci a donné naissance à la simulation dite « multi-échelles » qui sont un investissement au niveau de la compréhension des phénomènes physique, mécanique, chimique, et plus récemment, biologique.

## Méthode de simulation numérique à l'échelle microscopique: La Dynamique Moléculaire

### 1.1 Introduction

Pour étudier des tailles relativement grandes (échelle microscopique) du système étudié, il nous faut une alternative aux méthodes précises *ab initio* (échelle microscopique), qui soit à la fois rapide et suffisamment précise pour permettre de reproduire les propriétés du système. Une solution est l'utilisation de la dynamique moléculaire avec des potentiels modèles, qui donnent de façon analytique l'énergie d'un système en fonction des coordonnées des entités le constituant. Le problème est donc de déterminer une expression analytique qui allie les qualités mentionnées des calculs *ab initio* : rapidité et précision. L'obtention d'une telle expression nécessite tout d'abord une analyse des interactions présentes dans les différents types de systèmes (ionique, covalent, gaz rare,...) et de leurs importances relatives. Il faut ensuite mettre en œuvre une stratégie permettant d'obtenir une forme raisonnable pour chaque interaction à prendre en compte et de déterminer ses paramètres par calcul ou à partir de la littérature (théorique ou expérimentale), pour enfin reproduire l'évolution du système dans les conditions inaccessibles expérimentalement.

### 1.2 Principe de Base

L'ingrédient principal des simulations est la description des forces d'interactions entre les atomes et la connaissance de la dépendance de l'énergie totale du système avec la position des atomes. La qualité du résultat recherché dépend du choix du modèle d'interaction entre les atomes et de sa complexité qui détermine le temps de calcul nécessaire à l'obtention de ces résultats.

### 1.3 Champ de Force

Dans le cadre de la mécanique moléculaire, un **champ de force** est un ensemble de potentiels et de paramètres permettant de décrire la structure de l'énergie potentielle d'un système de particules (atomes, molécules, ions,...etc.). Il existe de nombreuses formes du champ de force, en fonction des systèmes étudiés,

- Les champs de force tout-atome (*all atom*) donnent des paramètres pour tous les atomes du système, y compris l'hydrogène.
- Les champs de force atomes unifiés (*unified atom*) ne prennent pas en compte les atomes d'hydrogène.
- Certains champs de force sont basés sur des modèles simplifiés.

Le choix d'un champ, spécifique d'un système, dépend des études que l'on doit produire et des propriétés recherchées. [4]

### 1.3.1. Forme générale

La forme fonctionnelle de base d'un champ de force comprend les termes de liaisons reliés aux atomes liés par des liaisons covalentes, et les termes d'interactions (termes dit non-liés ou non-covalents) qui décrivent les interactions à longue portée (électrostatique et de Van der Waals). La décomposition spécifique en chacun de ces termes dépend du champ de force, mais la forme générale de l'énergie totale dans un champ de force additif peut être écrite :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{liante}} + E_{\text{non-liante}}$$

Où les composants des contributions covalentes et non-covalentes sont donnés par les expressions suivantes :

$$E_{\text{liante}} = E_{\text{liaison}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{angle diedre}}$$

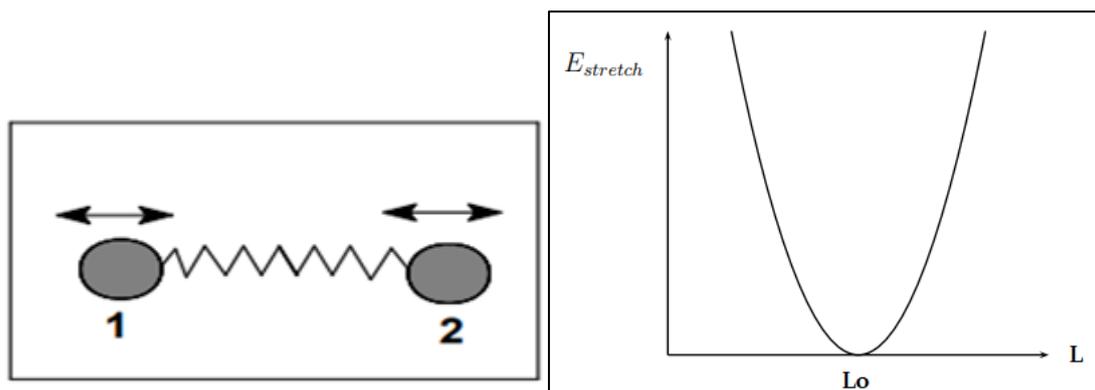
$$E_{\text{non-liante}} = E_{\text{electrostatique}} + E_{\text{van der waals}}$$

Les termes de liaison et d'angle sont habituellement modélisés comme des oscillateurs harmoniques dans les champs de force. Une description plus détaillée de chaque terme est donnée dans le paragraphe qui suit.

### 1.3.2. Expression de l'énergie de déformation des liaisons covalentes (stretching)

Les liaisons entre les atomes dans un édifice moléculaire ont souvent tendance à s'allonger ou à se contracter.

Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, la liaison en vibration de valence est assimilée à un ressort de constante  $k_1$  comme le montre la figure 1.1.



**Figure 1.1.** (a) Schéma montrant le sens de déformation de la liaison entre deux atomes et (b) schéma du potentiel dans l'approximation d'un oscillateur harmonique [4]

Cette déformation est régie en première approximation par loi de "Hooke" d'élongation des ressorts. On peut ainsi lui associer une énergie d'élongation de la forme :

$$E_{stretch} = \frac{1}{2} \{K_1 (L - L_0)^2\}$$

Où  $L$  est la longueur de liaison instantanée (en Å),  $L_0$  la valeur de liaison à l'équilibre et  $K_1$  la constante de force (en  $\text{kcal.mol}^{-1}.\text{Å}^{-1}$ ) dans l'approximation d'un oscillateur harmonique. [5]

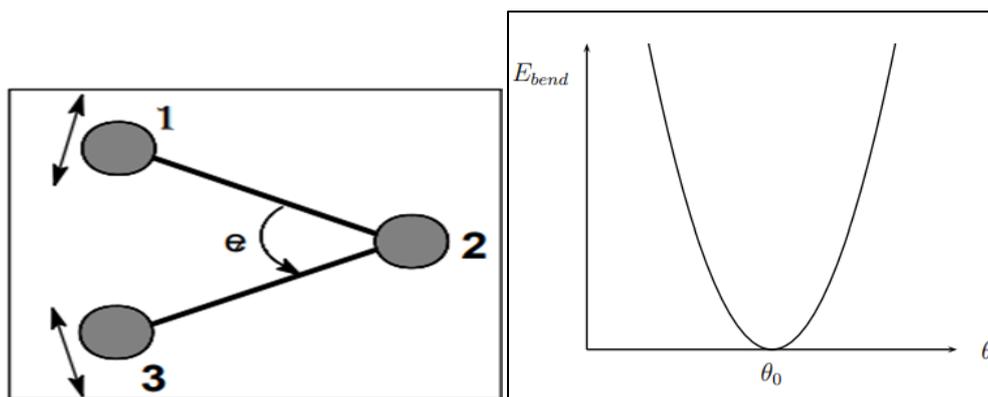
La fréquence de l'oscillateur est donnée par :

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_r}{u}}$$

Où  $u = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)}$  est la masse réduite,  $m_1$  et  $m_2$  Désignant les masses des 2 atomes.

### 1.3.3. Expression de l'Énergie de déformation des angles par flexion (bending):

La fluctuation des atomes autour de leur position d'équilibre engendre une déformation des angles de valence.



**Figure 1.2.** Schéma montrant la déformation infinitésimale des angles par flexion. [4]

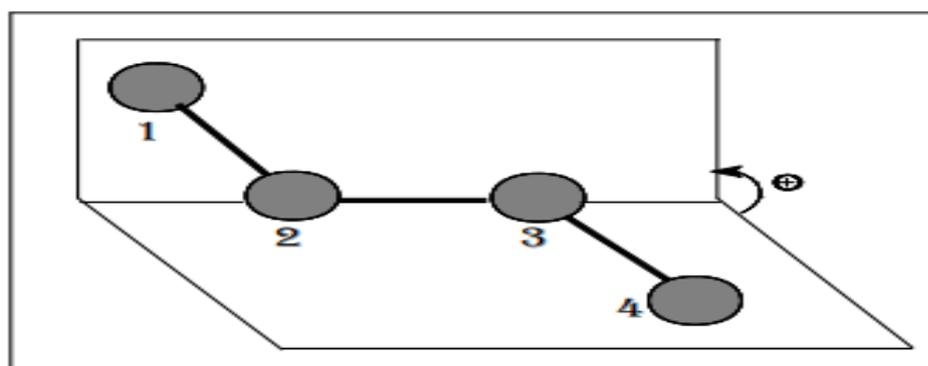
Ce phénomène est régi par une énergie de flexion qui peut s'exprimer, dans l'approximation harmonique, sous les mêmes formes que précédemment à savoir, pour la plus simple :

$$E(\vartheta) = \frac{1}{2} \{K_f(\vartheta - \vartheta_0)^2\}$$

Où  $\theta$  est l'angle instantané (en degré),  $\theta_0$  la valeur à l'équilibre (en degré) et  $k_f$  constante de force associée à la flexion (en kcal.mol<sup>-1</sup>). Le couple  $(K_f, \theta_0)$  représente ici encore un sous-ensemble du champ de force. [5]

### 1.3.4. Expression de l'énergie de déformation des dièdres par torsion

Elle concerne l'angle dièdre formé par les atomes **1-2-3-4**. Elle rend notamment compte de la structure 3D de la molécule.



**Figure 1.3.** Schéma montrant la déformation par torsion suivant l'angle du Dièdre formé par les atomes 1-2-3-4. [4]

L'évaluation de cette énergie  $E(\varphi)$  se fait par une fonction développée en série de Fourier.

$$E(\varphi) = \frac{1}{2} \{V_1(1 + \cos\varphi) + V_2(1 + \cos 2\varphi) + V_3(1 + \cos 3\varphi)\}$$

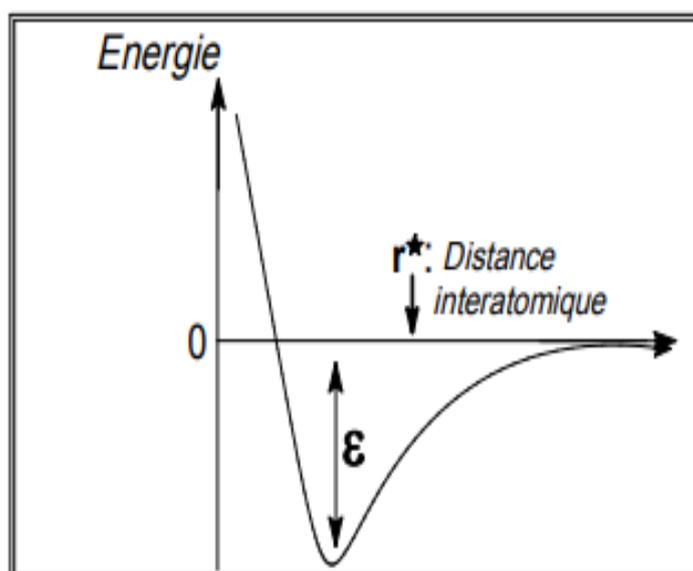
L'angle dièdre ( $\varphi$ ) définit la torsion autour de la liaison 2-3,  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  sont les constantes du potentiel de l'énergie de torsion. [5]

### 1.3.5. Energie de Van der Waals

Cette énergie concerne les atomes non liés entre eux et non liés à un atome commun. Elle se compose de deux parties, l'une répulsive et l'autre attractive, et peut être exprimée par l'équation suivante :

$$E(\text{VRW}) = \varepsilon^* \left[ -C_1 \left( \frac{r^*}{r} \right)^6 + C_2 \left( \frac{r^*}{r} \right)^{12} \right]$$

$\varepsilon^*$  est le paramètre d'énergie qui caractérise la profondeur du puits de potentiel de Van Der Waals à la distance  $r^*$ .  $r^*$  étant le rayon de Van der Waals des atomes interagissant entre eux,  $r$  la distance interatomique et le couple ( $C_1$ ,  $C_2$ ) sont les constantes et paramètres du potentiel de Lennard-jones pour les interactions entre les atomes. Le terme en puissance 6 représente la dispersion attractive de London entre deux atomes et celui en puissance 12, la répulsion due à l'exclusion de Pauli [5]. Cette énergie est représentée en fonction de la distance interatomique " $r$ " par la figure 1.4.



