

Diffusion d'adatoms de Cu en présence d'îlots CFC et HCP sur Cu(111)

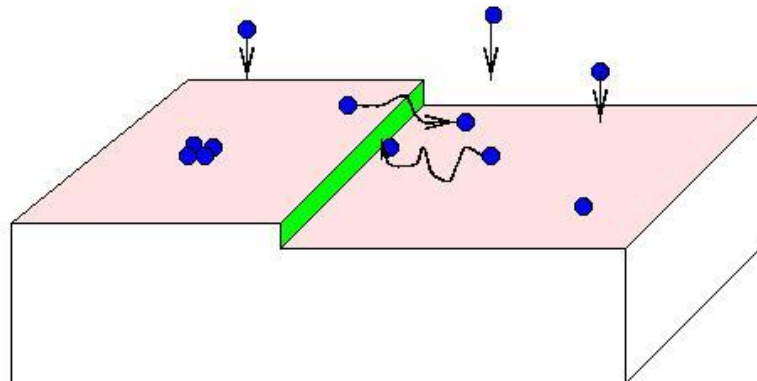
**Cosmin Marinica ¹, Cyrille BARRETEAU ¹,
Marie Catherine Desjonquères ¹
et Daniel Spanjaard ²**



¹ Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces (SPSCI)
Groupe Modélisation Surfaces Interfaces et Nanostructures (MSIN)
DRECAM, CEA-Saclay, 91191 Gif sur Yvette

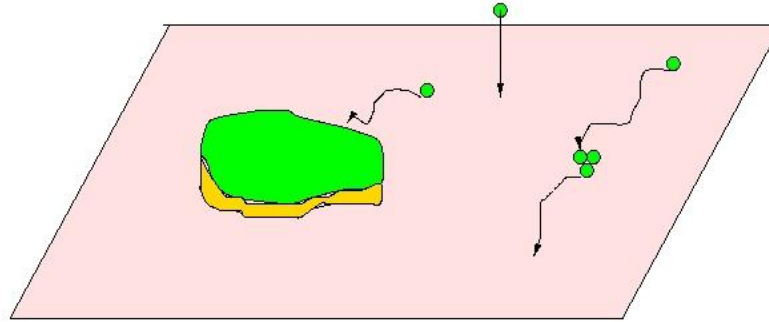


² Laboratoire de Physique des Solides (LPS)
Université Paris Sud, 91405 Orsay



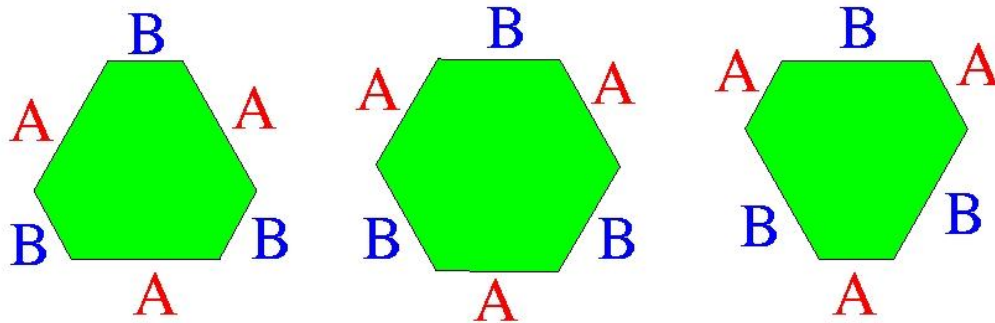
Introduction

Processus de diffusion croissance

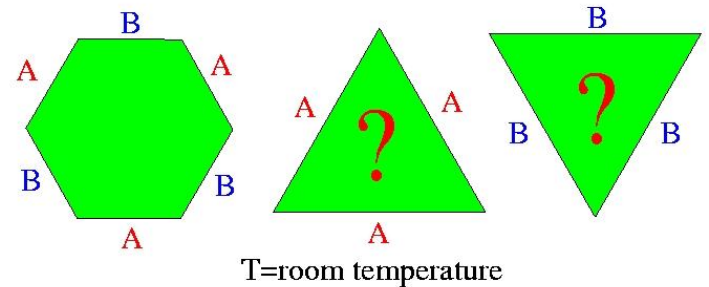


Des expériences étranges

Pt(111) Michely et al



Ludovic Douillard



T

Pointe en haut ou pointe en bas?

