

Simulation de croissance épitaxiale de *perovskite* par une méthode *Monte-Carlo cinétique*

Équipe 10

Anthony Martin (1896355), Laurianne Borsoni (1939072) et Dominik Proulx (1923164)

Sommaire—Le rapport suivant présente la simulation d'une croissance épitaxiale par jet moléculaire d'une pérovskite de grande pureté. Une telle simulation est particulièrement utile pour étudier la croissance des couches minces notamment pour des cellules photo voltaïques dans lesquelles les pérovskites sont bien souvent utilisées. Pour réaliser la simulation, la méthode Monte-Carlo cinétique (MCC) est utilisée. Cette méthode présente de nombreux avantages comme un temps de simulation relativement raisonnable comparé à la méthode de la dynamique moléculaire (DM) ou encore une simplicité dans les modèles utilisés comparés à la technique d'activation et de relaxation (ART). La simulation a permis d'obtenir des courbes des taux de croissance ainsi que de la rugosité du cristal obtenu en fonction des paramètres comme la température et le potentiel chimique du substrat. Également, les courbes effectuées sur l'énergie potentielle du cristal en fonction de la taille du substrat ont mis en évidence une erreur d'implémentation dans la simulation.

I. FORMULATION DU PROBLÈME

A. Introduction et mise en contexte

L'étude de la croissance épitaxiale notamment par la simulation permet de prévoir des attributs spécifiques de la croissance des couches minces lorsqu'on atteint un équilibre thermodynamique. Cela permet de prédire la rugosité de la surface du cristal ou encore le taux de croissance en fonction de certains paramètres comme le potentiel chimique de l'espèce utilisée ou encore des paramètres expérimentaux comme la température [17]. La croissance épitaxiale est encore un sujet d'étude très populaire étant donné qu'elle fait intervenir de nombreux phénomènes physiques complexes qui ne sont pas totalement compris[11]. Par conséquent une telle simulation est compliquée à mettre en oeuvre sans utiliser des approximations préalables qui, dans bien des cas, nous éloignent fortement de la réalité, mais permettent tout de même de prévoir une tendance.

C'est cette tendance qui sera utile pour les parties expérimentales en utilisant les paramètres optimaux déjà établis par la simulation et ainsi limiter les tests expérimentaux qui peuvent être très coûteux en termes de matériel, d'argent et de temps.

En effet, dans le cadre d'une croissance épitaxiale on va chercher à limiter la rugosité afin de créer des interfaces les plus lisses possible. Un autre paramètre important qui peut être utile de prévoir lorsque l'on désire faire de la croissance épitaxiale est le taux de croissance du cristal. Des paramètres adéquats favoriseront ce taux et rendront par conséquent cette croissance envisageable. Plus précisément, la croissance épitaxiale des pérovskites est notamment utilisée pour la fabrication de cellule photovoltaïque à jonctions multiples à base de semi-conducteur. Contrôler la rugosité finale est alors essentielle car elle permet de limiter la densité des défauts des semi-conducteurs et ainsi créer des jonctions les plus parfaites possible [4].

Dans le cadre de ce projet, nous nous intéresserons à la simulation de la croissance épitaxiale d'une pérovskite (ABO_3) par jet moléculaire. L'objectif du projet présenté est de pouvoir fournir des courbes du taux de croissance ainsi que de la rugosité en fonction du potentiel chimique de l'espèce chimique et de la température. Par conséquent ce projet a pour but de déterminer les paramètres optimaux pour une croissance épitaxiale d'une pérovskite.

B. Phénomènes liés à l'épitaxie

L'épitaxie peut être décrite par trois phénomènes principaux : un phénomène d'adsorption qui est à l'origine de la croissance en elle même, un phénomène de désorption qui vient ralentir la croissance et finalement un phénomène de diffusion qui permet aux atomes de sauter d'un site à l'autre ou d'échanger de position avec un autre atome.

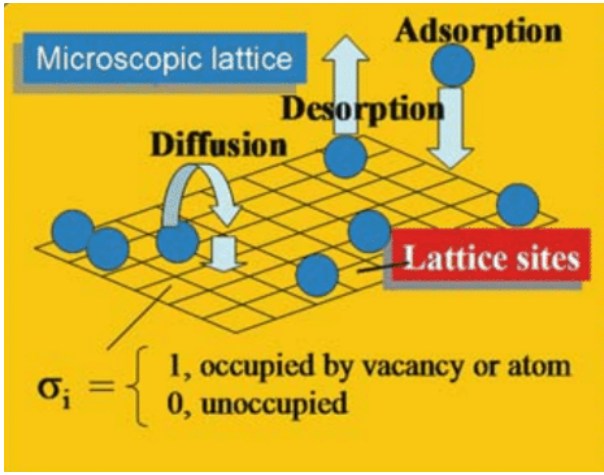


Fig. 1. Description des phénomènes physiques sous-jacents à la croissance épitaxiale [7]

1) *Phénomène d'adsorption*: L'adsorption est un phénomène de surface selon lequel les particules vont se fixer à la surface solide d'un substrat. Dans le cadre d'une croissance épitaxiale, on s'intéresse au taux de croissance engendré par cette adsorption. Ce taux, qu'on appellera taux d'adsorption (ω_a) est donné par le produit de la probabilité d'adsorption d'un atome sur un site et d'un préfacteur cinétique κ [3].

$$\omega_a = \kappa \exp\left(\frac{-\Delta G}{k_b T}\right) \quad (1)$$

Avec ΔG la différence d'énergie libre de Gibbs entre les particules provenant du jet moléculaire et celles présentes sur le substrat, k_b la constante de Boltzmann et T la température du substrat.

Le problème réside alors dans le calcul de la différence d'énergie libre de Gibbs. Ce facteur dépend de la différence de potentiel chimique ($\Delta\mu$) des deux phases ainsi que de certaines caractéristiques géométriques du cristal comme sa tension de surface. Par commodité et, car les termes géométriques restent négligeables face à la différence de potentiel chimique il est possible d'approximer le taux d'adsorption tel que [16],

$$\omega_a = \kappa \exp\left(\frac{\Delta\mu}{k_b T}\right) \quad (2)$$

Si on observe la variation de potentiel chimique aux limites, c'est-à-dire lorsque $\Delta\mu \rightarrow \infty$, on obtient une pure croissance, et lorsque $\Delta\mu \rightarrow 0$, l'équilibre est atteint et il n'y a plus de croissance [11].

2) *Phénomène de diffusion*: On peut retrouver de la diffusion sur la surface en processus de croissance. En effet, les atomes vont migrer sur la surface avant l'évaporation ou avant liaison. Lors du processus de croissance, la topographie de la surface contient des reliefs dus à certaines couches qui n'auront pas été entièrement comblées. Certains atomes adsorbés sur la surface pourraient se déplacer vers des couches inférieures, puisqu'ils sont faiblement attachés, s'ils dépassent une barrière d'énergie appelée d'Ehrlich-Schwoebel (ES) [11]. Ce qui modifierait la configuration et l'énergie totale du système. La diffusion concernant la migration, sans considérer les longs sauts, est exprimée sous la forme dynamique d'Arrhenius,

$$D = D_0 e^{\frac{-E_d}{k_b T}} \quad (3)$$

Avec E_d est une barrière de potentiel qui peut grandement varier et D_0 le facteur de diffusion pour les sauts. Ce facteur est donné par,

$$D_0 = \frac{1}{4} \nu l^2 \quad (4)$$

où ν est la fréquence d'oscillation dans le puits de potentiel à un site atomique et l est la longueur dans laquelle il y a diffusion [11]. Ce flux moléculaire dépend de la température et de la barrière de potentiel. Une température trop faible ne donnera pas une énergie suffisante aux atomes pour se déplacer.

3) *Phénomène de désorption*: L'évaporation ou la désorption correspond au détachement des particules liées à la surface cristalline. Pour les pérovskites ABO_3 ayant une structure cubique, les liens ioniques sont considérés dû à la différence d'électronégativité entre ses constituants A, B et O [16]. La force des liens qui retient ces adatoms sur la surface est donc représentée par des interactions coulombiennes. La probabilité de désorption d'un ion dépend de l'énergie thermique du système. Lorsque la température augmente, les liens dans le cristal sont affaiblis, ce qui accentue la vitesse de désorption. Ainsi, le taux de croissance va dépendre de la vitesse d'évaporation du cristal qui est [17] :

$$\omega_e = e^{\frac{-\Delta E}{k_b T}} \quad (5)$$

où A est un facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation est l'énergie requise pour dissocier l'ion de la surface.