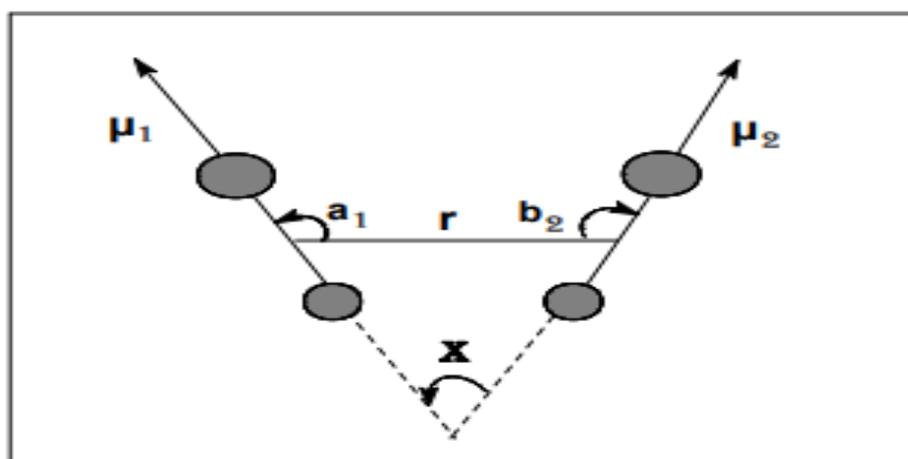
**Figure 1.4.** Représentation de la variation de l'énergie de Van der Waals en fonction de la distance interatomique  $r$ . [4]

### 1.3.6. Energie d'interaction électrostatique

Les interactions électrostatiques peuvent, dans certains cas, prendre une importance considérable, en particulier dans le cas des molécules comportant deux ou plusieurs hétéroatomes Meyer et al [4] ont proposé d'introduire un terme électrostatique même pour les hydrocarbures. IL peut s'exprimer à partir des charges atomiques ou des moments dipolaires de chaque liaison

$$E(\text{Electostat}) = \sum_{i,j>i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

$q_i, q_j$  étant les charges partielles atomiques des atomes  $i, j$ , et  $r_{ij}$  la distance interatomique [5]. Dans le terme de l'énergie électrostatique sus cité, on néglige la contribution de la polarisation, qui est non-additive par nature. Pour l'inclure dans le calcul de l'énergie, on utilise l'approche des polarisabilités atomiques, où on attribue une polarisabilité à chaque atome comme le montre la figure 1.5.



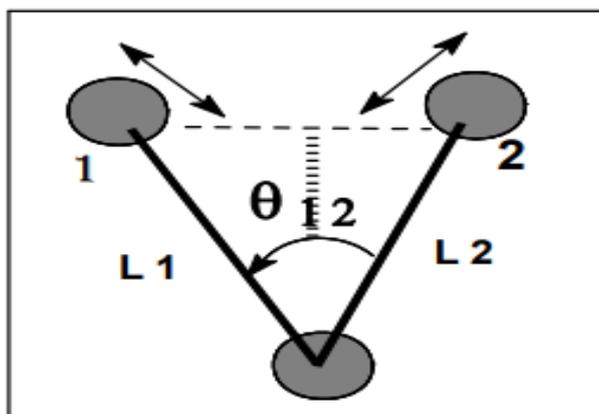
**Figure 1.5.** Schéma montrant l'interaction électrostatique entre deux atomes polarisés où  $r$  désigne la distance entre les milieux des deux liaisons,  $\mu_1, \mu_2$  sont les moments dipolaires des deux liaisons, respectivement,  $X$  l'angle entre les deux vecteurs moments et le couple  $(a_1, b_2)$  représente les angles formés  $(\mu_1, r)$  et  $(\mu_2, r)$  respectivement.[4]

### 1.3.7. Energie de déformation de couplage Elongation-Flexion

L'ensemble des termes énergétiques répertoriés jusqu'ici représente des mouvements simples des atomes dans la molécule. Pour tenir compte des effets de couplages entre deux mouvements non indépendants, il est d'usage de rajouter un ou

plusieurs termes supplémentaires d'interaction. Les plus couramment formulés [5] sont le terme d'élongation-flexion  $E(\mathbf{L}, \vartheta)$  (figure 1.6) exprimé par l'équation :

$$E(L, \vartheta) = K_{lf}(L - L_0)(\vartheta - \vartheta_0)$$



**Figure 1.6.** Schéma montrant la déformation en Couplage élongation-flexion. [4]

### 1.3.8. Energie totale du système

L'énergie totale d'un système étudié par la dynamique moléculaire est donnée par l'équation suivante :

$$U_{tot} = U_{déform.liaison} + U_{déform.angle} + U_{déform.torsion} + U_{électr.} + U_{vdW}$$

$$u = \sum_{liaisons} k_b (b - b_0)^2 + \sum_{angles} (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{diadres} \sum_n v_n (1 + \cos(n\varphi - \gamma)) + \sum_{i < j} \left[ \frac{q_i q_j}{R_{ij}} - 2\varepsilon_{ij} \left( \frac{R^*_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 + \epsilon_{IJ} \left( \frac{R^*_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} \right]$$

- $U_{tot}$  : Champ de force (total) agissant sur la molécule ou atome étudié.
- $U_{déform.liaison}$  : potentiel d'étirement ou tension des liaisons ("bond stretching")
- $U_{déform.angle}$  : potentiel de flexion ou courbure des angles ("angle bending")
- $U_{déforme.torsion}$  : potentiel de torsion ("bond rotation (torsion)")
- $U_{vdW}$  : potentiel des interactions de Van der Waals ("non-bonded interactions")

- $U_{electr.}$  : potentiel des interactions électrostatiques ("non-bonded interactions")

Selon la méthode de calcul utilisée pour le calcul de l'énergie, les structures moléculaires modélisées et leurs propriétés seront plus ou moins exactes.

Nous avons vu précédemment que les atomes sont soumis à une énergie potentielle, d'interaction avec les autres atomes, et une énergie cinétique qui peut être en fonction de la température, à tout instant. L'énergie totale du système atomique, ou énergie interne, est la somme des énergies cinétique et potentielles de tous les atomes. Chaque atome de la molécule est considéré comme une masse ponctuelle dont le mouvement est déterminé par l'ensemble des forces exercées sur lui par les autres atomes en fonction du temps.

## 1.4. Application

### 1.4.1. Croissance cristalline de CdTe/GaAs (100) par la méthode de la dynamique moléculaire

La procédure de simulation de CdTe/GaAs (100) avec un désaccord de maille de 14.7% est une combinaison de l'approximation du champ de force de valence (VFF), utilisée comme modèle d'énergie d'interaction, avec la technique de Monte Carlo utilisée pour établir une séquence temporelle d'événements discrets.

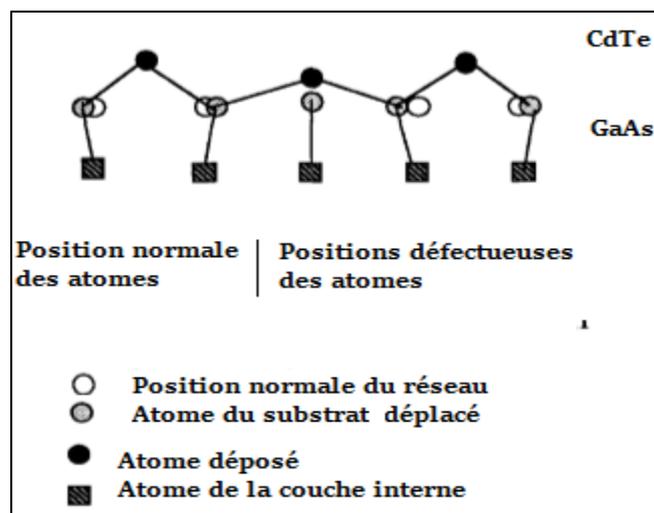


Figure 1.7. Représentation schématique des atomes déposés dans Des positions normales et défectueuses. [6]

L'expression de l'énergie doit être suffisamment simple, dans une simulation numérique, pour que la procédure de minimisation puisse être répétée après chaque événement, dans un temps de calcul raisonnable.

Le modèle d'énergie d'interaction est issu de l'approximation VFF (Valence Force Field), où l'énergie totale du système est donnée comme la somme de l'énergie de liaison avec les atomes du réseau et de l'énergie de contrainte. L'énergie de liaison est déterminée à partir de l'énergie de cohésion du matériau (Energie de covalence), tandis que l'énergie de contrainte est exprimée de manière quadratique en termes de longueur de liaison et de variations d'angle de liaison comme.

$$E_{stress} = \sum_{bonds} k_r \left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2 + \sum_{bond\ angles} k_\theta \Delta\theta^2$$

Dans le cas de couches de CdTe déposées sur un substrat de GaAs, (figure 1.7) les constantes sont données par  $k_r \sim 1,1$  eV et  $k_\theta \sim 0,4$  eV.  $K_f$  Pour observer la création de défauts, un atome déposé est autorisé à avoir des liaisons avec ses deux premiers plus proches voisins et avec ses deux seconds plus proches voisins en surface, si leurs déplacements (sous contrainte) sont suffisamment importants. Ces situations sont schématiquement représentées sur la figure 1.7. [6]

### 1.4.2. Dépôt de polymère sur une surface de croissance

Les potentiels généralement utilisés pour prendre en compte les interactions entre deux nœuds voisins d'une même chaîne de polymère, par exemple, sont des potentiels de deux types :

- ⇒ Un potentiel pour liaisons fortes : c'est un modèle élastique non linéaire finement extensible d'un polymère à longue chaîne. Il simplifie la chaîne de monomères en reliant une séquence de sphères avec des ressorts non linéaires.

La loi du potentiel est régie ou approximée par la relation suivante :

$$U_{(liaisons\ fortes)} = \frac{kR_0^2}{2} \ln \left[ 1 - \left( \frac{r}{R_0} \right)^2 \right]$$

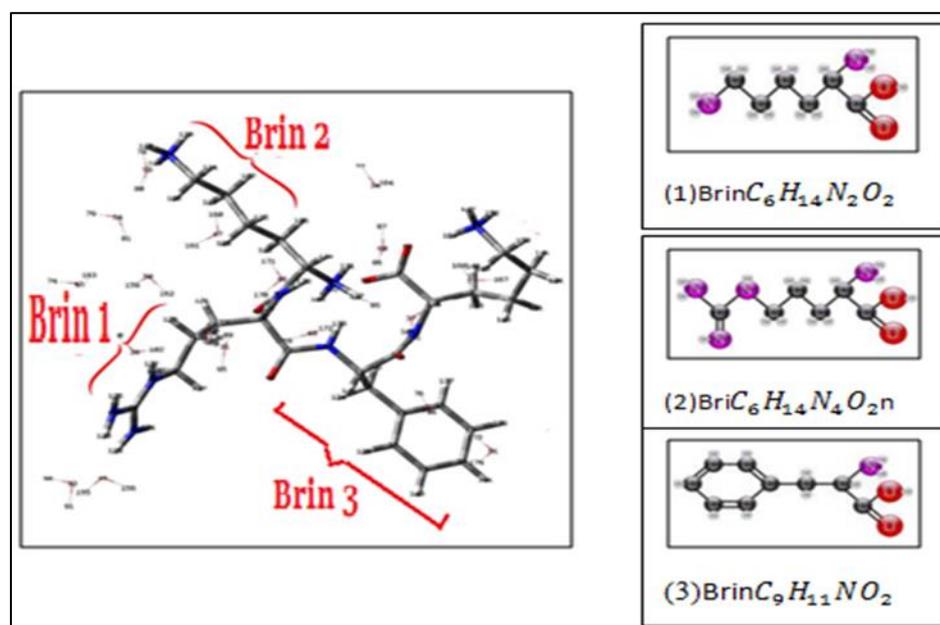
- ⇒ Et un potentiel pour les liaisons faibles : modélisé par le potentiel de Lennard-Jones, comme le montre le formalisme suivant :

$$U_{\text{(liaisons faibles)}} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Où  $k$  et  $R_0$  décrivent la raideur et la largeur de la liaison non linéaire alors que  $\varepsilon$  et  $\sigma$  représentent l'énergie et la longueur de la liaison Lennard-Jones.

### 1.4.3. Dépôt de grandes molécules sur surface de croissance

Si on prend les protéines par exemple, elles sont constituées de centaines ou de milliers d'atomes et les seules méthodes de calculs des énergies pour des systèmes de cette taille sont les calculs de la dynamique moléculaire.



**Figure 1.8** Structure d'une molécule complexe modélisée par des brins. [2]

De même pour un modèle de brin formé de regroupement moléculaire flexible qui prend en compte toutes les formes d'interactions intramoléculaires suscitées (des mouvements de liaisons, de flexion, de torsion,...). Des calculs de dynamique moléculaire sur un des brins de la protéine [2] peuvent être effectués. Pour mieux reproduire la phase cristalline avec l'adsorption de ce type de molécules, le champ de force comporte les contributions suivantes :

- Liaison:  $v(r) = \frac{1}{2}K_B(r - r_0)^2$   $K_B = 700\text{Kcal.mol}^{-1}\text{\AA}^{-2}$  et  $r_{\text{OCC}} = 0,153\text{nm}$ ,  $r_{\text{OCH}} = 0,109\text{nm}$
- Angle de valence:  $v(\Theta) = \frac{1}{2}k_\theta[\cos(\theta) - \cos(\theta_0)]^2$   $K_B = 112,5\text{Kcal.mol}^{-1}$ ,  $\Theta_0 = 109,47^\circ$
- Angle de torsion :  $v(\Phi) = k_\phi[1 + \cos(m\Phi - \delta)]$   $k_\phi = 0,17\text{kcal.mol}^{-1}$ ,  $m=3$  and  $\delta=0$
- Van der waals :  $V(r) = C_e \exp\left(\frac{-r}{p}\right) - \frac{C_6}{r^6}$   $c_{\text{OCC}} = 6740,34\text{Kcal.mol}^{-1}$ ,  $C_{\text{ECH}} = 5609,57\text{Kcal.mol}^{-1}$ ;  $C_{\text{Ehh}} = 1473\text{kcal.mol}^{-1}$ ;  $C_{\text{OCC}} = 780,99\text{kcal.mol}^{-1}\text{\AA}^6$ ,  $C_{\text{OCH}} = 134,38\text{Kcal.mol}^{-1}\text{\AA}^6$ ;  $C_{\text{HHH}} = 26,10\text{Kcal.mol}^{-1}\text{\AA}^6$ ;  $p_{\text{OCC}} = 0,3571$ ,  $p_{\text{OCH}} = 0,2857\text{\AA}$ ,  $p_{\text{HHH}} = 0,2778\text{\AA}$

La connaissance de la distribution de charge est d'une importance majeure dans la détermination des énergies électrostatiques. La carte de charge de la densité du brin est calculée à partir de la géométrie moléculaire optimisée à un niveau théorique supérieur par la DFT. Le nombre de molécules du brin est choisi sur la base du transfert de charge maximum observé.