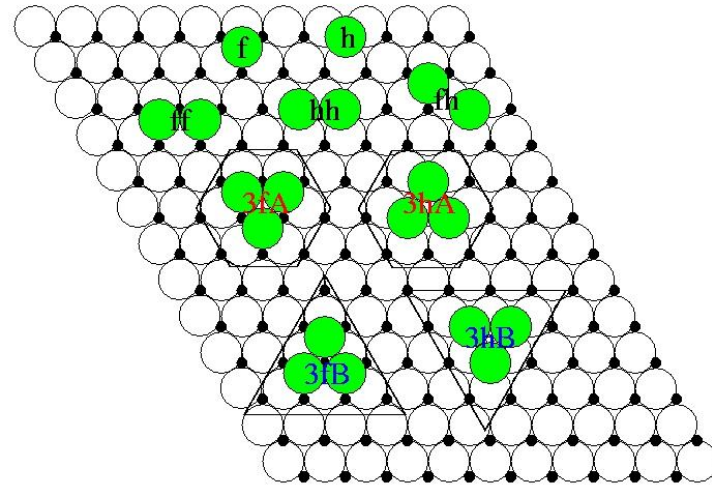
Le mystère des triangles

Geometrie de la surface (111)

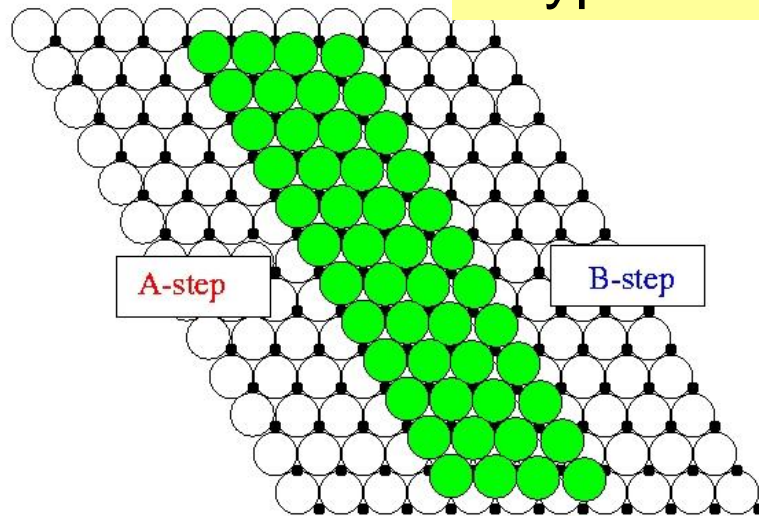
2 types de site d'adsorption

f = fcc

h = hcp

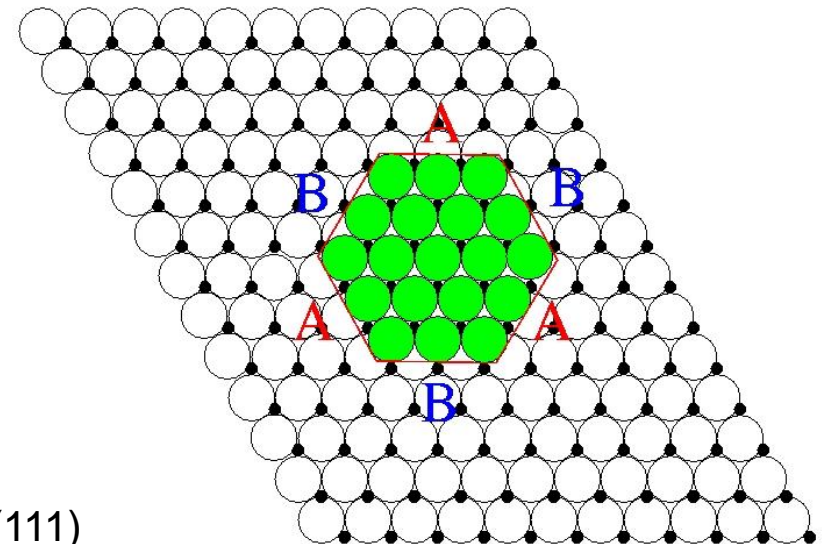


2 types de marches



Contremarche (100)