Le modèle énergétique utilisé pour décrire les interactions coulombiennes des pérovskites ABO_3 est le

modèle électrostatique proposé par Bellaïche et Vanderbilt [5]. Elle est décrite par l'équation suivante : [17] :

$$E = \sum_{l\tau, l'\tau'} \frac{Q_{l\tau} Q_{l'\tau'}}{\epsilon |\vec{R}_{l\tau} - \vec{R}_{l'\tau'}|} \quad (6)$$

Où $\vec{R}_{l\tau}$ est la position de l'ion au site τ ($\tau = (A, B, O_1, O_2, O_3)$) de la cellule l et ϵ est la constante diélectrique. Cette équation est simplifiée pour obtenir une énergie moyennée qui ne dépend que des sites B, en considérant que les sites A et O possèdent des charges fixes. Avec $\vec{R}_{lB} = a\vec{l}$ où a est le paramètre de maille et $q_l = Q_{lB} - 4e$, on obtient une nouvelle équation d'énergie simplifiée : [17] :

$$E_B = \frac{1}{\epsilon a} \sum_{l, l'} \frac{q_l q_{l'}}{|\vec{l} - \vec{l}'|} \quad (7)$$

L'énergie d'évaporation est alors décrite par la différence d'énergie potentielle entre la particule qui s'évapore et l'ensemble du cristal.

$$\Delta E_B = -\frac{q_l}{\epsilon a} \sum_{l'} q_{l'} V(l' - l) \quad (8)$$

où $V(l' - l)$ est le potentiel électrostatique entre le site l' et l .

4) *Modes de croissance épitaxiales*: Il a été montré qu'il existe trois modes de croissance principales [11], on peut citer tout d'abord la croissance couche par couche, la croissance dite de Frank-Van der Merwe qui tend à remplir une couche au complet avant de commencer le remplissage de la prochaine. Il existe également la croissance en île ou Volmer-Weber qui apparaît quand les atomes ont plus tendance à se lier entre eux qu'à la surface du substrat. Il y apparaît alors des sortes d'amas d'atomes. Finalement, le troisième mode de croissance est la croissance dite de Stranski-Krastanov qui est un intermédiaire entre les modes précédemment explicités. La croissance du cristal commence comme une couche par couche puis des îlots finissent par apparaître. Ces modes de croissance sont illustrés à la figure 2.

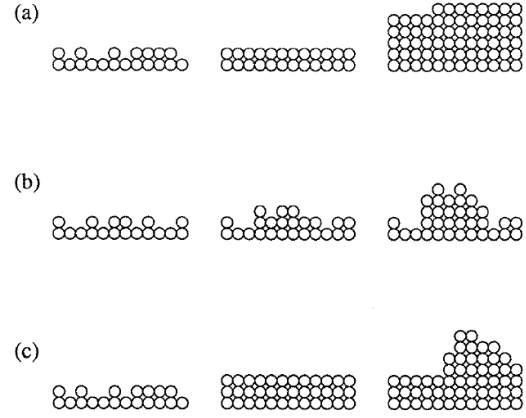


Fig. 2. Différents modes de croissance épitaxiale : (a) Frank-van der Merwe, (b) Volmer-Weber, (c) Stranski- Krastanov [11]

C. Domaine de simulation

Les conditions initiales seront d'assumer un substrat 3D uniforme de même constituant que le cristal à simuler qui possède une hauteur de base et une longueur et largeur similaires L . Également le substrat sera considéré plat et donc sans rugosité et de température uniforme nommée $[T_s]$. La croissance 3D dépendra donc de l'adhésion initiale à ce substrat de géométrie et de température uniforme. La croissance sera réalisée selon l'axe \hat{z} et donc dans la continuité de h . De plus on pose des conditions aux frontières périodiques en $\pm x_f, \pm y_f$

Comme le domaine de simulation ne peut pas être aussi grand que les grandeurs physiques habituelles dues à la limite de puissance de calcul disponible, l'utilisation de conditions frontière périodique est nécessaire. Avec le domaine 3D initial, le substrat, de l'ordre de 10^2 atomes, on retrouve un domaine de simulation 3D de l'ordre de 10^{2+1} atomes. Pour éviter d'obtenir des conditions frontière homogènes, nous supposons que la condition à la "droite" du domaine est la même que celle à "gauche". Ainsi, des conditions frontières périodiques en 2D sont appliquées avec une direction de croissance libre.

Une simulation de milliers d'atomes est très loin des ordres de grandeur de quantités d'atomes présents dans des cristaux et couches minces réalisés à partir de croissance épitaxiale. On pose donc que le cristal final sera une sommation sur les domaines de définition jusqu'à l'obtention des ordres de grandeur désirés. Nous supposons donc que le domaine est assez grand pour être extrapolé à des grandeurs beaucoup plus grandes

sans perdre une quantité inacceptable d'information.

De plus pour des raisons de simplification, la diffusion ne sera pas prise en compte pendant la simulation.

D. Valeurs typiques de croissance épitaxiale : cas du NaCl

Afin de montrer que la simulation marche correctement pour être appliqué à la croissance épitaxiale des pérovskites il a été décidé de tester le code avec un substrat de NaCl afin de comparer nos résultats à ceux trouvés dans la littérature. Il existe bien plus de données pour la simulation épitaxiale du NaCl dans les conditions de notre simulation que pour le cas des pérovskites. Pour ce faire, nous implémenterons donc les données présentes à la table I.

Solide ionique	Na^+Cl^- [15][6][8][12]
Structure cristalline	Cubique faces centrées
Paramètre de maille [a]	564.02 [pm]
Distance $Na^+ Cl^-$	$a/2$
Pression	$10^{-8} - 10^{-12}$ [Torr]

TABLEAU I

VALEURS À IMPLÉMENTER POUR TESTER LA SIMULATION

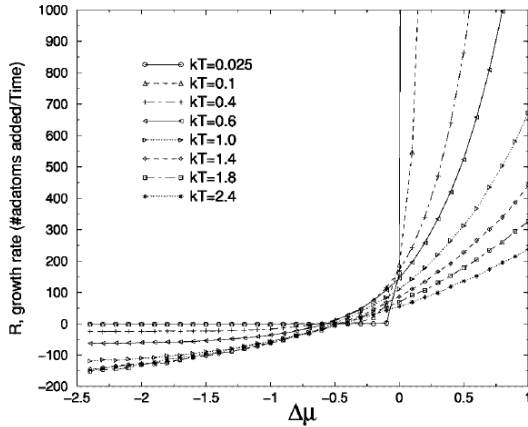


Fig. 3. Taux de croissance en fonction du potentiel chimique et de la température pour $L=20$ [17].

Dans la figure 13 le taux de croissance est calculé en divisant le nombre d'atomes total absorbés du cristal avec le temps de simulation. Cette courbe servira de référence pour la tendance à obtenir dans notre simulation.

II. RECHERCHE ET CHOIX D'UNE SOLUTION

Cette section présente et discute des méthodes numériques existantes pouvant résoudre les équations

liées au problème physique et qui pourront être intégrées pour une simulation. Après discussion, le choix de la méthode sera justifié.

A. Présentation des méthodes numériques

Pour une simulation, il faut s'assurer que la méthode numérique ainsi que les approximations décrivent bien la réalité et que celle-ci soit réalisable. Celle-ci dépend de l'échelle spatiale et temporelle désirée pour étudier les phénomènes physiques dans le système. Dans le cas de la croissance cristalline, on cherche à déterminer son taux et sa rugosité de surface qui dépendent considérablement des processus dynamiques physiques selon la géométrie étudiée. Nous avons décidé d'étudier cette croissance à l'échelle microscopique selon les conditions établies plus tôt. Ainsi, nous avons répertorié trois méthodes numériques qui cadrent bien pour un système dynamique à l'échelle de l'état condensé de la matière. La méthode d'activation et de relaxation (ART), la dynamique moléculaire (DM) et la méthode de Monte-Carlo cinétique (MCC) seront présentées. L'une d'entre elles sera la solution choisie pour la simulation.

Technique d'activation et de relaxation (ART):

La technique d'activation et de relaxation utilise les mécanismes microscopiques responsables de la relaxation et de la diffusion dans les matériaux afin de détailler l'énergie potentielle surfacique de plusieurs types de matériaux et notamment des matériaux amorphes. L'ART a comme avantage de n'imposer aucun mouvement atomique prédéfini ce qui permet un réarrangement de l'espace réel de toute taille. Cette technique s'appuie donc principalement sur un point de vue énergétique de la croissance en cherchant les configurations avec une énergie minimale et sans se soucier des mouvements atomiques, cela permet donc de détailler des mécanismes plus complexes ou simplement limiter les approximations [2]. Cette méthode permet d'ignorer des configurations qui sont trop éloignées des configurations dites plus réalisables, car leurs énergies sont plus proches d'un minima. En revanche, l'ART est très pratique pour comprendre et détailler les mécanismes de croissance au niveau spatial, mais ne s'attarde pas sur une croissance temporelle. Par conséquent, cette méthode ne permettra pas d'en faire ressortir un taux de croissance, qui est avant tout l'objectif de ce projet.