### 1.5. Les avantages de la dynamique moléculaire (DM)

- ✚ Elle est largement utilisée et permet d'étudier facilement des systèmes allant de quelques dizaines jusqu'à quelques milliers de particules.
- ✚ C'est une technique qui est souvent couplée à des mesures expérimentales pour en faciliter l'interprétation mais qui possède également un fort potentiel prédictif permettant ainsi de motiver la mise en œuvre d'expériences nouvelles.
- ✚ Elle permet de créer des systèmes modèles pour tester de nouvelles théories dans des configurations simples où des résultats théoriques exacts sont possibles. Aussi elle nous offre la possibilité d'étudier des systèmes pour lesquels les expériences sont difficiles à réaliser. [1]
- ✚ Elles donnent directement accès à des informations qui, expérimentalement, sont parfois accessibles très indirectement ou uniquement sous forme de moyennes (comme les défauts de dislocation et leurs dynamismes).

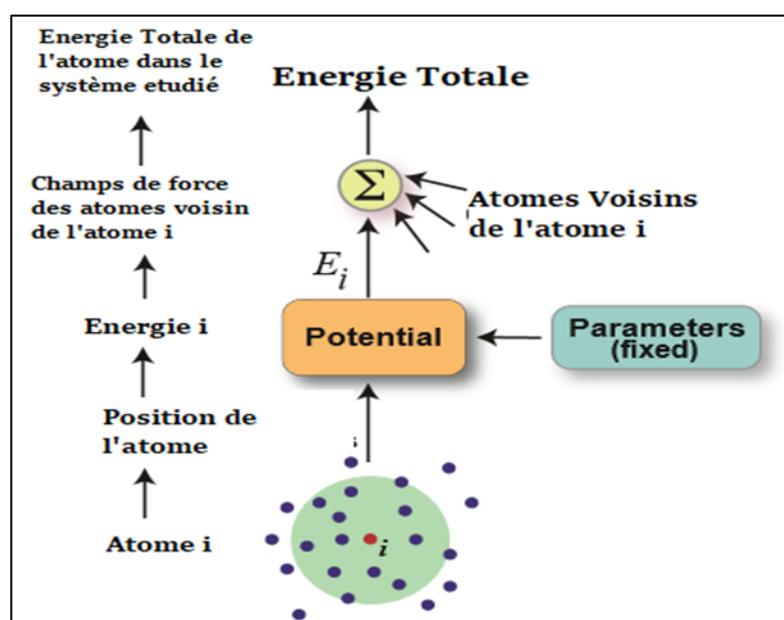
## 1.6. Limites de la dynamique moléculaire (DM)

Par rapport aux autres méthodes de simulation, la dynamique moléculaire présente deux inconvénients majeurs : [8]

- ✚ Limitation du nombre d'atomes traité.
- ✚ Le coût en termes de temps de calcul est très important.

## 1.7. Architecture d'un programme de simulation par la DM

Sur la figure 1.9 nous détaillons les différentes étapes de déroulement d'une simulation numérique par l'application de la méthode de la dynamique moléculaire.



**Figure 1.9.** Schéma simplifié de la procédure de calcul de l'Énergie totale d'un atome (ou nœud) dans le système étudié.

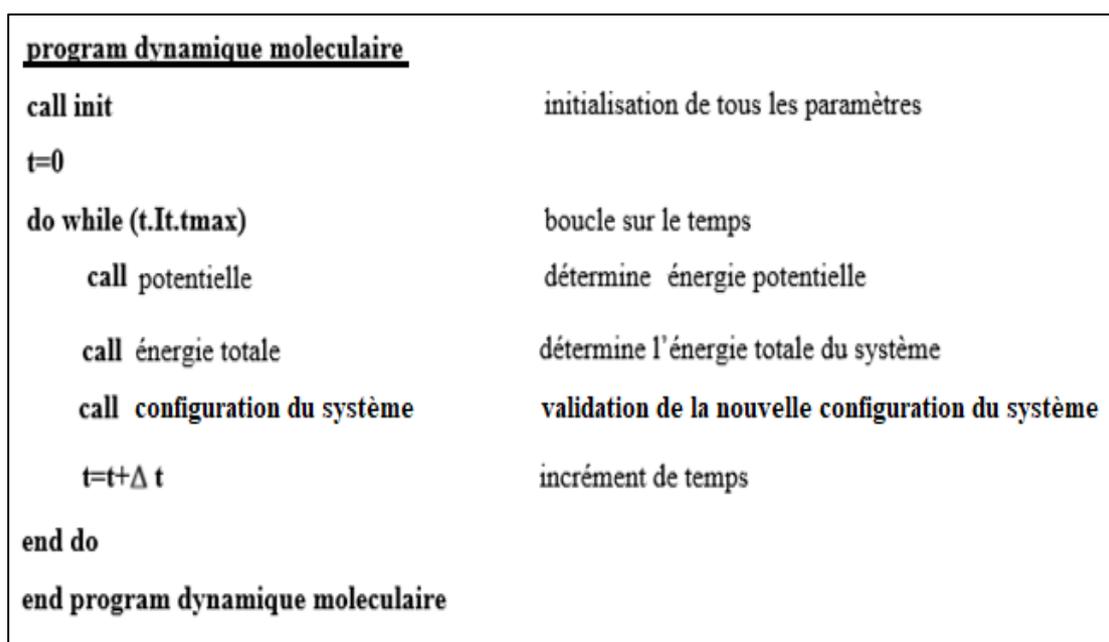
Les atomes sont représentés par des sphères et sont reliés par des ressorts dans le cas des liaisons covalentes. La distribution des électrons, considérée comme implicite, est localisée sur les liaisons du système et représentée par la distribution de charges sur les atomes (comme le montre le schéma de l'atome  $i$  de la figure 1.9). Ces charges peuvent être calculées par des calculs *ab initio*.

La fonction de potentiel dépend d'un certain nombre de paramètres d'ajustement (identiques pour tous les atomes). Ces paramètres sont optimisés sur une base de données composée de données expérimentales (telle que la constante de réseau et les

constantes élastiques parmi d'autres) et d'énergies obtenues par la DFT. Ces paramètres sont fixés et répertoriés pour tous les potentiels et sont utilisés pour prédire l'énergie dans toutes les configurations atomiques rencontrées lors des simulations numériques.

Ainsi, l'énergie  $E_i$  d'un atome  $i$  est calculée en utilisant des coordonnées atomiques (coordonnées de position) et des valeurs fixes des paramètres de potentiels. Les énergies atomiques de tous les atomes avoisinants l'atome  $i$  sont additionnées (représenté par le symbole  $\Sigma$  sur la figure 1.9) pour obtenir l'énergie totale de l'atome  $i$  dans le système étudié.

La figure 1.10 résume cette procédure par un organigramme de calculs d'énergie totale avec des itérations (représenté par « It » sur la figure 1.10) sur le temps qui définit la durée de simulation. Cette dernière 'arrêtera à l'instant  $t = t_{\max}$ .



**Figure 1.10.** Architecture de la simulation par la dynamique moléculaire [7].

La mise au point de l'énergie potentielle du système se fait en trois étapes :

**La première étape** : est de choisir les interactions à prendre en compte, en fonction de la nature et de la taille du système étudié et de la précision que l'on veut obtenir,

**La deuxième étape** : on choisit la forme analytique pour chaque terme de la fonction représentant le potentiel (elle dépend souvent du type de liaisons mises en jeu), que l'on peut paramétrer.

**La troisième étape** : on ajuste la fonction suivant un certain nombre de propriétés physiques judicieusement choisies comme :

- ✓ Energie de cohésion, constantes d'élasticité, énergie de formation des lacunes, énergies de surface, énergie d'interface, spectre des phonons, relation pression-volume...
- ✓ En fonction du domaine d'application.

Une fois la forme du potentiel choisie, on détermine alors les paramètres par ajustement de grandeurs du système avec des résultats expérimentaux ou théoriques. Cette étape est déterminante et délicate, quelle que soit la forme du potentiel. Une partie du problème est due au fait que les calculs *ab initio* par exemple, font simplement correspondre une énergie à une configuration donnée, mais ne décomposent pas cette énergie en différents termes. De même les résultats expérimentaux, comme les moments multipolaires successifs ou les fréquences de vibration ne peuvent être utilisés qu'indirectement pour l'ajustement du potentiel.

## 1.8. Conclusion

L'emploi d'un potentiel est nécessaire dans l'utilisation de la méthode Dynamique Moléculaire pour modéliser les interactions entre les particules. Selon le type des caractéristiques du système à étudier, des ouvrages développent largement différents types de modèles potentiels utilisés pour les simulations numériques. Nous citons les plus utilisés :

- le potentiel de Lenard Jones ou de Morse pour l'étude des particules en interaction faible, comme les gaz parfaits.
- le modèle de Born pour les systèmes ioniques.
- les potentiels pour les particules à liaisons covalentes. [7]

quelques dizaines Tous les calculs qui sont présentés dans les simulations par la dynamique moléculaire, ne cherchent qu'à déterminer la configuration la plus stable d'un système donné [9].

Les expressions mathématiques des potentiels, dans ces simulations numériques, sont simplifiées et généralement pris soit à partir des calculs *ab-initio* soit purement empiriques. De tels calculs sont rapides et donnent accès à des simulations par la dynamique moléculaire, de systèmes contenant des millions d'atomes.

## Méthode de simulation numérique à l'échelle mésoscopique : Monte Carlo cinétique

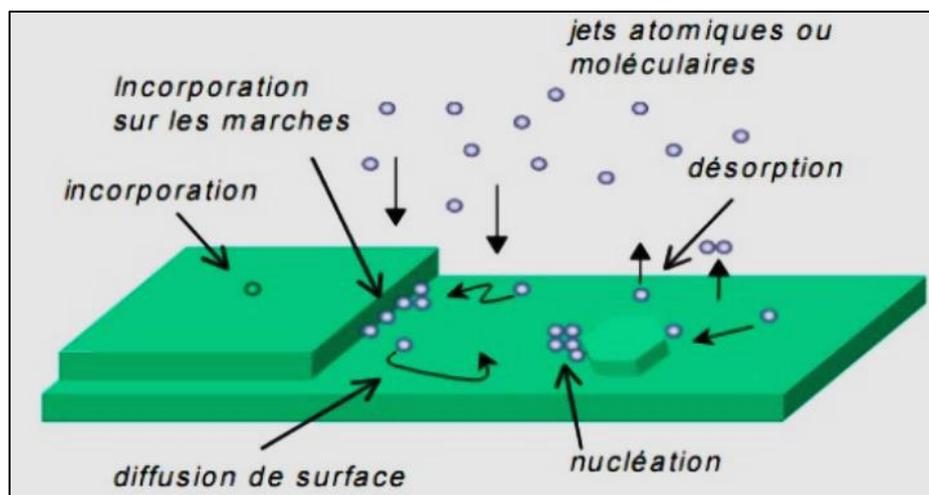
### 2.1. Introduction

La méthode de Monte Carlo est une méthode numérique, qui utilise des tirages aléatoires pour réaliser le calcul d'une quantité déterministe. Cette méthode repose sur la théorie des probabilités, d'où son nom, qui fait allusion aux jeux de hasard pratiqués à Monte-Carlo. Grâce à la puissance des ordinateurs, ces méthodes sont devenues opérationnelles et s'étendent dans de très nombreux secteurs scientifiques et technologiques. [2]

### 2.2. Principe de la méthode Monte-Carlo cinétique

Les simulations par des méthodes Monte Carlo cinétiques, sont fondées sur une description à l'échelle atomique, aussi réaliste que possible, des phénomènes qui ont lieu sur les surfaces en croissance (des semi-conducteurs ou des alliages). Ces mécanismes sont généralement : adsorption, désorption, diffusion, saut et réactions.

Les simulations Monte Carlo cinétiques sont appliquées depuis 1980 pour simuler des problèmes de croissance cristalline.