Contremarche (111)



Potentiel empirique

Embedding Atom Model (EAM)

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ j \neq i}} V(r_{ij}) + \sum_i \underbrace{F(\bar{\rho}_i)}_{\text{énergie d'immersion}}$$

$$\bar{\rho} = \underbrace{\sum_{j \neq i} \rho(r_{ij})}_{\text{densité électronique}}$$

Mishin *et al.*
PRB **63**, 224106

Expression analytique

$F(\rho)$ $V(r)$ $\rho(r)$

$F(\rho)$ 8 paramètres

$V(r)$ 15 paramètres

$\rho(r)$ 5 paramètres

exactement: énergie de cohésion, B
et $F(0)=0$ \Rightarrow 5 paramètres

exactement: distance d'équilibre
et $\rho=1$ à l'équilibre

\Rightarrow 18 paramètres

23 paramètres

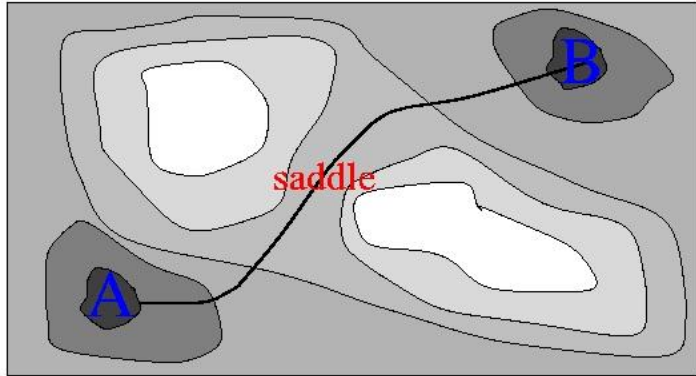
Grande base de données

- constantes élastiques, • quelques fréquences vibrationnelles
- énergie de formation de lacune relaxée
- énergie de migration et **énergie de faute d'empilement**
- coefficient de dilatation thermique,
- distance d'équilibre du dimère
- énergie d'excès ab-initio de bcc et **hcp / fcc**
- énergies ab-initio du solide et dimère sous compression

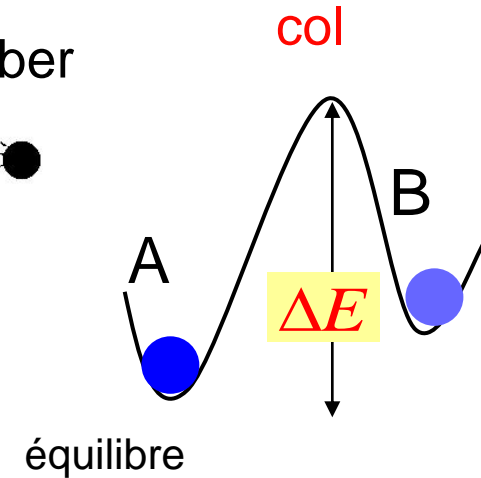
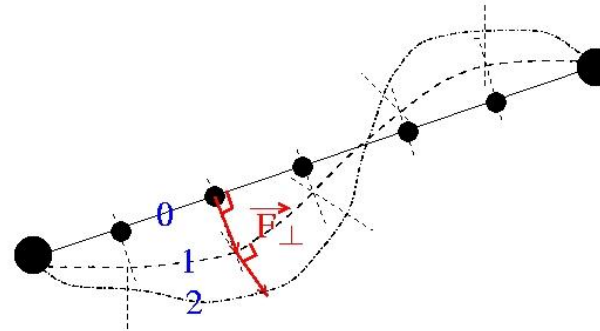
Methodes

Calcul « statique »

Chemin d'énergie minimum



Algorithme d'Ulitsky-Elber



Théorie de l'état de transition (TET)

Fréquence de saut

$$\Gamma_{A \rightarrow B} = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

préfacteur (Vineyard)

$$\nu_0 = \frac{\prod_{p=1}^{p=3N} \nu_p^e}{\prod_{p=1}^{p=3N-1} \nu_p^c}$$

Coefficient de diffusion

$$D = \frac{nl^2}{2\alpha} \Gamma_{A \rightarrow B} = \frac{l^2}{2\alpha} \Gamma$$