Dynamique moléculaire: La dynamique moléculaire utilise les équations de mouvements pour décrire l'évolution du système. Elle part donc de la structure microscopique du cristal pour en retirer des informations notamment thermodynamiques sur le système macroscopique. Cette technique se base sur la résolution des équations de Newton pour chaque particule du système jusqu'à atteindre un équilibre. La dynamique moléculaire est particulièrement utile pour suivre l'évolution du système en tout temps [3]. En revanche, la croissance des cristaux est beaucoup trop lente par rapport au mouvement des atomes individuels sous l'action de forces de Newton, que la dynamique moléculaire se révèle être trop coûteuse pour un résultat sur un temps infime [11].

Monte-Carlo cinétique: La méthode Monte-Carlo cinétique est utilisée particulièrement pour simuler des systèmes hors équilibre et se prête par conséquent plutôt bien pour une simulation de croissance épitaxiale [17]. Cette méthode a pour particularité de choisir des configurations aléatoires et les accepte selon une probabilité de Boltzmann [3]. Monte-Carlo cinétique se base sur des modèles de croissances simplifiés ou bon nombre de simplifications ont été effectuées au préalable, par exemple la discrétisation du système. Par conséquent, cette méthode est relativement simple et rapide d'utilisation, mais les nombreuses approximations peuvent en venir à fausser grandement les résultats finaux [11].

B. Choix de la méthode numérique

La dynamique moléculaire utilise la résolution des équations atomistiques du mouvement qui implique des pas de temps d'intégration de l'ordre d'une fraction de picoseconde, ce qui limite grandement le temps total de simulation à un dixième de microseconde au mieux. Dans le cadre de ce projet cette limitation peut devenir problématique.

La méthode de Monte-Carlo cinétique ne souffre pas intrinsèquement des mêmes restrictions et montre donc un avantage non négligeable pour le projet. En revanche, Monte-Carlo cinétique utilise des mouvements atomiques ou localisés spécifiques et est donc incapable de reproduire efficacement les grands mouvements collectifs présents dans des matériaux désordonnés. La séquence de petits mouvements nécessaires pour amener une configuration à un point de selle local est

tout simplement trop peu probable pour se produire fréquemment. Monte-Carlo cinétique n'est donc pas adaptée pour la simulation des matériaux amorphes. Le projet se basant sur la simulation de la croissance d'un cristal de NaCl on peut donc s'affranchir de cette contrainte. Il est également intéressant de constater que la méthode de l'ART est une simulation très lourde et poussée qui se révèle donc aussi efficace que la méthode de Monte-Carlo cinétique dans le cas des cristaux condensés. Par conséquent, la technique de Monte-Carlo cinétique est choisie pour concrétiser ce projet. [2].

III. DESCRIPTION DE LA MÉTHODE NUMÉRIQUE IMPLÉMENTÉE

A. Présentation de l'algorithme de Monte-Carlo cinétique

La configuration initiale du cristal est établie au début de la simulation. Initialement, le cristal possède une base carrée $L \times L$ avec une hauteur initiale S (substrat) pouvant croître jusqu'à H . La croissance épitaxiale se fait uniquement dans la direction de la hauteur. Une matrice $L \times L$ indiquant la quantité de sites en hauteur est générée où l'approximation SOS est appliquée. De plus, les sites B ont deux espèces : une avec une charge positive et l'autre avec une charge négative. Les charges sont ordonnées dans le cristal dépendamment de la pérovskite simulée. La position des sites chargés dans le cristal est anticipée afin d'éviter des dislocations ou toute forme d'imperfection. Une matrice tridimensionnelle $L \times L \times H$ est aussi générée pour indiquer la disposition anticipée des charges dans le cristal. Tous les potentiels possibles selon la configuration finale du cristal sont aussi calculés selon la méthode indiquée à la section III-B. La température et le potentiel chimique sont définis initialement et ne varient pas.

L'algorithme de Monte-Carlo cinétique est la suivante [16] :

- 1) Initialiser la configuration du cristal et calculer tous les potentiels possibles à $t=0$.
- 2) Parcourir les $L \times L$ sites sur la surface et calculer le taux d'adsorption ω_a et le taux d'évaporation ω_e pour chacun de ces sites.
- 3) Normaliser les taux pour chacun des sites par le taux de normalisation $W = \omega_{e_{max}} + \omega_a$, donnant ainsi les probabilités d'adsorption P_a , d'évaporation P_e et la probabilité que rien ne se passe $P_n = 1 - P_a - P_e$.

- 4) Générer un nombre aléatoire $r \in [0, 1]$ et choisir l'événement (adsorption, évaporation ou rien) qui aura lieu pour un site et qui satisfait :
 - a) $0 \leq r < P_a \rightarrow$ L'adsorption aura lieu.
 - b) $P_a \leq r < P_a + P_e \rightarrow$ L'évaporation aura lieu.
 - c) $P_a + P_e \leq r \leq 1 \rightarrow$ Rien ne se passe
- 5) Générer la nouvelle configuration cristalline basée sur l'événement associé à chaque site sur la surface.
- 6) Calculer l'intervalle de temps que la transition a prise $\Delta t_{rel} = -\frac{\ln(r')}{W}$ où r' est un autre nombre généré aléatoirement entre 0 et 1.
- 7) reprendre l'étape 2 jusqu'à faire toutes les itérations ou atteindre la hauteur du cristal demandée.

Cet algorithme permet de considérer les sites $L \times L$ simultanément à chaque transition. Le facteur de normalisation W dépend fortement du taux d'évaporation maximal $\omega_{e_{max}}$ qui varie selon la configuration cristalline. Ce facteur est appliqué pour tous sites en surface dont certains, lorsque les probabilités P_a et P_e seront additionnées, ne donneront pas l'unité. Ainsi, $P_n = 1 - P_a - P_e$ qui est la probabilité que rien ne se produise est appliquée. Le taux de diffusion est omis pour réduire la quantité d'opérations et ainsi la complexité temporelle du code, bien que l'effet du mouvement des atomes ajoutés sur la surface pourrait influencer l'énergie.

B. Calcul de l'énergie

Le système à simuler est tridimensionnel et possède une hauteur finie. Des conditions frontière périodiques sont appliquées en 2D, car il est impossible pour un ordinateur de simuler un système infiniment large. La boîte de simulation est répliquée dans tout l'espace selon le plan (x,y) du cristal comme montré à la figure 4. L'énergie potentielle de chaque boîte est sommée pour calculer l'énergie totale. La relation 7 est alors simplifiée :

$$E_B = \frac{1}{\epsilon a} \sum_{\vec{R}}' \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_{ij} - \vec{R}|} \quad (9)$$

où ' indique que l'interaction entre un même site est omise pour $\vec{R} = 0$ et $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ est le vecteur distance entre les particules i et j .

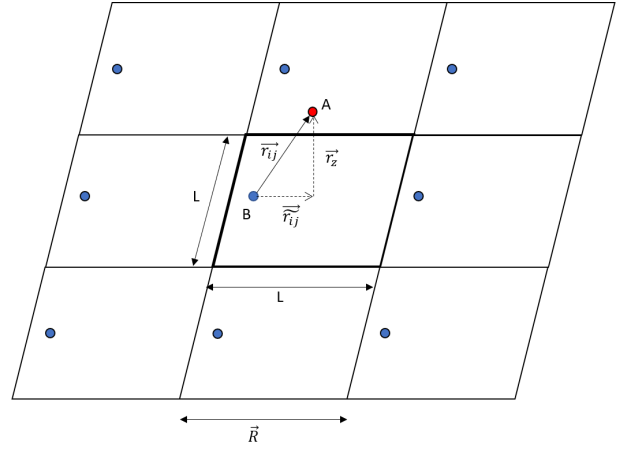


Fig. 4. Conditions frontières périodiques en 2D dans un espace tridimensionnel de hauteur finie. [18]

Il faut rappeler que la cohésion entre les ions d'un cristal d'une pérovskite possédant une structure cubique comme le NaCl est définie par la loi de Coulomb. L'énergie des liens ioniques dans la molécule est pertinente pour calculer la vitesse d'évaporation. Les sites B qui sont chargés génèrent un champ électrique qui contient de l'énergie et qui est responsable de leur cohésion. Les sites sont alors soumis à des potentiels électrostatiques dont l'amplitude varie inversement proportionnel avec la distance ($\frac{1}{r}$). La somme de tous les potentiels électrostatiques des sites donne l'énergie de cohésion du cristal. Cependant, il faut prévoir que le taux de convergence du potentiel électrostatique est très lent pour des distances interatomiques lointaines. Ainsi, l'interaction des plus proches voisins n'est pas suffisante pour mesurer l'énergie. Il faut littéralement additionner les contributions qui sont considérées infinies. En comparant le potentiel interatomique coulombien par rapport au potentiel de Lennard-Jones sur la figure 5, on remarque que pour une distance interatomique très grande, les contributions énergétiques associées aux interactions coulombiennes sont très grandes. La distance ne peut pas être tronquée, car l'erreur sur le calcul énergétique serait trop importante. Ainsi, bien que des conditions frontière ont été intégrées pour simplifier l'espace de calcul, il faut tout de même additionner l'énergie de toutes les répliques, même à l'infini pour bien mesurer l'énergie.