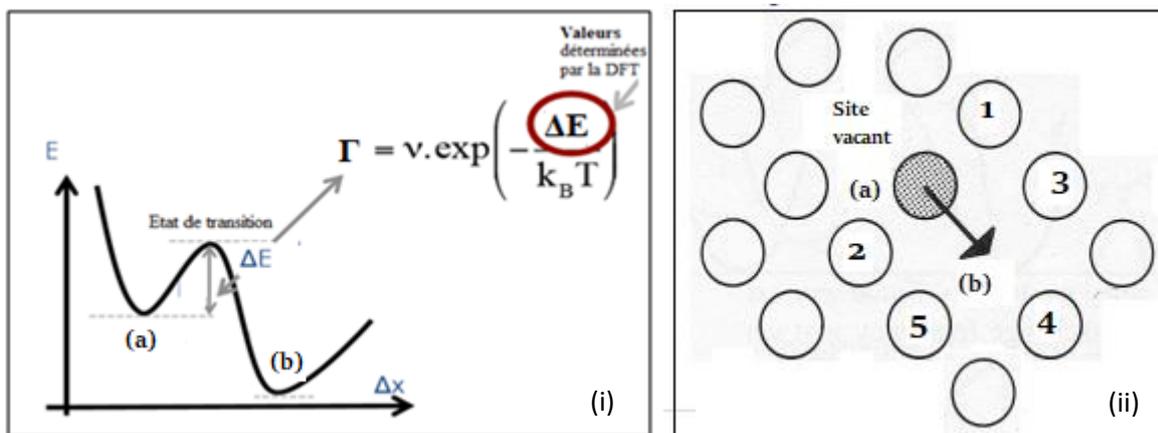


**Figure 2.1.** Schéma simplifié des mécanismes répertoriés dans une simulation Monte Carlo cinétique, de la croissance cristalline des couches minces. [4]

Ce type de simulation permet de tester un modèle simple de croissance (avec un nombre de mécanisme limité) sur des surfaces de quelques centaines de nanomètres, pendant des temps de l'ordre d'une minute. Elle donne accès à des variables locales telles que la surface, taille et forme des grains, la distribution des largeurs des terrasses, etc.

### 2.3. Principe de la simulation

La mise en œuvre de l'algorithme de Monte Carlo nécessite donc tout d'abord de définir l'ensemble des configurations accessibles au système et également de connaître pour chacune de ces configurations l'énergie associée. Chaque processus est décrit par une barrière de potentiel ou énergie d'activation (énergie maximale qu'il faut dépenser au cours de l'évènement) qui détermine la faisabilité du processus étudié.



**Figure 2.2.** Théorie de l'état de transition d'un atome ou molécule d'un état instable vers un état plus stable grâce à l'énergie d'activation  $E_m$  déterminée par la théorie DFT.

La figure 2.2 nous montre le principe de la théorie des états de transition sur lequel sont basées toutes les simulations Monte Carlo cinétiques. En effet, à partir d'une configuration (ou état) initiale donnée « C », représentée sur fig.2.2 par l'atome en position (a) avec uniquement deux proches voisins (1) et (2), l'évolution du système vers une nouvelle configuration « C' » plus stable, représentée sur fig.2.2 par l'atome en position (b) avec trois proches voisins (3), (4) et (5), se fait en suivant des lois de transitions d'états préalablement calculés (fig.2.2 (i)). Chaque variation d'énergie est associée à une variation de configuration, ce qui correspond à un mouvement élémentaire donné.

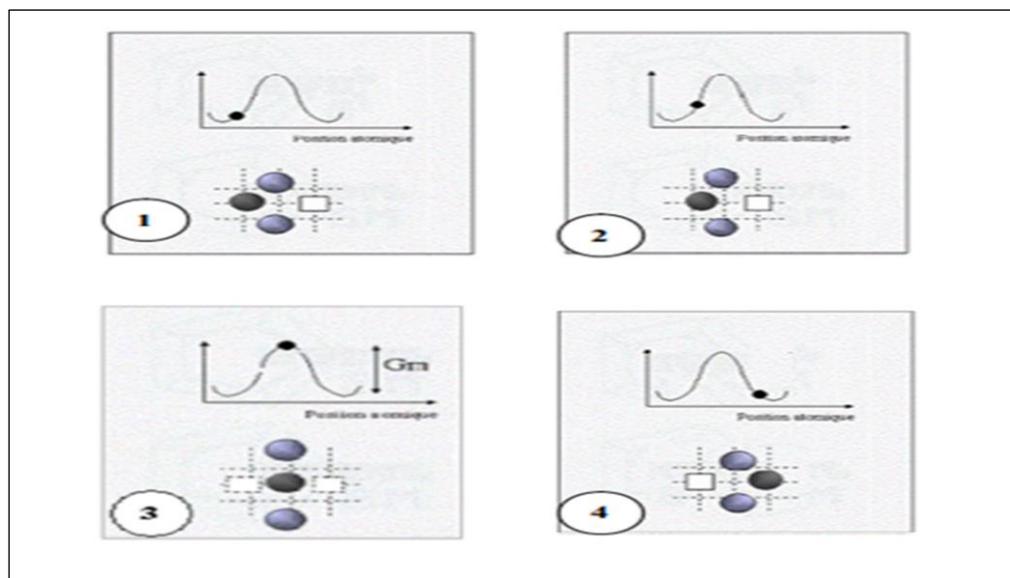
On passe donc d'une configuration C à une configuration C' par échange d'une lacune avec un de ses voisins, échange qui se limite en général aux atomes premiers voisins de la lacune [4], comme le montre la figure 2.2.

Dans ce cas, la probabilité de transition est donnée par les statistiques de Boltzmann. Selon la théorie des états de transition, le taux  $\Gamma$  pour qu'un processus se produise est simplement décrit par l'équation Arrhenius :

$$\Gamma = \nu \exp\left(-\frac{\Delta E}{K_B T}\right) \quad [S^{-1}]$$

Où  $\Delta E$  est la barrière d'énergie d'activation pour la diffusion,  $K_B$  est la constante de Boltzmann, T est la température et  $\exp\left(-\frac{\Delta E}{K_B T}\right)$  est la probabilité de transition donnée par les statistiques de Boltzmann pour les deux états de configurations C et C' de l'atome adsorbé.

L'atome qui diffuse suit un chemin réactionnel. Pour calculer la barrière de diffusion, les calculs de la DFT se font point par point sur ledit chemin réactionnel. L'énergie d'activation utilisée dans la simulation Monte Carlo cinétique n'est autre que la différence entre la valeur de départ et la valeur de l'état de transition (figure 2.3).



**Figure .2.3.** Evolution de l'énergie du cristal au cours de la diffusion d'un ad atome : (1) position initiale de l'ad atome d'Énergie de liaison avec la surface E1, (2) Vibration latérale élevée en vue d'une diffusion vers le site vacant du plus proche voisin, (3) état de transition de l'ad atome avec une Énergie d'activation  $\Delta E$ , (4) position finale de l'ad atome avec une énergie de liaison E2 plus élevée.[1]

### a) Considérations thermodynamiques

En analysant l'équation (2.1), on trouve deux cas particuliers pour la valeur de la température :

• **quand  $T \rightarrow 0$  on aura  $\Gamma = 0$  :**

Ceci s'interprète par le fait que pour des températures très basses, le système va geler et aucun processus ne se produira.

• **quand  $T \rightarrow \infty$  on aura  $\Gamma = v$  :**

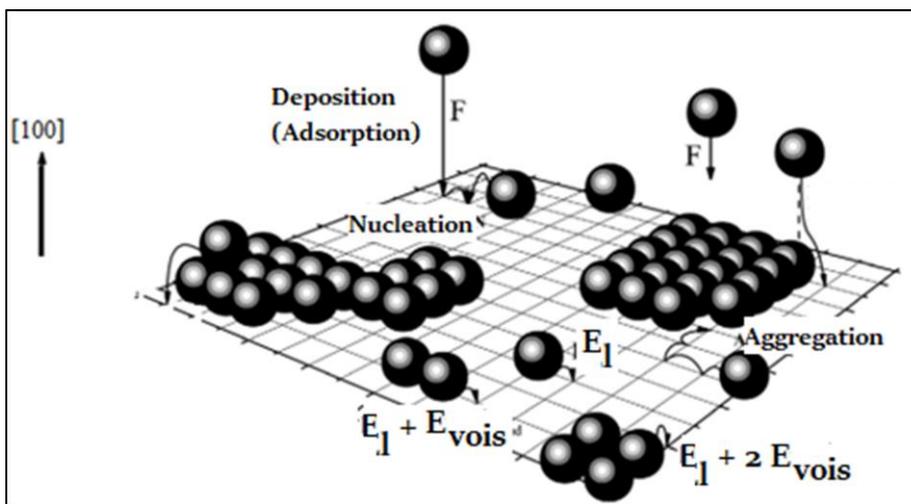
Cette situation correspond aux températures très élevées. Dans ce cas tous les processus se produiront avec la même fréquence dans toutes les directions, conduisant ainsi à un bruit thermique et par conséquent, à une certaine valeur critique de  $T$ , il y aura transition de phase à l'état liquide ou gazeux, rendant ces considérations incontrôlables.

### b) Les principaux événements considérés en fonction du voisinage dans la KMC

Considérons un ensemble d'événements possibles  $\{i\}$  caractérisés par leurs énergies d'activations respectives  $\{\Delta E_i\}$ .

Un atome déposé sur la surface (avec un flux  $F$ ) peut diffuser (en saut), se détacher ou s'attacher à un atome (énergie de liaison  $E$ ) ou un amas d'atomes et éventuellement s'évaporer.

La figure 2.4 donne une schématisation des événements dépendant des atomes plus proches voisins de l'atome en mouvement.



**Figure 2.4.** Représentation des processus de base d'une croissance cristalline en couches minces, dépendant des atomes plus proches voisins de l'atome en mouvement.

Les différents évènements, dépendant du voisinage, sont répertoriés par type d'atomes adsorbés pour le cas de diffusion [5] :

- Les atomes isolés en surface de barrière énergétique :

$$\Delta E = E_l = E_{\text{liaison}} (\text{Adatome-Surface})$$

- Les atomes qui ont **un voisin** dans le même plan de barrière de diffusion :

$$\Delta E = E_l + E_{\text{voisins}} (\text{Adatome-Adatome})$$

- les atomes qui ont **deux voisins** dans le même plan de barrière de diffusion

$$\Delta E = E_l + 2E_{\text{voisins}} (\text{Adatome-Adatome})$$

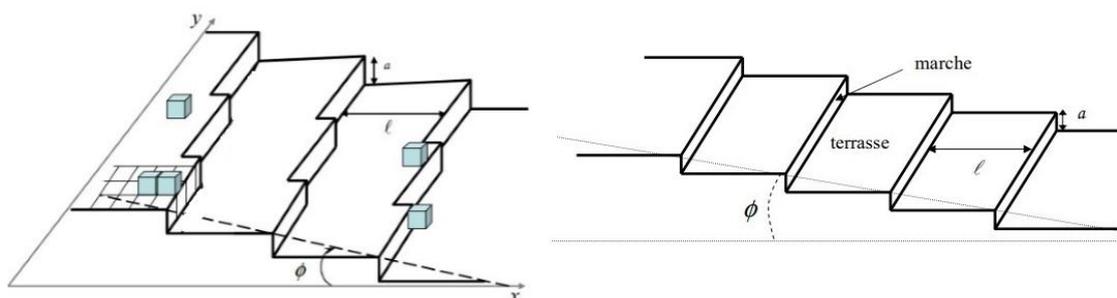
- Les atomes ayant 3 ou 4 voisins coplanaires sont supposés fixes.

- $\Delta E = E_l + n E_{\text{voisins}} (\text{Adatome-Adatome})$  avec  $n = 3$  ou  $4$ .

La représentation de la figure 2.4 montre les processus de base de la croissance cristalline sur un réseau carré, qui correspond au cas de l'homoépitaxie sur une surface plane orientée (100). Diverses barrières d'activation pour la diffusion sont indiquées, où  $E_l$  est la liaison de l'atome adsorbé avec les atomes de surface (1<sup>er</sup> plus proches voisins) et  $E_{\text{vois}}$  est sa liaison avec ses seconds plus proches voisins (les adatomes sur une terrasse). Les valeurs de ces énergies, utilisées dans la méthode de Monte Carlo cinétique, sont fournies par l'équipe de recherche spécialisée en calcul *ab-initio*, selon le principe du multi échelle.

## 2.4. Organigramme de la simulation par la méthode KMC

Pour démarrer une simulation Monte Carlo, il faut tout d'abord définir une configuration initiale de la surface de croissance, qui peut être par exemple : une surface plane parfaite, surface avec marches, ou une distribution aléatoire de marche, puis choisir un événement donné.



**Figure 2.5.** Quelques configurations de surfaces de croissances initiales utilisées dans la méthode de simulation KMC (a) surface vicinale « réelle », (b) surface « parfaite » ; ces configurations tiennent en compte les défauts de surface avant la croissance. [5]

La sélection de l'événement se fait suivant sa probabilité d'apparition par rapport aux autres événements. Chaque événement présente un temps d'exécution différent. Le temps que va prendre une réaction pour se produire est donné par la loi de poisson probabiliste [7] :

$$t_m = \frac{-\log(Z)}{\lambda_m}$$

Z : nombre aléatoire

La procédure de calcul de  $\lambda$  change selon l'événement d'adsorption ou un événement de surface.