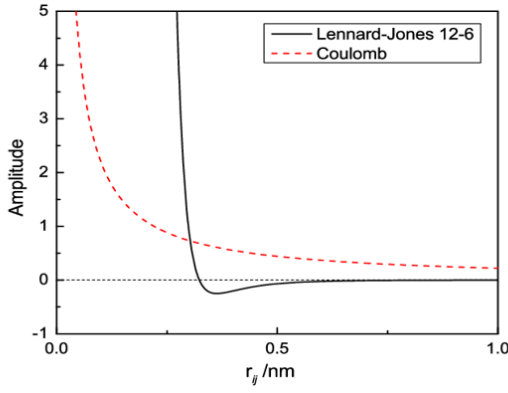


Fig. 5. Amplitude énergétique des interactions interatomiques en fonction de la distance. [9]

Heureusement, une méthode numérique permet d'inclure les contributions infinies dans la sommation des potentiels électrostatiques. La sommation d'Ewald est une méthode utilisée pour le calcul des énergies électrostatiques dans un système périodique [10]. Elle permet de décomposer la sommation en deux termes soit : pour les interactions courtes portées qui se font dans l'espace direct et pour les interactions longues portées qui se font dans l'espace de Fourier. Cette méthode permet de calculer rapidement les contributions infinies en transformant une partie de la somme dans l'espace de Fourier. Le temps de complexité est d'environ $\mathcal{O}(N^{3/2})$ [1]. Cette sommation est implémentée pour un système en 3D possédant des conditions frontière périodiques en 2D.

La sommation d'Ewald permet de calculer l'énergie d'interaction entre une particule chargée sur la surface et le reste du système. Cette sommation prend en entrée la quantité de sites B selon la largeur L et la hauteur du cristal à simuler H . Pour se faire, tous les potentiels possibles situés à la position $\vec{r}_j = (x, y, z)$ selon la dimension du cristal sont calculés à partir d'une origine $\vec{r}_i = (0, 0, 0)$ et intégrés dans une matrice tridimensionnelle $L \times L \times H + 1$. Le "+1" signifie que le potentiel du vecteur $\vec{r}_j = (0, 0, 0)$ est inclus

Le potentiel calculé dans la sommation d'Ewald est tronqué lorsque la valeur de sa fonction erreur complémentaire est moins que 10^{-15} pour éviter les additions supplémentaires provenant de contributions énergétiques négligeables. Le potentiel V^r dont la sommation se fait dans l'espace direct possède donc un vecteur maximal dans le réseau de Bravais 2D. Le potentiel V^F dont la sommation se fait dans l'espace réciproque possède aussi un vecteur maximal dans le réseau réciproque. Les équations numériques de la sommation d'Ewald sont les suivantes [16] :

$$V^r = \sum_{\vec{R}} \frac{\text{erfc}(\sqrt{\alpha}|\vec{r}_{i,j}-\vec{R}|)}{|\vec{r}_{i,j}-\vec{R}|} - \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{\text{erfc}(\sqrt{\alpha}|\vec{r}_{i,j}-\vec{R}|)}{|\vec{r}_{i,j}-\vec{R}|}$$

$$V^F = \sum_{\vec{G}} \frac{\pi}{L^2 G} (f(G) - f(-G)) (\cos(\vec{G} \cdot \vec{r}_{i,j}) - 1)$$

$$V^s = \begin{cases} 2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} & \text{si } z = 0 \\ \frac{1}{|r_z|} - \frac{1}{|\vec{r}_z|} \text{erfc}(\sqrt{\alpha}|\vec{r}_z|) & \text{sinon} \end{cases}$$

$$f(G) = e^{Gr_z} \text{erfc}\left(\frac{2\alpha r_z + G}{2\sqrt{\alpha}}\right)$$

où $r_{ij} = (x, y, z)$, $\tilde{r}_{ij} = (x, y, 0)$, $r_z = (0, 0, z)$, L est la largeur du réseau carré, $\vec{R} = L(n_x \hat{x} + n_y \hat{y})$ est le vecteur dans le réseau direct en 2D, $\vec{G} = \frac{2\pi}{L}(k_x \hat{x} + k_y \hat{y})$ est le vecteur du réseau réciproque en 2D et α est un paramètre arbitraire qui optimise le taux de convergence de la somme direct et réciproque. La sommation converge plus rapidement dans l'espace réciproque lorsque α est petit. La sommation des trois termes ci-dessus ne devraient pas dépendre du paramètre α [16].

Le vecteur position $r_{ij} = (x, y, z)$ est parcouru de $x = [0, \frac{L}{2}]$, $y = [0, \frac{L}{2}]$ et $z = [0, H]$. Le potentiel calculé par la sommation d'Ewald est :

$$V_{x,y,z} = V_{x,y,z}^R + V_{x,y,z}^F + V_{x,y,z}^s$$

Tous les potentiels sont alors insérés dans une matrice tridimensionnelle. Les charges q_i et q_j ainsi que les constantes ne sont pas inclus dans cette sommation. Cette matrice est itérée dans l'algorithme de Monte-Carlo lors du calcul de l'énergie pour y inclure les charges et les constantes, dans le but de calculer le taux d'évaporation.

Si un cristal de dimension $2 \times 2 \times 2$ est simulé, par exemple, la liste des potentiels possibles qui sera insérée dans une matrice 3D serait obtenue sur la figure 6.

$(0, 0, 0)$	Inf
$(0, 0, 1)$	1.000000000000
$(0, 0, 2)$	0.500000000000
$(0, 1, 0)$	1.428818880855
$(0, 1, 1)$	0.901331541837
$(0, 1, 2)$	0.498698918465
$(1, 1, 0)$	1.215495036455
$(1, 1, 1)$	0.858917208159
$(1, 1, 2)$	0.497390884840

Fig. 6. Potentiels possibles pour une maille 2x2x2 pour $\alpha = \frac{\pi}{L^2}$

Il faut remarquer que les potentiels sont calculés seulement jusqu'à la moitié de la largeur de maille ($\frac{L}{2}$), car l'origine est toujours située au centre des interactions selon le plan (x,y) dû à l'application des conditions frontières périodiques. On simule seulement une partie tridimensionnelle qui est répliquée à l'infini. Cette partie est répliquée dans tout l'espace grâce aux conditions frontière périodiques en 2D dans la direction du plan (x,y) du cristal où la direction de croissance selon z est libre.

C. Taux d'évaporation

Pour calculer le taux d'évaporation de tous les sites sur la surface, il faut itérer deux vecteurs positions dans la matrice de la configuration cristalline soit le site d'origine sur la surface $r_i = (x, y, z_{max})$ et la position d'un autre site occupé $r_j = (i, j, k)$. La configuration cristalline est une matrice $L \times L$ qui indique la quantité d'ions en hauteur. Le vecteur $r = r_i - r_j$ a une énergie qui lui est associée. Elle est cherchée dans la table des potentiels possibles calculée par la sommation d'Ewald. Cependant, lorsque la composante $x - i$ ou $y - j$ de ce vecteur est plus grande que $\frac{L}{2}$, c'est-à-dire que les conditions frontières sont chevauchées, celle-ci est convertie pour les respecter. Le vecteur $r = (x_2, y_2, z_2)$ est alors trouvé de la façon suivante :

$$x_2 = \begin{cases} |x - i| & \text{si } |x - i| < \frac{L}{2} \\ |L - x + i| & \text{si } |x - i| > \frac{L}{2} \text{ et } x < \frac{L}{2} \\ |L + x - i| & \text{si } |x - i| > \frac{L}{2} \text{ et } x \geq \frac{L}{2} \end{cases}$$

$$y_2 = \begin{cases} |y - j| & \text{si } |y - j| < \frac{L}{2} \\ |L - y + j| & \text{si } |y - j| > \frac{L}{2} \text{ et } y < \frac{L}{2} \\ |L + y - j| & \text{si } |y - j| > \frac{L}{2} \text{ et } y \geq \frac{L}{2} \end{cases}$$

$$z_2 = \begin{cases} |z_{max} - k| & \forall H \end{cases}$$

L'addition totale de l'énergie entre le site d'origine et tous les autres sites occupés donne l'énergie d'évaporation. Elle dépend de la configuration cristalline du cristal. L'équation est la suivante :

$$\Delta E_{r_i} = -\frac{q_{r_i}}{\epsilon a} \sum_{r_j}^* q_{r_j} V_{x_2, y_2, z_2} \quad (10)$$

où * indique que la somme n'est pas effectuée lorsque $r_i = r_j$, car le potentiel propre au site d'origine est infini. La charge pour la particule située sur le site d'origine en surface est $q_{r_i} = q_{x, y, z_{max}}$ et celle d'un autre site occupé est $q_{r_j} = q_{i, j, k}$. Les charges

sont cherchées dans une matrice 3D définies dans les conditions initiales.

Avec cette énergie, le taux d'évaporation pour chaque site $r_i = (x, y, z_{max})$ sur la surface est déterminé :

$$\omega_{e_{r_i}} = e^{\frac{-\Delta E_{r_i}}{k_b T}} \quad (11)$$

qui est une matrice de dimension $L \times L$.

D. Taux d'adsorption

Le taux d'évaporation est constant pour tous les sites sur la surface. En effet, ce taux ne dépend que du potentiel chimique et de la température définie initialement et qui ne change pas durant toute la durée de la simulation :

$$\omega_a = e^{\frac{-\Delta \mu}{k_b T}} \quad (12)$$

E. Vitesse de croissance

Le calcul de la vitesse de croissance est fait à la toute dernière étape de l'algorithme Monte-Carlo. Pour m itération Monte-Carlo, le calcul du taux de croissance est le suivant [16] :

$$\Gamma = \frac{N_G}{w_a \sum_{i=1}^m \Delta t_{real}(i)}$$

où $\Delta t_{real}(i) = \frac{-\log(\text{rand}[0,1])}{W_i}$ est un vecteur et N_G est la quantité totale d'adatoms qui a été adsorbée à la surface. Cette croissance est donnée en adatoms par unité de temps qui est approximative. Le temps réel est le temps approximatif que prend une itération de Monte-Carlo.

Rugosité du cristal

La rugosité est définie par l'écart-type de la hauteur moyenne du cristal lorsque toutes les itérations de Monte-Carlo ont été complétées (configuration finale) :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i,j}^N (z_{i,j} - \bar{z})^2}{N}} \quad (13)$$

où \bar{z} est la hauteur moyenne du cristal et $z_{i,j}$ est la hauteur du site i, j . Ainsi, plus la surface est uniforme, plus l'indice de rugosité est petit.

F. Défis d'implémentation

Le défi d'implémentation est relié au calcul du taux d'évaporation et plus précisément l'énergie. Comme expliqué plus tôt, les interactions coulombiennes sont responsables de la cohésion des atomes dans le cristal et aussi des atomes absorbés sur la surface. Ces interactions sont lointaines puisque le potentiel varie en $1/r$. Les interactions ne se limitent donc pas qu'aux

plus proches voisins. Par conséquent, on ne peut pas tronquer la somme pour une certaine séparation entre deux ions puisqu'il y aurait une erreur non négligeable sur le calcul de l'énergie. Le taux de convergence se fait alors très lentement pour un cristal très volumineux et il faut énormément d'opérations pour simuler de façon précise la croissance. La solution est d'implémenter la sommation d'Ewald qui permet de calculer plus rapidement toutes les contributions, lointaines ou proches. La dimension du cristal doit être aussi limitée. Pour améliorer la performance temporelle du code, tous les potentiels par rapport à toutes les positions sont calculés avant la boucle Monte-Carlo cinétique et conservés dans une matrice 3D au début de la simulation. Cette matrice est ensuite parcourue dans l'algorithme de Monte-Carlo cinétique pour calculer le taux d'évaporation de chaque site.

IV. ÉVALUATION DE LA PERFORMANCE DU CODE NUMÉRIQUE

Caractéristiques de l'ordinateur utilisé

Les tests de performance et le code numérique ont été effectués sur MATLAB2019. Les mesures en temps et mémoire ont été effectués en double précision avec un ordinateur portable Windows10 utilisant un système d'exploitation 64 bits avec processeur Intel(R) Core(TM) i5-8250U @ 160GHz comportant une mémoire RAM de 8.00Go.

Performance temporelle et en mémoire du code

La performance du code dépend des taux de transitions par la quantité d'opérations qu'ils ont. La sommation d'Ewald a été implémentée de façon à ce qu'elle ne soit calculée qu'une seule fois dans toute la simulation. À chaque itération Monte-Carlo, ces taux sont recalculés à chaque fois, car la configuration cristalline change. Heureusement, le taux d'adsorption est défini initialement et demeure constant durant toute la durée de la simulation. Son temps de calcul est donc négligeable. Cependant, pour tout l'algorithme de Monte-Carlo, c'est le calcul du taux d'évaporation qui nécessite plus le plus d'opérations. La vitesse de calcul de ce taux est fortement limitée par la taille $L \times L \times H$ du cristal établie dans les conditions initiales où L est la quantité de sites selon la largeur ou la longueur et H est le nombre maximal de sites qui pourront être occupés selon la direction de croissance. Un site ne peut qu'être occupé par un ion seulement. La figure 7 montre l'évolution du temps de calcul lorsque la taille $L \times L$ du cristal augmente avec une quantité de sites selon la

hauteur H qui demeure fixe. La complexité temporelle est $\mathcal{O}((L \times L)^2)$. Dans l'algorithme, deux indexations sont faites par l'utilisation de boucles *for* sur la base de la configuration cristalline : une indexation pour déterminer la position (x,y,z) du site d'origine et l'autre indexation pour trouver la position (i,j,k) d'un site occupé. Les paires de potentiel sont calculés en calculant la distance entre ces deux positions. C'est ce qui explique la complexité quadratique en temps pour une surface qui varie. Il est préférable que $L \in [2, 50]_{\text{paire}}$ sites, car le temps de calcul prend moins de 1s pour effectuer une itération Monte-Carlo. Le cristal simulé ne peut pas avoir une surface très grande due au temps de calcul.

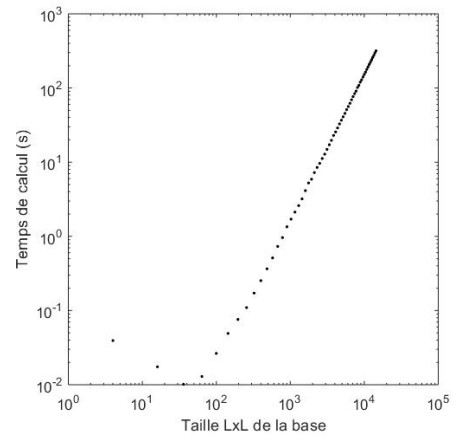


Fig. 7. Temps de calcul en secondes par rapport à la base $L \times L$ du cristal où L est une quantité de sites.

La complexité en espace (mémoire) pour une taille $L \times L$ qui varie est de $\approx \mathcal{O}(N)$ où N inclue toutes les matrices soient la matrice 2D de la maille (M) et du taux d'évaporation (T), et la matrice 3D des potentiels possibles (U) calculée par la sommation d'Ewald. La figure 8 montre l'évolution de la mémoire par rapport à la surface du cristal avec une hauteur fixée à $H = 1$. Elle a été mesurée en double précision 64 bits selon la relation suivante :

$$Mem = 64 \times (M_{L \times L} + T_{L \times L} + U_{L \times L \times (H+1)}) \quad (14)$$

La quantité maximale de stockage est de 2.489×10^9 octets. Pour respecter cette quantité, la taille maximale de la base possible à simuler avec $H = 1$ serait alors

$$L \times L \leq 622 \text{ Moctets} \times 622 \text{ Moctets}$$

. La mémoire est aussi limitée par la taille du cristal, mais beaucoup moins que le temps de calcul.

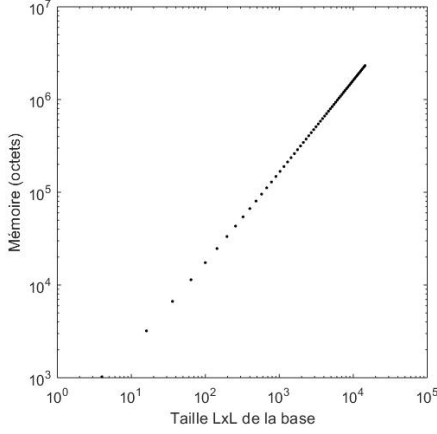


Fig. 8. Mémoire utilisée en octets par rapport à la surface $L \times L$ du cristal ayant 1 site de hauteur (substrat).

Ensuite, pour une quantité de sites qui varie selon la direction de croissance dont la surface $L \times L$ est de dimension fixe, la complexité temporelle a été évaluée. Cette complexité est de $\mathcal{O}(H)$ où H est la hauteur de la simulation. À chaque fois qu'il y a un changement de hauteur $H = \pm 1$, $L \times L$ opérations sont ajoutés ou diminués à ce changement. Par conséquent, le temps de calcul varie linéairement avec la hauteur du cristal simulé. La figure 9 montre que configurer n'importe quelle hauteur initialement au cristal ne limite pas fortement la vitesse de calcul. Il faut alors simplement que la surface $L \times L$ soit petite pour éviter des calculs de longues durées.