⇒ Dans le cas de l'adsorption,  $\lambda$  est déterminée par **la cinétique dans la phase gazeuse** :

$$\lambda = \frac{3.5 \cdot 10^{23} \cdot P \cdot S}{\sqrt{M \cdot T}} \quad \left[ \frac{\text{atome}}{\text{s}} \right]$$

S est la surface d'un site, P est la pression en Torr, M est la masse molaire de l'atome du gaz et T est la température.

⇒ Pour **les événements de surface**, les probabilités de transition sont exprimées à partir de la loi d'Arrhenius suivante :

$$\lambda = \nu \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{K_B T}\right) \quad [s^{-1}]$$

Les atomes du gaz et leurs adsorptions obéissent à la cinétique de la phase gazeuse, alors que les événements qui se déroulent sur le substrat obéissent à la cinétique de la phase adsorbée.

La figure 2.6 représente un organigramme simplifié de la simulation par la méthode KMC. On peut voir que le choix d'un événement de diffusion à droite ou à gauche est fait par un tirage d'un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. Selon la valeur de ce nombre aléatoire, le programme choisit une des directions équiprobables.

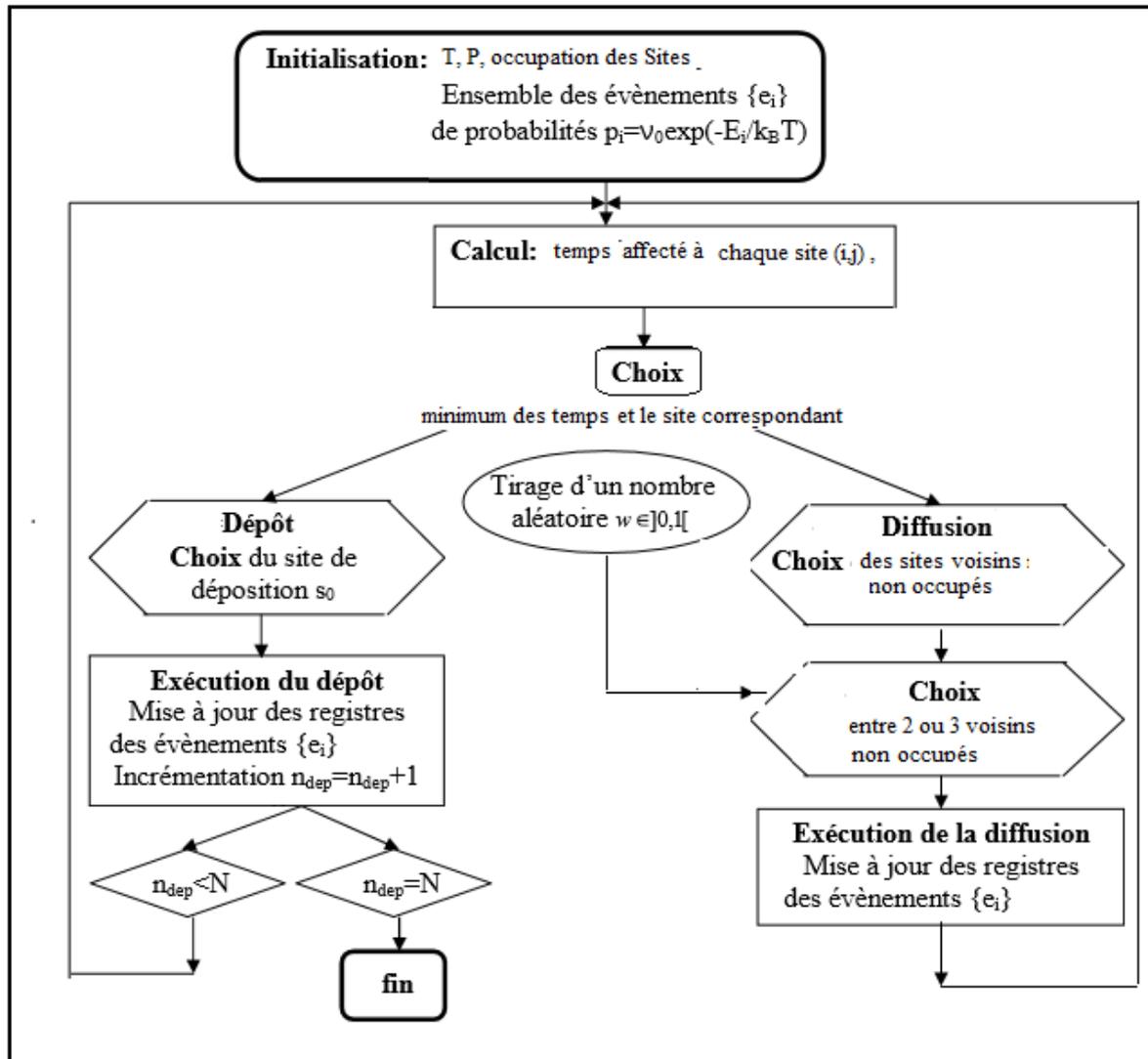
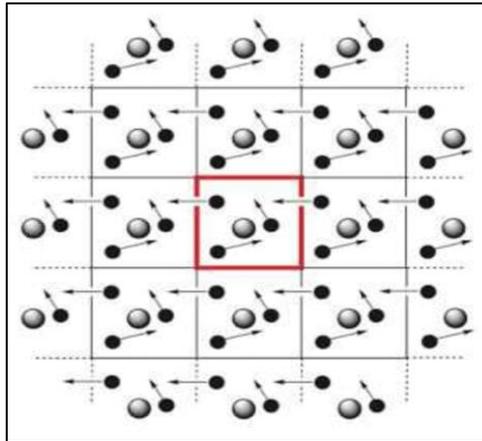


Figure 2.6. Organigramme général simplifié de la simulation par la méthode de Monte Carlo cinétique de la croissance cristalline. [5]

## 2.5. Conditions aux limites périodiques appliquées aux modèles numériques :

Puisque le système que l'on veut simuler est de taille finie, des conditions aux limites périodiques est nécessaire pour la continuité de la simulation. Ceci signifie qu'il est nécessaire de prendre une géométrie des boîtes de simulation compatible avec les conditions aux limites périodiques [6].



**Figure 2.7.** Schéma montrant l'application des conditions aux limites dans le cas de la simulation de la croissance cristalline. [6]

Le cas d'un réseau carré à deux dimensions de la figure 2.7, la condition de continuité est appliquée aux atomes situés sur les bords du réseau 2D. En effet, les atomes sortants à gauche du réseau carré se retrouvent entrants à droite du carré simulé. Ceci permet d'assurer la continuité du réseau dans une simulation numérique.

## 2.6. Les avantages et les inconvénients des techniques Monte-Carlo

Dans ce paragraphe nous commençons par la présentation de quelques avantages de la technique Monte Carlo et ensuite nous nous citons deux inconvénients trouvés dans la littérature.

### a) Les avantages :

Le principal avantage de ces méthodes est de couvrir des échelles de temps et de taille plus grandes que les méthodes quantiques et la méthode de la Dynamique Moléculaire, tout en étant de faibles consommatrices de temps de calculs. Les techniques Monte Carlo reflètent l'évolution exacte d'un système : à condition que la simulation soit réalisée de façon correcte et précise, le résultat final peut être comparé de façon directe à des expériences réelles et quelquefois peuvent s'avérer être non distinguables. Le caractère stochastique du Monte Carlo peut être discutable dans le sens où le nombre aléatoire nécessaire à la conduite d'une bonne simulation Monte Carlo est généré par un ordinateur, par conséquent de manière intrinsèquement déterministe ! Cependant, l'utilisation de ces nombres pseudo-aléatoires présente un grand avantage : ils permettent de pouvoir reproduire exactement une même

simulation à condition que les paramètres d'entrée restent inchangés d'une simulation à l'autre. Plus que tout autre argument, ces nombres aléatoires permettent de manière très précise de pouvoir sonder et étudier l'influence d'un seul paramètre sur un système. Précédemment, nous avons abordé avec les calculs *ab initio* le concept de mécanismes élémentaires. Pour qu'une simulation Monte Carlo cinétique soit la plus réaliste possible, il convient de connaître tous ces mécanismes élémentaires susceptibles de se produire dans un système donné. Les mécanismes élémentaires doivent par conséquent être connus et minutieusement caractérisés. [3]

#### **b) Les inconvénients :**

Le principal inconvénient de cette approche est qu'elle nécessite une connaissance exhaustive des détails microscopiques de la surface du substrat. Cependant ces données ne sont pas très accessibles pour la majorité des matériaux semi-conducteurs, comme par exemple la détermination de tous les événements de réaction possibles avant de commencer la simulation, et le classement de la liste des événements possibles qui permettront le déroulement de la simulation. [3]

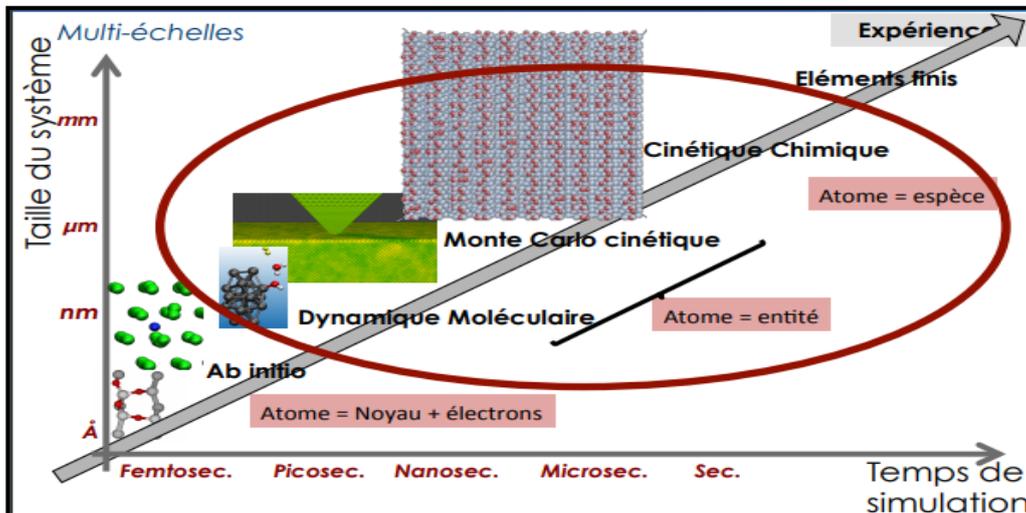
## **2.7. Conclusion**

Les méthodes Monte-Carlo cinétiques paraissent particulièrement pertinentes pour l'étude de la croissance des matériaux. Certes, la précision est moindre si l'on compare aux méthodes quantiques (*ab-initio*), mais cela peut être compensé par divers moyens. On peut par exemple alterner simulations Monte-Carlo cinétiques et calculs de dynamique moléculaire pour affiner le modèle simulé (voir chapitre 3).

## Comparaison des méthodes mésoscopiques KMC et DM, Application à la croissance cristalline des couches minces

### 3.1. Introduction

L'intérêt pour ces techniques d'utilisation de la dynamique moléculaire (DM) et des méthodes de Monte-Carlo cinétique (KMC) date des années cinquante [1], et ne cesse de croître dans la communauté des chercheurs en sciences des matériaux.



(a)



(b)

**Figure 3.1** (a) Positionnement des méthodes de simulation numérique en termes de données en nombre d'atomes simulés et le temps de calcul correspondant (b) Le fonctionnement de la méthode KMC en termes de données. [2]

Les raisons d'un tel engouement sont rattachées d'une part à l'augmentation de la puissance des moyens de calcul, et d'autre part aux avancées récentes en théorie de la matière condensée suivi les progrès spectaculaires dans les techniques de caractérisation à l'échelle atomique (par exemple, microscopie haute résolution AFM, STM, XPS, RHEED...) qui ont contribué à revisiter un grand nombre de concepts en sciences des matériaux. La figure 3.1 montre la comparaison des positions des méthodes KMC et DM dans l'échelle des données de simulations.

En effet le cas de Simulation par la méthode de Monte Carlo cinétique (KMC), on définit sa force par son pouvoir d'explorer des échelles de temps et d'espace importantes et inaccessibles par les autres méthodes de simulation numérique. Par contre, cette méthode n'est pas autosuffisante, et sa validité est directement conditionnée par le choix pertinent des phénomènes élémentaires à prendre en compte et la qualité des données les décrivant. Ces phénomènes élémentaires sont le plus souvent des processus activés dont on détermine l'énergie d'activation soit par la technique de la Dynamique Moléculaire (DM) soit par des calculs de structure électronique (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)), comme le montre la figure 3.1-b. Le choix entre la méthode de Monte-Carlo cinétique et la méthode de la Dynamique Moléculaire se fait en considérant l'efficacité relative de ces deux techniques en fonction du problème à traiter. Mais, pour l'obtention des propriétés statiques d'équilibre des systèmes, les deux méthodes sont équivalentes.