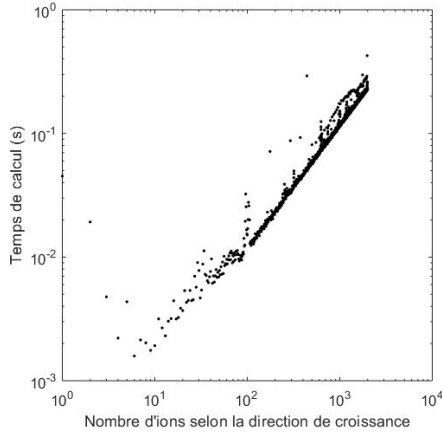


Fig. 9. Temps de calcul en secondes par rapport au nombre de sites dans la direction de croissance (hauteur H) du cristal ayant une surface de 2sites \times 2sites.

L'opération 14 utilisée pour calculer la mémoire demeure la même lorsque la hauteur change et que la dimension de la surface reste inchangée. Ainsi, la

complexité de l'espace est aussi $\approx \mathcal{O}(N)$.

Le temps de complexité de l'algorithme de Monte-Carlo par rapport au nombre d'itérations donne $\mathcal{O}(N)$ où N est la taille totale de l'entrée. La figure 10 montre l'évolution du temps de calcul par rapport au nombre d'itérations pour un cristal ayant une dimension $L \times L \times H$ défini initialement dans le code. On s'attend évidemment à cette linéarité étant donné qu'une itération Monte-Carlo rajoute une quantité proportionnelle d'opérations parce que la dimension des matrices ne change pas. La mémoire utilisée reste la même aussi à chaque pas de Monte-Carlo pour cette même raison.

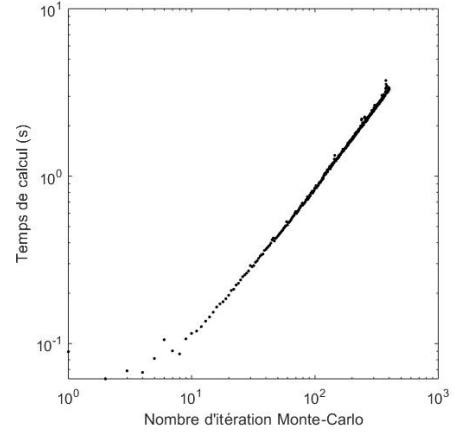


Fig. 10. Temps de calcul de l'algorithme de Monte-Carlo d'un cristal de taille 20×20 et $H = \text{Nombre d'itérations} \times 2$

V. RÉSULTATS NUMÉRIQUES ET DISCUSSION

Résultats des simulations

Les résultats qui sont présentés dans cette section traitent d'une croissance épitaxiale par jet moléculaire d'un cristal de NaCl. Le NaCl possède la même structure qu'une pérovskite $A(BB')O_3$ cubique ayant deux espèces de type B soit les ions Na^+ ($q_B = +1$) et Cl^- ($q_B = -1$). Ses charges alternent dans les directions $[111]$ et $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ de la structure cristalline [17]. Le modèle électrostatique définie à la section I-B.3 peut s'appliquer pour ce cristal. Les alliages $\text{III}_{1/2}\text{V}_{1/2}$ sont de bons exemples, car ils ont une structure comme le NaCl de charge $q_B = \pm 1$. [16].

La simulation est effectuée pour un cristal ayant une surface 16×16 ($L = 16$) sites avec un substrat de hauteur $S = 4$. La hauteur maximale définie pour le calcul de la sommation d'Ewald est $H = 80$ sites. Le paramètre arbitraire α choisi dans la sommation d'Ewald est $\alpha = \frac{\pi}{L^2}$ qui assure la convergence rapide autant pour la partie dans l'espace réciproque que

directe dans la sommation. Le paramètre de maille du NaCl est $a = 564$ pm [15] et une permittivité relative équivalente à $\epsilon = 5.9$ [14]. Une constante d'échelonnement $\xi = \frac{1}{\epsilon a}$ est multipliée à l'énergie thermique afin de manipuler des unités réduites. Ainsi, $k_b T = 1$ est l'équivalent pour une température $T = 1000$ K. Le taux de croissance est mesuré à partir de l'équation 13. La figure 11 montre plusieurs vitesses de croissance par rapport à la variation de potentiel chimique à différentes températures. Les températures qui sont choisies sont dans un intervalle de 800 à 1200K avec un pas de 0.2 pour la variation de potentiel chimique allant de 0.2 à 2.

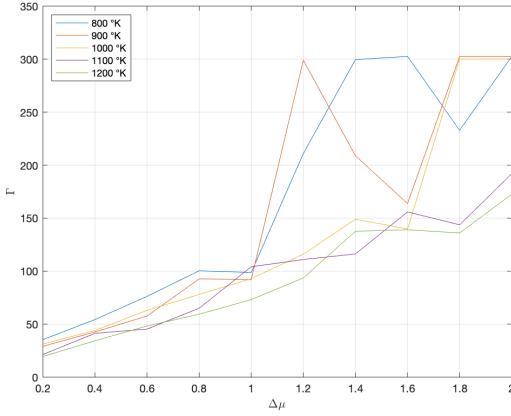


Fig. 11. Taux de croissance Γ en fonction du potentiel chimique $\Delta\mu$ à différentes T°

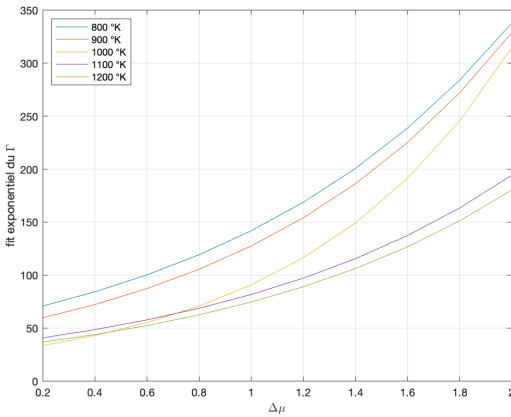


Fig. 12. Fit exponentiel du taux de croissance Γ selon $\Delta\mu$ et la T°

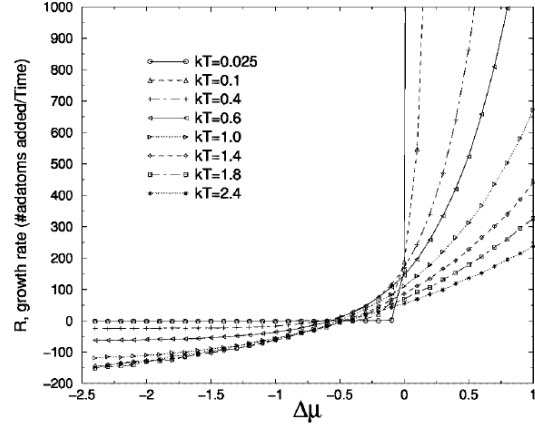


Fig. 13. Taux de croissance en fonction du potentiel chimique et de la température pour $L=20$ [17].

L'allure des courbes obtenues à la figure 11 où son fit exponentiel est présenté à la figure 12 représente bien ce qu'on peut envisager lors d'une croissance épitaxiale d'un cristal. Le cristal croît plus rapidement lorsque $\Delta\mu$ augmente, car il est plus probable qu'un adatome se fixe sur la surface. Les adatoms ont plus de chance de s'évaporer lorsque la température est élevée. Ainsi, en comparant la courbe à 800K et celle à 1200K, la vitesse de croissance est moins élevée lorsque l'énergie thermique est grande.

La rugosité varie d'une configuration cristalline à une autre selon les conditions imposées. Pour une même température, mais de potentiel chimique différent, les figures 14 et 15 montrent la configuration cristalline finale. La rugosité représente l'écart-type de la hauteur moyenne. L'indice de rugosité est faible pour des potentiels chimiques plus élevés, car la surface devient plus uniforme dû à l'adsorption plus fréquente. On note que l'indice de rugosité devient élevé lorsqu'il y a présence de tours dans le cristal. Ces tours sont occasionnées lorsque les probabilités d'adsorption et de désorption sont comparables pour chaque adatome sur la surface. Des différences énergétiques sont alors induites dans tout le cristal, car la quantité d'ions à proximité d'un adatome en surface change. À l'annexe VII, d'autres configurations cristallines finales sont présentées.

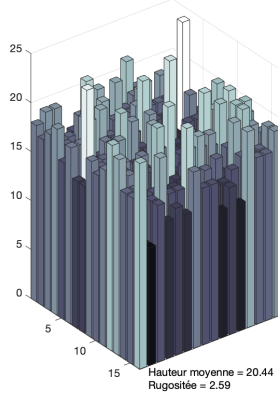


Fig. 14. Cristal de NaCl, T=1000, $\Delta\mu=1$.

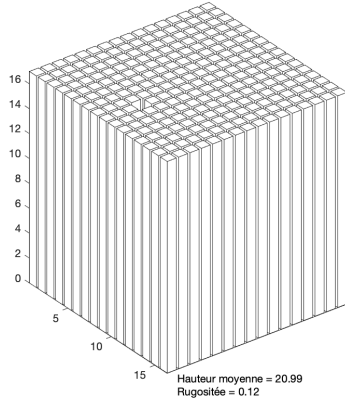


Fig. 15. Cristal de NaCl, T=1000, $\Delta\mu=2$.

Qualité des résultats

La qualité des résultats est discutable. Les potentiels calculés à l'aide de la sommation d'Ewald ne semblent pas concorder parfaitement avec la théorie. En effet, lorsqu'on somme tous les potentiels possibles d'Ewald pour une maille très grande de NaCl de dimension $L \times L \times H$ et pour lequel tous les sites sont occupés, on s'attend à obtenir la constante de Madelung qui est $\alpha = 1.747$ [13]. Avec l'algorithme utilisé dans cette simulation pour calculer le potentiel, on obtient que α converge vers 1.682, ce qui représente une erreur d'environ 3.72% avec la théorie. Ainsi, l'erreur dans le calcul de l'énergie se propage dans l'exponentiel du taux d'évaporation exprimé par l'équation 12. En comparant les valeurs de potentiels possibles calculées par la sommation d'Ewald avec un article procédant pour le même type de simulation [18], on remarque que les données obtenues par cette simulation sont

différentes à un chiffre significatif près comme le montre la figure 16.

Distance (x,y,z)	Potential
(0,0,1)	1.000000000000
(0,0,2)	0.500000000000
(0,0,3)	0.333333333333
(0,0,4)	0.250000000000
(0,1,0)	1.004489711297
(0,1,1)	0.711418857478
(0,1,2)	0.451049546723
(0,1,3)	0.319424385300
(0,1,4)	0.245069564385
(0,2,0)	0.518940145984
(0,2,1)	0.465339784006
(0,2,2)	0.369527117693

(0,0,1)	1.000000000000
(0,0,2)	0.500000000000
(0,0,3)	0.333333333333
(0,0,4)	0.250000000000
(0,0,5)	0.200000000000
(0,0,6)	0.166666666667
(0,1,0)	1.056441825287
(0,1,1)	0.754008407598
(0,1,2)	0.475766632344
(0,1,3)	0.330844428524
(0,1,4)	0.249811143505
(0,1,5)	0.199993454730
(0,1,6)	0.166667015266
(0,2,0)	0.714409440428
(0,2,1)	0.616706853420
(0,2,2)	0.450665770919

Fig. 16. Potentiels possibles entre le site d'origine et un autre site. La liste située à gauche provient de l'article de TJWalls [18] et la liste de droite provient de cette simulation.

On pourrait croire que cette erreur proviendrait du paramètre α de la sommation d'Ewald qui a été choisie. Ce paramètre permet de balancer le taux de convergence de la sommation dans l'espace direct et réciproque. $\alpha = \frac{\pi}{L^2}$ a été choisi dans la simulation, car le taux de convergence est rapide dans l'espace direct et l'espace réciproque. La figure 17 montre le potentiel de la sommation d'Ewald pour différentes valeurs de α . Sur le graphique, on remarque $\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3$ où c'est α_2 qui possède un potentiel moins élevé sur la distance par rapport aux autres. Ainsi, le paramètre optimal α est dans l'intervalle $\alpha_1 < \alpha < \alpha_3$, car celui-ci converge plus rapidement dans les deux espaces. Cependant, lorsque le potentiel total est calculé c'est-à-dire la sommation du terme réciproque, directe et correctionnelle ne devrait pas dépendre de la valeur que peut prendre α [16]. Ce qui est compréhensible, parce que la sommation d'Ewald est une décomposition en trois termes du potentiel où, une fois additionnés, donnerait le potentiel théorique peu importe la valeur de α . C'est seulement la vitesse pour effectuer le calcul qui est modifiée lorsque α est petit ou grand. L'origine de l'erreur serait alors probablement reliée à l'implémentation de la sommation d'Ewald.

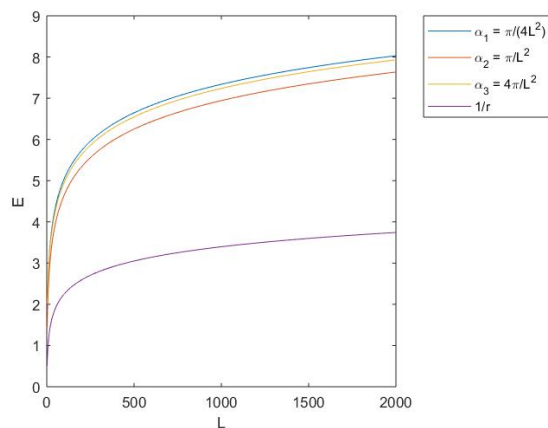


Fig. 17. Potentiel totale de la sommation d'Ewald pour différentes valeurs de α .

VI. CONCLUSION ET AMÉLIORATIONS DÉSIRÉES

L'objectif de créer un code de simulation pour une croissance épitaxiale, applicable pour des pérovskites, par la méthode de Monte-Carlo cinétique est atteint. En se basant sur les phénomènes physiques de la croissance cristalline tels que l'absorption et l'évaporation, il a été possible d'implémenter un code à partir des probabilités établies sur des taux au préalable calculés. Pour ce faire, nous avons établi une analyse de la surface du cristal qui se retrouve dans la sommation d'Ewald afin d'en tirer une énergie de notre cristal. Le véritable défi de cette simulation était l'implémentation de cette somme. Les résultats obtenus de notre simulation ont été comparés avec les données trouvées dans la littérature pour la croissance épitaxiale du NaCl. Bien que nos résultats soient assez proches de la réalité notamment sur le taux de croissance et la rugosité du cristal en fonction de la température et du potentiel chimique, les résultats du potentiel de la sommation d'Ewald ont montré une certaine dissociation par rapport au résultat attendu. Après certains tests effectués dans la simulation, comme la variation du paramètre alpha, il semblerait que l'erreur proviendrait de l'implémentation de la sommation.

Afin d'améliorer ce code et le rendre plus proche d'une véritable expérimentation, il serait intéressant de prendre en compte le phénomène de diffusion jusqu'à simplifié. Également, il serait possible d'inclure des dislocations en supprimant la contrainte des positions fixes dans le cristal pour les charges. Enfin, un modèle plus réaliste serait d'abandonner l'approximation solide sur solide au préalable établie.

RÉFÉRENCES

- [1] Axel ARNOLD. « Computer simulations of charged systems in partially periodic geometries ». en. Thèse de doct. Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2005. DOI : 10.25358/OPENSOURCE-3079. URL : <https://openscience.ub.uni-mainz.de/handle/20.500.12030/3081> (visité le 06/05/2021).
- [2] G.T BARKEMA et Normand MOUSSEAU. « The activation-relaxation technique : an efficient algorithm for sampling energy landscapes ». en. In : *Computational Materials Science* 20.3-4 (mar. 2001), p. 285-292. ISSN : 09270256. DOI : 10.1016/S0927-0256(00)00184-1. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025600001841> (visité le 19/02/2021).
- [3] Philippe BEAUCAGE. « Processus de nucléation et de cristallisation du silicium liquide à l'aide du potentiel de Stillinger-Weber ». fra. In : (2004). URL : <https://papyrus.bib.umontreal.ca/xmlui/handle/1866/14762> (visité le 25/02/2021).
- [4] Simon BÉLANGER. *Croissance épitaxiale de GaAs sur substrats de Ge par épitaxie par faisceaux chimiques*. fre. Université de Sherbrooke, 2010. ISBN : 9780494707821. DOI : <http://savoirs.usherbrooke.ca/handle/11143/1561>. URL : <https://savoirs.usherbrooke.ca/handle/11143/1561> (visité le 01/05/2021).
- [5] L. BELLAICHE et David VANDERBILT. « Electrostatic Model of Atomic Ordering in Complex Perovskite Alloys ». en. In : *Physical Review Letters* 81.6 (août 1998), p. 1318-1321. ISSN : 0031-9007, 1079-7114. DOI : 10.1103/PhysRevLett.81.1318. URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.81.1318> (visité le 07/05/2021).
- [6] M. W. CHASE. « NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition ». In : (1998), p. 1-1951.
- [7] Abhijit CHATTERJEE et Dionisios G. VLACHOS. « An overview of spatial microscopic and accelerated kinetic Monte Carlo methods ». en. In : *Journal of Computer-Aided Materials Design* 14.2 (mar. 2007), p. 253-308. ISSN : 0928-1045, 1573-4900. DOI : 10.1007/s10820-006-9042-9. URL : <http://link.springer>.

com/10.1007/s10820-006-9042-9 (visité le 18/04/2021).