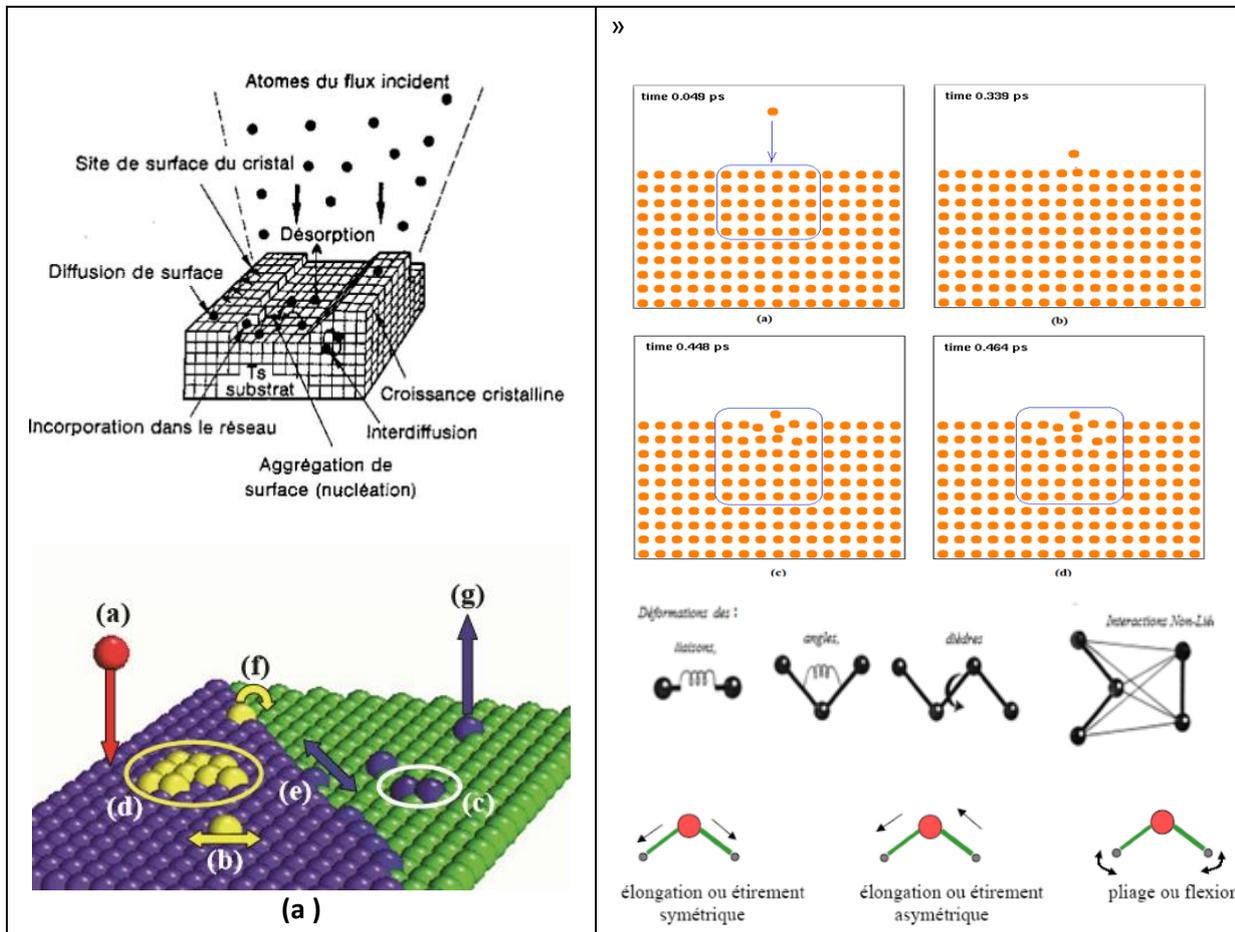
### **3.2. Comparaison des processus élémentaires de KMC avec DM dans la croissance cristalline**

On peut considérer la croissance comme l'ensemble des processus élémentaires atomiques qui se produisent sur la surface. Ces processus atomiques sont thermiquement activés. Les processus élémentaires typiques (ou mécanismes) intervenant pendant la croissance des couches minces sont montrés sur la figure 3.2-(a-b). [3]

#### **Les mécanismes retenus par la méthode KMC sont (selon la figure 3.2-a)**

- (a) Les atomes sont déposés sur un substrat à partir d'un flux de dépôt F.
- (b) Les atomes deviennent des adatoms et ils peuvent diffuser avec une constante de diffusion D.
- (c) Les adatoms peuvent en rencontrer d'autres pour former un dimère (début de la nucléation).
- (d) Ou les adatoms peuvent s'attacher à un cluster (îlot, agrégat) existant.

- (e) Un adatome lié au bord d'un cluster peut diffuser le long du bord du cluster.
- (f) Un adatome au bord d'une marche peut tomber sur la terrasse inférieure (diffusion descendante).
- (g) Certains adatoms peuvent s'évaporer de la surface. [3]



**Figur 3.2** Les processus élémentaires typiques intervenant lors de la croissance cristalline (phénomènes hors d'équilibre), à l'échelle atomique, des couches minces obtenues par épitaxie par jets moléculaires (MBE). (a) simulation KMC (b) simulation DM. [3]

### ✚ Les mécanismes retenus par la méthode DM sont (selon la figure 3.2-b)

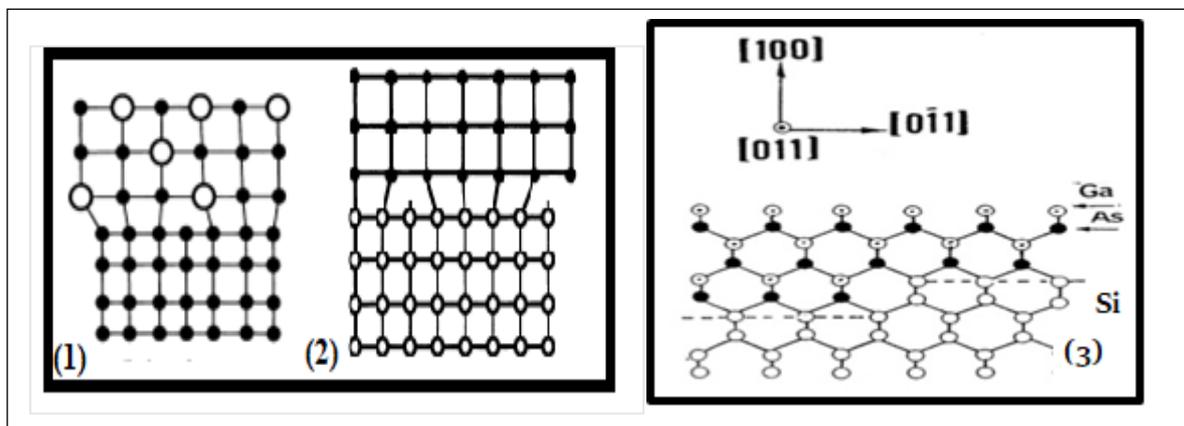
Les termes de liaison et d'angle sont modélisés comme des oscillateurs harmoniques dans les champs de force. Les mécanismes sont des mouvements d'Elongation, de Contraction, de cisaillement et de Torsion. Un couplage de déformations entre les angles et les longueurs de liaison est aussi un mécanisme de la dynamique moléculaire. L'énergie associée à ces déformations est directement dépendante de la longueur des liaisons et de la masse des atomes qu'elles impliquent.

L'exemple de simulation de la dynamique moléculaire dans un système simple est représenté sur la figure 3.2-b. Chaque cercle représente la position d'un atome. L'énergie cinétique de l'atome approchant la surface est redistribuée entre les autres atomes formant les couches minces, donc au lieu de rebondir, elle reste attachée (en vibration) à la surface en raison des forces d'attraction entre les atomes.

### 3.3. Comparaison des applications de KMC et DM dans divers modes de croissance

Pour la plupart des croissances des hétéro structures, le matériau désaccordé en croissance adopte au départ le paramètre de maille dans le plan du substrat, et subit une déformation élastique jusqu'à une épaisseur dite « critique ». Au-delà de cette épaisseur, un mécanisme de relaxation ou de dislocation aura lieu selon le désaccord de maille entre le matériau en croissance et son substrat. En effet, les désaccords de maille entre les différents éléments de la famille III-V et le Si sont de l'ordre de 4% à 8%. L'épitaxie directe des III-V sur Si conduit à la formation de dislocations de forte densité dans la couche épitaxiée [3]. Ceci conduit à étudier ce système, par simulation en appliquant :

- ✚ La méthode de Monte Carlo pour gérer l'aspect aléatoire et cinétique des événements ayant lieu sur la surface lors de la croissance.
- ✚ Le modèle V.F.F. (Valence Force Field), réduit parfois à la flexion, pour l'évaluation de l'énergie de contrainte des atomes du substrat et de la couche épitaxiée et gérer l'effet d'élasticité et la formation de défauts lors de la croissance des hétérostructures (Figure 3.3).

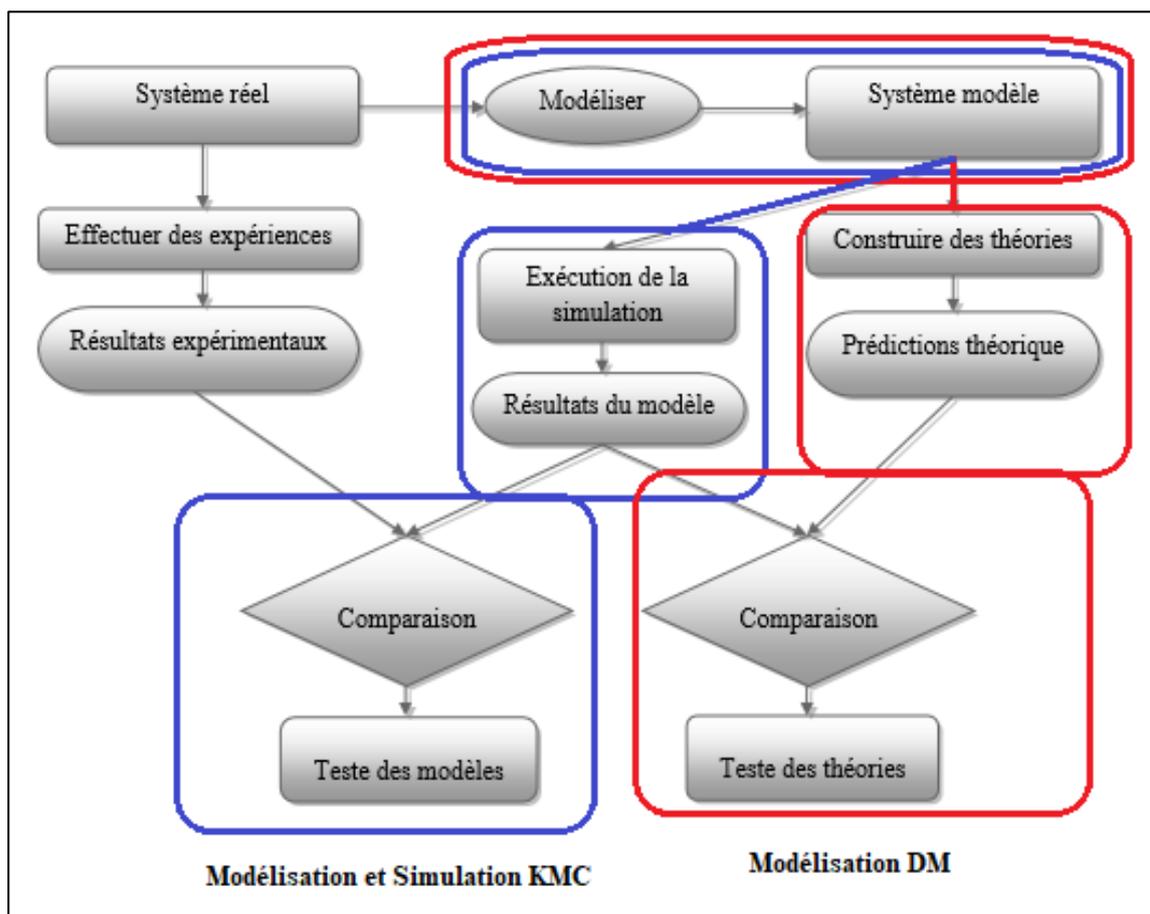


**Figure 3.3** Schéma en coupe transversale de l'arrangement atomique dans divers modes de croissance (1) et (2) Evolution des couches minces de la croissance en accord de maille sur le réseau du substrat par application de la méthode DM ; (3) Evolution des couches minces d'un réseau par la méthode KMC.

Par exemple dans la figure 3.3, l'étude de la croissance, l'influence de l'orientation du substrat et la configuration des liaisons à l'interface...etc. sont étudiée par la méthode DM, dans le cas d'une croissance de GaAs sur Si dans la figure 3.3.3, sera étudiée par la méthode KMC, quant à la densité moyenne de dislocations émergentes dans la couche GaAs, qui dégrade très fortement ses propriétés optique et électronique, peut être étudié par la méthode DM.

### 3.4. Corrélation entre la Méthode KMC et l'expérimental, DM et la théorie

Les méthodes de modélisation et simulation numérique à l'échelle atomique complètent les approches expérimentales et théoriques traditionnelles. Elles donnent leur meilleure contribution dans les situations où la différence entre les mesures expérimentales et l'explication théorique est grande (comme le montre le diagramme ci-dessous).