- [8] Willem. J. P. van ENCKEVORT et al. « Epitaxy of Anthraquinone on (100) NaCl : A Quantitative Approach ». In : *Crystal Growth & Design* 18.9 (sept. 2018), p. 5099-5107. ISSN : 1528-7483. DOI : 10.1021/acs.cgd.8b00546. URL : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6150655/> (visité le 20/02/2021).
- [9] Fig. 2. Lennard-Jones 12-6 potential and Coulomb potential of the... en. URL : https://www.researchgate.net/figure/Lennard-Jones-12-6-potential-and-Coulomb-potential-of-the-Silicon-Oxygen-interaction-in_fig2_293808984 (visité le 07/05/2021).
- [10] A. GRZYBOWSKI, E. GWÓZDŹ et A. BRÓDKA. « Ewald summation of electrostatic interactions in molecular dynamics of a three-dimensional system with periodicity in two directions ». en. In : *Physical Review B* 61.10 (mar. 2000), p. 6706-6712. ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : 10.1103/PhysRevB.61.6706. URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.6706> (visité le 07/05/2021).
- [11] Andrea C LEVI et Miroslav KOTRLA. « Theory and simulation of crystal growth ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 9.2 (jan. 1997), p. 299-344. ISSN : 0953-8984, 1361-648X. DOI : 10.1088/0953-8984/9/2/001. URL : <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/9/2/001> (visité le 25/02/2021).
- [12] *Molecular-beam epitaxy*. en. Page Version ID : 1004816402. Fév. 2021. URL : https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Molecular-beam_epitaxy&oldid=1004816402 (visité le 20/02/2021).
- [13] Ronald M. PRATT. « Madelung constants for ionic crystals using the Ewald sum ». In : *Jurnal Kejuruteraan* 13 (2001), p. 21-39. URL : <http://www.ukm.my/jkukm/wp-content/uploads/2016/03/21-39.pdf> (visité le 25/02/2021).
- [14] M. C. ROBINSON et A. C. Hollis HALLETT. « THE STATIC DIELECTRIC CONSTANT OF NaCl, KCl, AND KBr AT TEMPERATURES BETWEEN 4.2 °K AND 300 °K ». en. In : *Canadian Journal of Physics* 44.10 (oct. 1966), p. 2211-2230. ISSN : 0008-4204, 1208-6045. DOI : 10.1139/p66-179. URL : <http://www.nrcresearchpress.com/doi/10.1139/p66-179> (visité le 03/05/2021).
- [15] *Sodium chloride*. en. Page Version ID : 1006277808. Fév. 2021. URL : https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Sodium_chloride&oldid=1006277808 (visité le 20/02/2021).
- [16] Malliga SUEWATTANA, Henry KRAKAUER et Shiwei ZHANG. « Kinetic Monte Carlo simulations of crystal growth in ferroelectric alloys ». en. In : *Physical Review B* 71.22 (juin 2005), p. 224101. ISSN : 1098-0121, 1550-235X. DOI : 10.1103/PhysRevB.71.224101. URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.224101> (visité le 20/04/2021).
- [17] Charles TAHAN. « Kinetic Monte Carlo simulations of crystal growth in ferroelectric materials ». en. In : *AIP Conference Proceedings*. T. 582. Williamsburg, Virginia (USA) : AIP, 2001, p. 118-127. DOI : 10.1063/1.1399696. URL : <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1399696> (visité le 18/04/2021).
- [18] Thomas J WALLS. « Kinetic Monte Carlo simulations of perovskite crystal growth with long range Coulomb interactions ». Thèse de doct. College of William et Mary, 1999.

VII. ANNEXE

A. Rugosité à divers T [°K] et $\Delta\mu$

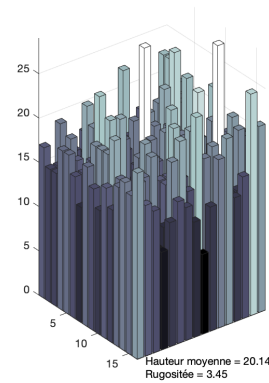


Fig. 18. Cristal de NaCl, $T=800$, $\Delta\mu=0$

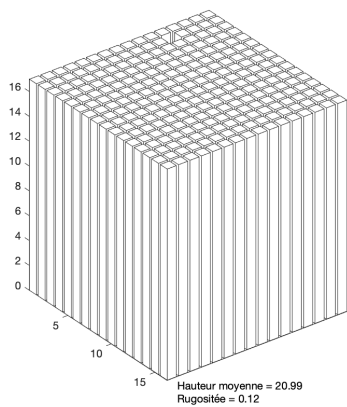


Fig. 19. Cristal de NaCl, $T=800$, $\Delta\mu=1$

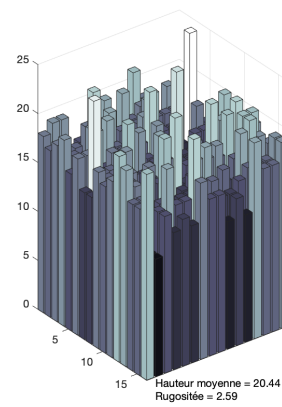


Fig. 22. Cristal de NaCl, $T=1000$, $\Delta\mu=1$

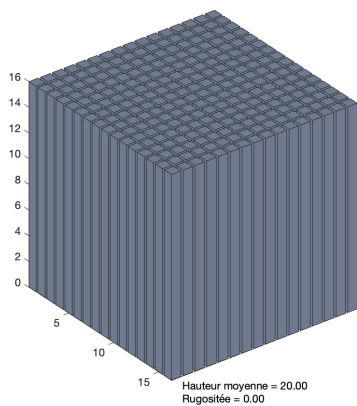


Fig. 20. Cristal de NaCl, $T=800$, $\Delta\mu=2$

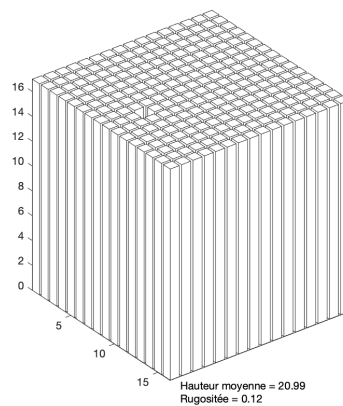


Fig. 23. Cristal de NaCl, $T=1000$, $\Delta\mu=2$

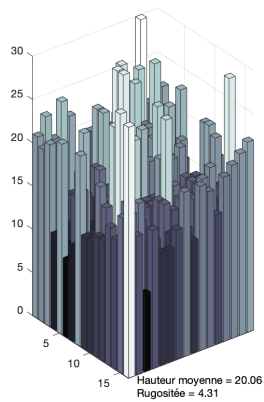


Fig. 21. Cristal de NaCl, $T=1000$, $\Delta\mu=0$

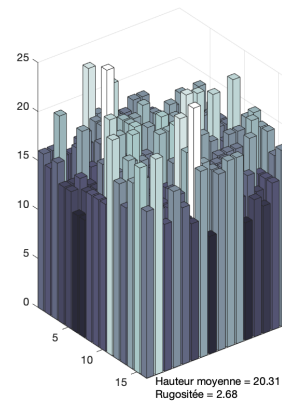


Fig. 24. Cristal de NaCl, $T=1200$, $\Delta\mu=1$

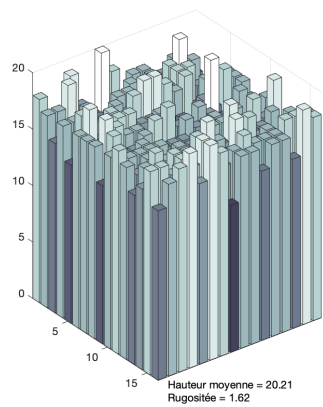


Fig. 25. Cristal de NaCl, $T=1200$, $\Delta\mu=2$

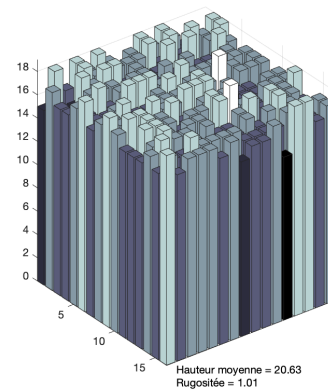


Fig. 28. Cristal de NaCl, $T=1200$, $\Delta\mu=2.4$

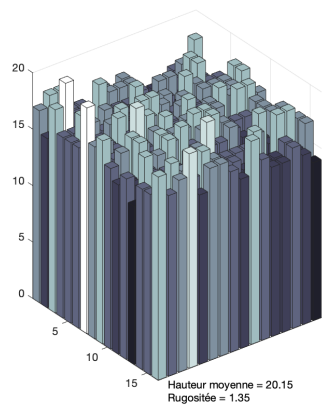


Fig. 26. Cristal de NaCl, $T=1200$, $\Delta\mu=2.2$

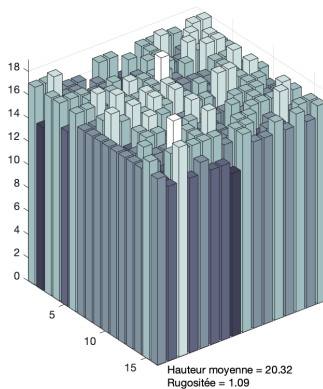


Fig. 27. Cristal de NaCl, $T=1200$, $\Delta\mu=2.3$