**Figure 3.4** Diagramme de comparaison entre analyse D'un système réel et d'un système modélisé.

### 3.4.1. Cas de Corrélation entre Dynamique Moléculaire et la théorie

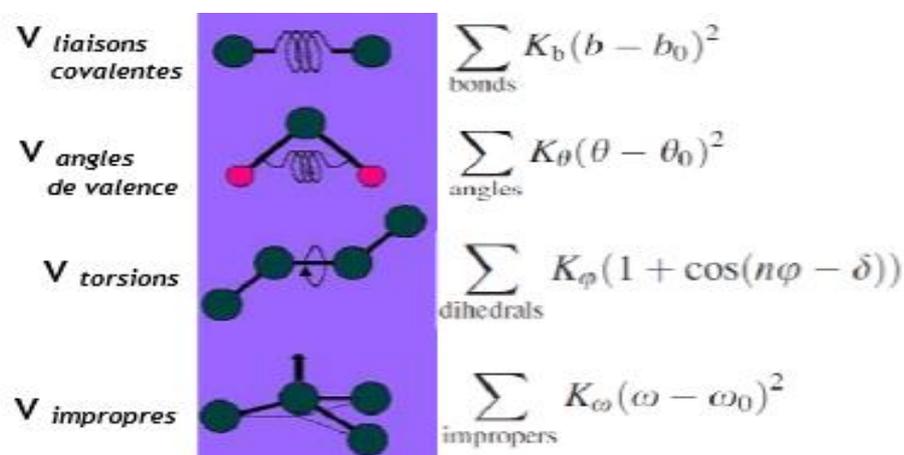
La dynamique moléculaire utilise une représentation empirique de l'énergie potentielle dont l'expression la plus simple est celle définie par l'équation (1) suivante : [5]

$$u = \sum_{\text{liaisons}} k_b (b - b_0)^2 + \sum_{\text{angles}} (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{dièdres}} \sum_n v_n (1 + \cos(n\varphi - \gamma)) + \sum_{i < j} \left[ \frac{q_i q_j}{R_{ij}} - 2\epsilon_{ij} \left( \frac{R^*_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 + \epsilon_{IJ} \left( \frac{R^*_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} \right]$$

Il est nécessaire pour limiter le temps de calcul, de réduire cette sommation aux

#### a) Interactions intramoléculaires – "liées"

Les déformations des liaisons et des angles dans ce cas sont représentées par un oscillateur harmonique avec une sommation sur toutes les liaisons covalentes ou sur tous les angles entre atomes liés par liaisons "covalentes"[5]

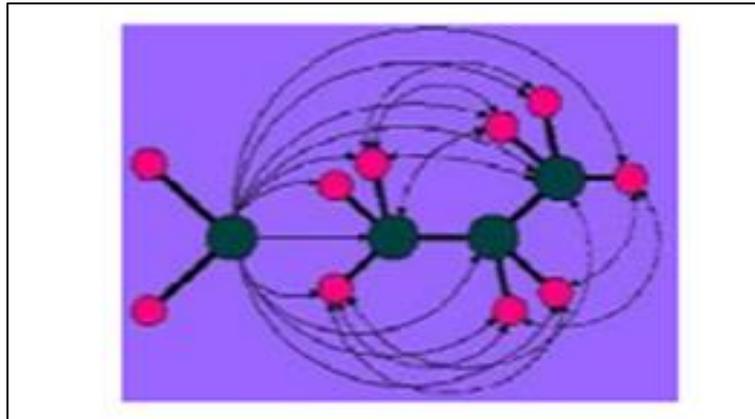


*Schéma et forme fonctionnelle des termes liés V liés d'un champ de forces classique.*

**Figure 3.5** Configuration des déformations de molécules selon les potentiels des interactions intermoléculaires liées, figurant dans l'expression du champ de forces utilisé dans la modélisation et simulation numérique en « Dynamique Moléculaire (DM) ». [5]

### b) Interactions intramoléculaires – "non liées"

Toutes ces interactions non liées concernent les atomes qui appartiennent à des molécules différentes ou qui sont liés par plus de trois liaisons covalentes, sont décrites par deux termes : un terme de LENNARD-JONES, aussi appelé terme de VAN DER WAALS et un terme électrostatique. [5]



**Figure 3.6** Configuration des déformations de molécules selon les potentiels des interactions intermoléculaires non-liées, figurant dans l'expression du champ de force utilisé dans la modélisation et simulation numérique en « Dynamique Moléculaire (DM) ». [5]

$$\sum_{\substack{\text{non-bonded} \\ \text{pairs}}} \left\{ \varepsilon_{ij}^{\min} \left[ \left( \frac{R_{ij}^{\min}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_{ij}^{\min}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi \varepsilon_0 r_{ij}} \right\}$$

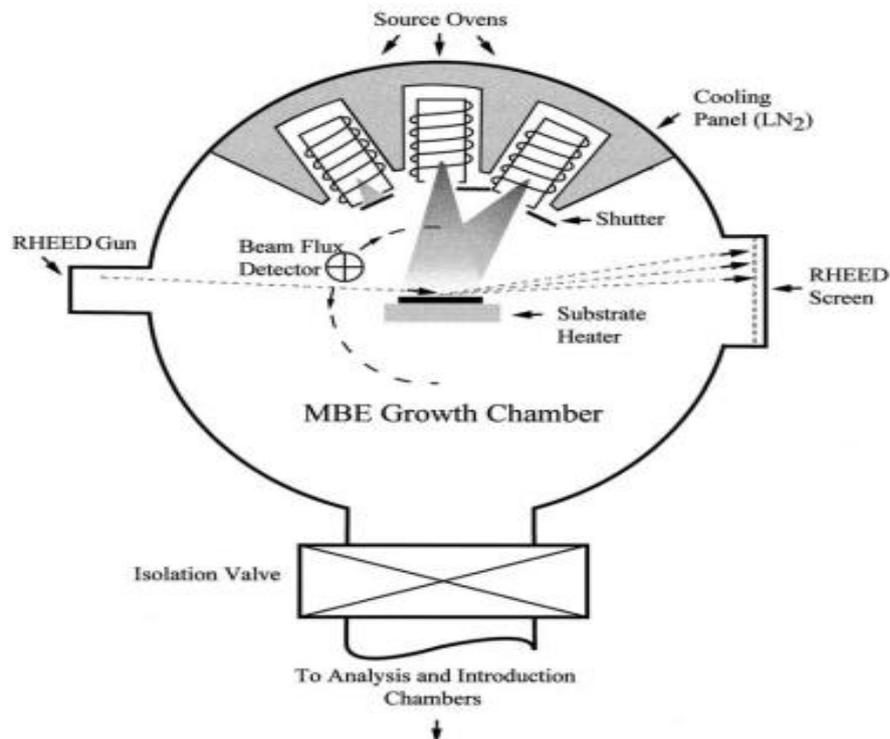
$$V_{\text{non liées}} = V_{\text{électrostatique}} + V_{\text{van der waals}}$$

Les termes non-liés sont plus coûteux en temps de calcul car ils doivent prendre en compte bien plus d'interactions par atome.

Un des choix les plus courants est de limiter les interactions aux énergies de déformation des angles et des liaisons. Le terme de van der Waals calculé à l'aide d'un potentiel de Lennard-Jones, et le terme électrostatique par la loi de Coulomb, sont deux termes qui puissent être atténués ou augmentés par un facteur constant afin de tenir compte de la polarisabilité électronique, et produire ainsi un meilleur accord avec la théorie ou l'expérimental.

### 3.4.2. Cas de Corrélation entre Monte Carlo Cinétique et l'expérimental

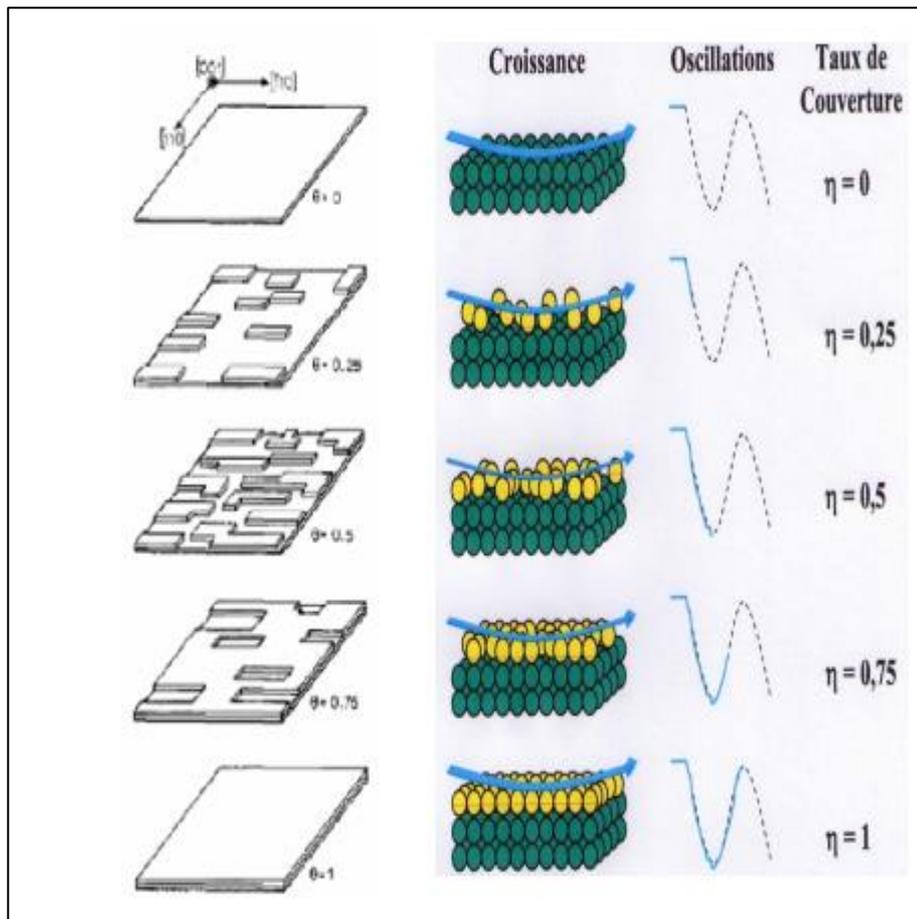
Pour analyser la structure de la surface d'un semi-conducteur ou d'un matériau solide en général, différentes techniques de diffraction d'électrons sont utilisées : LEED (Low Energy Diffraction), MEED (Middle Energie Electron Diffraction) ou RHEED, cette dernière est la méthode la plus utilisée pour le suivi de la croissance en temps réel, comme la montre le schéma du bâti d'épitaxie.



**Figure 3.7** Schéma du Bati d'épitaxie avec les outils de caractérisation RHEED.

Le faisceau d'électrons de haute énergie (5 à 50 keV) arrive à la surface du substrat sous une incidence rasante (là  $2^\circ$ ). Les électrons sont réfléchis par interaction élastique avec la matière, et donnent sur l'écran fluorescent la tache spéculaire et le diagramme de diffraction. Ce diagramme caractérise l'arrangement des atomes sur la surface de l'échantillon. Son analyse peut se faire au cours de la croissance et on a ainsi une information directe sur la qualité cristalline de la couche épitaxie. La pénétration du faisceau incident étant inférieure à  $10 \text{ \AA}$ , le diagramme ainsi obtenu décrit l'aspect de la surface et est sensible à la monocouche (de l'ordre de  $1,5 \text{ \AA}$  pour les composés (III-V)).

Joyce et Van Hove [4] ont interprété les oscillations RHEED comme caractéristique d'un mode de croissance bidimensionnel avec un certain taux de germination que Neave et al. illustrent par la figure 3.8. Ils suggèrent que l'intensité de la tache spéculaire dépend de la réflectivité de la surface au cours de la formation d'une couche complète. A la suite de l'arrêt de la croissance, la surface redevient lisse par migration d'atomes et acquiert une réflectivité maximale.



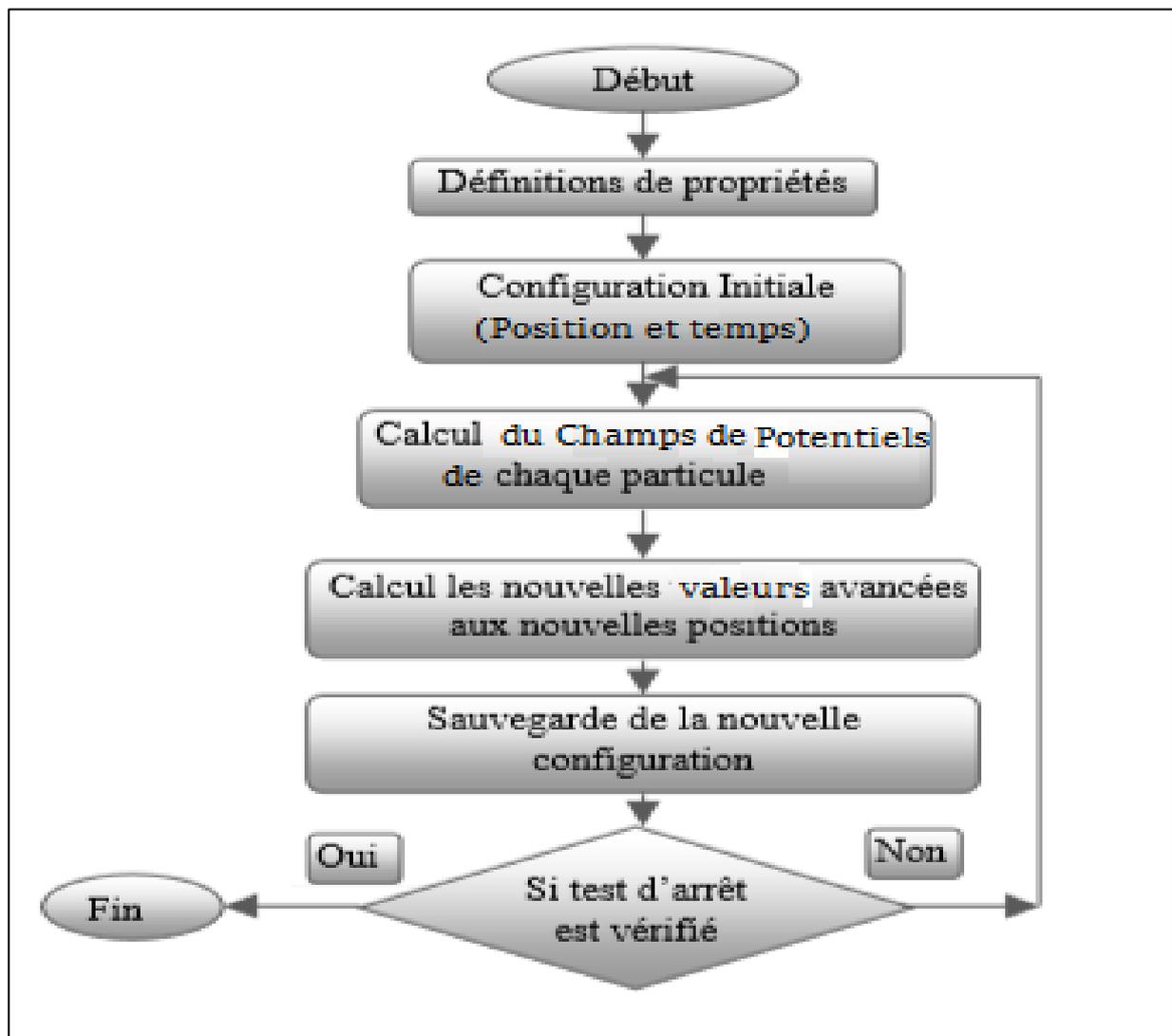
**Figure 3.8** Schéma de comparaison de l'évolution de la morphologie de surface avec l'interprétation des oscillations RHEED par la variation de réflectivité de la surface, au cours de la croissance. [4]

La croissance d'une monocouche diminue la réflectivité par formation d'îlots bidimensionnels en surface et l'intensité de la tache spéculaire passe par un minimum lorsqu'environ une demi-couche est formée. La monocouche achevée, la réflectivité devient à nouveau maximale. La durée qui sépare deux maxima successifs correspond à la croissance d'une monocouche, et permet de mesurer la vitesse de croissance.

### 3.5. Algorithme de simulation des deux méthodes KMC et DM

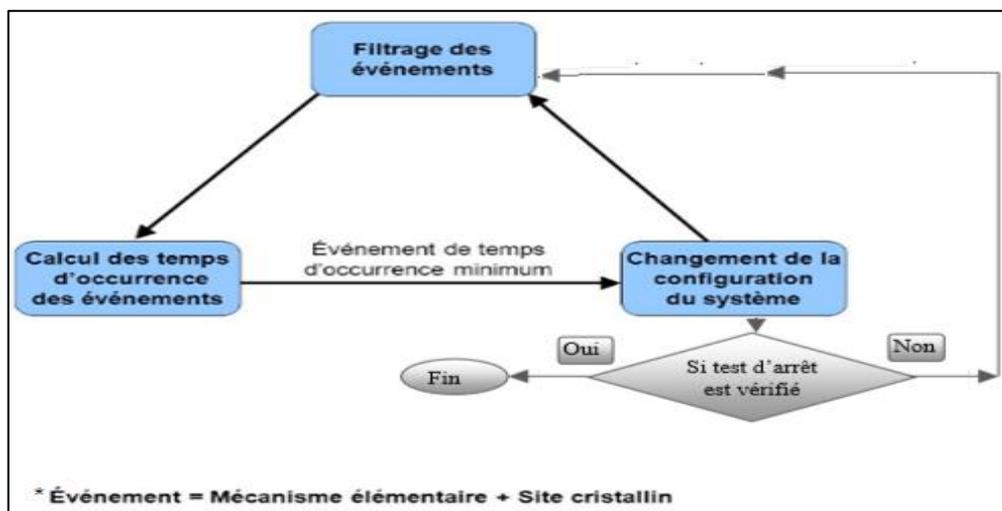
Comme le montre la figure 3.9, la complexité de la question apparaît immédiatement dans la mise en œuvre de son algorithme pour évaluer les contributions de chaque atome dans l'évolution homoépitaxial ou hétéroépitaxial de la croissance cristalline des couches minces.

#### a) Cas de la Dynamique moléculaire



**Figure 3.9** Procédure de déroulement de la simulation par la dynamique moléculaire.

### b) Cas de la cinétique de Monte Carlo Cinétique



**Figure 3.10** Procédure de déroulement de la simulation par Monte Carlo Cinétique (Du point de vue KMC, « évènement=mécanisme élémentaire lié au site cristallin »).

En comparant les deux algorithmes des figures 3.9 et 3.10, on remarque l'avantage d'une technique KMC et sa souplesse mathématique ainsi que son faible coût de calcul par rapport à la méthode de la dynamique moléculaire qui a besoin d'un formalisme mathématique plus rigoureux (les calculs effectués par DM contiennent une forte approximation de certaines propriétés) pour chaque atome ou molécule en mouvement.

### 3.6. Conclusion

Les avantages de la dynamique moléculaire au cours de ces dernières décennies ont trouvé de grandes applications dans l'étude des protéines, de lipides, polymères et de biomolécules. La dynamique moléculaire alliée à Monte Carlo cinétique et au calcul quantique (DFT) est un outil qui a prouvé son utilité dans la science des matériaux. Actuellement l'enchaînement des méthodes sus citées joue un rôle de plus en plus important dans une variété de disciplines spécialisées, allant de la chimie théorique à la physique des surfaces, offrant la possibilité, avec les puissances de calcul actuelles, de simuler des expériences avec un haut niveau de complexité et de réalisme.

## Conclusion Générale

Notre étude était consacrée à montrer la différence entre deux méthodes de simulation numérique : « la dynamique moléculaire (DM) » et « Monte Carlo Cinétique (KMC) ». Cette étude nous a permis de voir comment ces méthodes peuvent être utilisées pour devenir des guides de conception de nouveaux matériaux. En effet, la dynamique moléculaire est une technique de simulation numérique permettant de modéliser l'évolution d'un système de particules (atomes ou molécules) au cours du temps. Elle est particulièrement utilisée en sciences des matériaux via les potentiels empiriques qui permettent de décrire les interactions entre atomes de façon plus simple qu'avec les méthodes *ab initio* (DFT). En DM les électrons ne sont pas explicitement traités, mais les liaisons chimiques sont décrites par une fonction d'énergie potentielle entre atomes. L'évolution de systèmes, constitués de plusieurs dizaines de milliers d'atomes, par la simulation DM, est aisément reproduite pour des durées physiques de l'ordre de la nano seconde. La qualité des données empiriques conditionne la pertinence de la simulation DM dont la difficulté est accrue par le grand nombre de paramètres qui doivent être introduits.

La deuxième méthode (Monte-Carlo cinétique (KMC)) est basée sur un traitement probabiliste des évènements atomiques (adsorption, diffusion, évaporation, ...) retenus comme étant significatifs pour l'évolution macroscopique d'une propriété étudiée. Cette méthode permet d'aborder l'évolution d'un système de plusieurs millions d'atomes sur des durées relativement longues, de l'ordre d'une dizaine heures.

D'un point de vue algorithmique, il est important de noter l'efficacité d'une simulation Monte-Carlo pour une étude à l'échelle méso scopique. Ceci donne un avantage indéniable aux techniques Monte-Carlo face aux méthodes de dynamique moléculaire.

Enfin, il est important de signaler que l'émergence d'outils d'informatique (à partir de 1975) a popularisé ces techniques de simulation numériques DM et KMC (à l'échelle méso scopique) que l'on utilise quand on ne connaît pas de solution analytique régissant certains phénomènes. Il est donc possible de faire une analyse et localiser l'information au sein d'un système donnée par simulation numérique assistée par ordinateur.

## Références chapitre I

- [1] TANGUY. D et GOURIET .K, « Dynamique moléculaire contrainte et calculs de k critiques : simulation multi-échelle de la rupture », 19ème congrès français de mécanique, Marseille, 24-28 Août 2009.
- [2] BENDIAB .WT, « Dynamique moléculaire classique et Ab\_initions des processus associatifs de peptide en solution et systèmes moléculaire...», thèse de doctorat, Oran1, 2017.
- [3] SL. MAYO and All; « A Generic force field for molecular simulations », J. Phys. Chem. 1990, 94, 26, 8897–8909
- [4] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Champ\\_de\\_force\\_\(chimie\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Champ_de_force_(chimie))
- [5] BOUZID L. « Modélisation moléculaire des copolymères PMMA-PS », mémoire de master Université d’Oran (USTO), 2012
- [5] THERESE .M, « Simulations de dynamique moléculaire en biochimie », thèse de doctorat, 2003
- [6] DJAFARI ROUHANI .M, SAHLAOUI.M, GUÉ .A .M And ESTÈVE .D, « atomic-Scale simulation of lattice-mismatched heterostructures: case of CdTe/GaAs » , materials science and engineering, B20 (1993) 88-90.
- [7] ANTOSHCHENKOVA E. « Simulation à l'échelle atomique de la croissance de couches d'oxydes de métaux à la surface d'un substrat monocristallin » thèse Doctorat 2010
- [8] KHACHAB.H, “Modélisation de La croissance épitaxiale par Jets moléculaires (MBE) avec La méthode de Monte Carlo cinétique (KMC)”, thèse de doctorat, Tlemcen ,2010.
- [9] PANNETIER J, “Ordre désordre et théorie des réseaux ioniques”, Bulletin de Minéralogie, volume 103, 3-4, 1980

## Références chapitre II

- [1] ONGUENG. YAB, “Simulation atomistique Monte Carlo cinétique des processus de croissance de couches passives sur alliages métalliques. cas des alliages fer –chrome ”, thèse de doctorat, 2008
- [2] BENMICHIA R. et FEDALA F. « “la méthode Monte Carlo et ses applications”, Chapitre d’un mémoire de Master en Mathématiques, M’Sila, 2016
- [3] HERAIZ .A, “ Simulation Monte Carlo cinétique de la croissance en monocouche atomique de l’oxyde TiO<sub>2</sub> par le modèle SOS”, mémoire de master, M’sila, 2013.
- [4] KHACHAB .H, “Modélisation de la croissance epitaxiale par jets moléculaires (MBE) avec la méthode de Monte Carlo cinétique (KMC)”, thèse de doctorat, Tlemcen ,2010.
- [5] HAMOUDA ABH., “ Morphologie et stabilité des surfaces cristallines nanostructures, dynamique des instabilités nanostructures, dynamique des instabilités instabilités: théorie et modélisation”, thèse de doctorat, 2007.
- [6] BENDIAB WT, « Dynamique moléculaire classique et ab\_initions des processus associatifs de peptide en solution et systèmes moléculaire ... », thèse de doctorat, Oran 1, 2017.

[7] AMRANI .A • DJAFARI ROUHANI .M, « A Monte Carlo investigation of Gallium and Arsenic migration on GaAs(100) surface », Appl Nanosci (2011) 1:59–65.

## *Références chapitre III*

[1] TAAMALLI .S, “Simulation des propriétés des matériaux aux limites”, thèse de doctorat, université de Monastir (Tunisie), 2017.

[2] MAZALEYRAT G., “Modélisation multi échelles de la croissance des oxydes à fortes permittivités: simulation Monte-Carlo cinétique. ”, thèse de doctorat, 2006

[3] ANTOSHCHENKOVA. E, “ Simulation à l'échelle atomique de la croissance de couches d'oxydes de métaux à la surface d'un substrat monocristallin”, thèse de Doctorat, 2010.

[4] KHACHAB .H, “Modélisation de la croissance épitaxie par jets moléculaires (MBE) avec la méthode de Monte Carlo cinétique (KMC)”, thèse de doctorat, Tlemcen ,2010.

[5] BENDIAB .WT, « Dynamique moléculaire classique et ab\_initiations des processus associatifs de peptide en solution et systèmes moléculaire...», thèse de doctorat, Oran1, 2017

[6] AMRANI .A, DJAFARI ROUHANI .M, « A Monte Carlo investigation of Gallium and Arsenic migration on GaAs (100) surface », Appl Nanosci (2011) 1:59–65