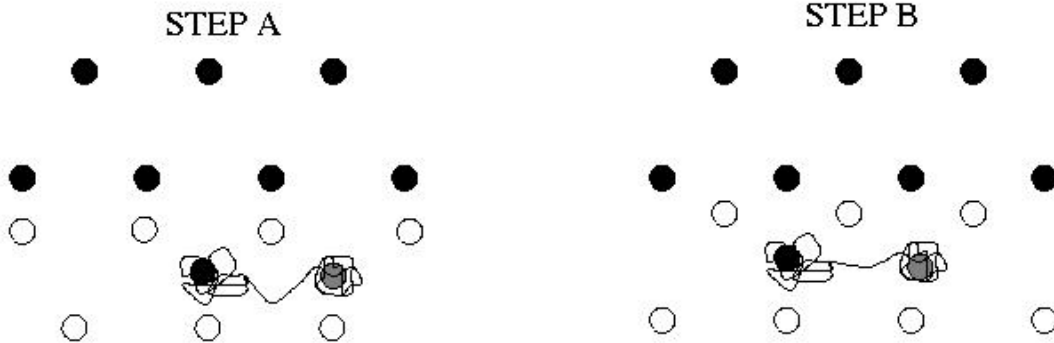
Fréquence de diffusion

$$\Gamma = 2\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

$n = 2$ (canaux); $\alpha = 1$ (marche)

Methodes

Dynamique moléculaire (DM)



Algorithme Velocity-Verlet

Pas d'intégration $dt = 3.5\text{fs}$

Temps d'une simulation $1.6 \cdot 10^6 dt$

Nombre de simulation: $N(T)$

Température 300K-600K

Calcul du coefficient de diffusion $D(T)$

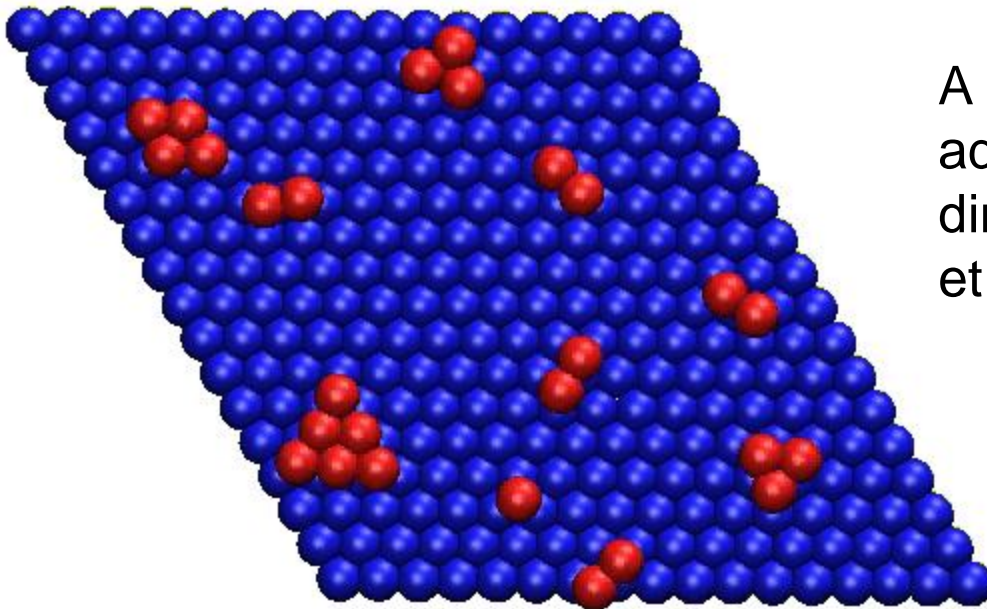
$$D(T) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (r(t))^2 \rangle}{2t} = \frac{l^2}{2} \frac{(N_1 + 4N_2 + 9N_3)}{t_{\text{sim}}} = \frac{l^2}{2} \Gamma$$

$$\Gamma = \frac{(N_1 + 4N_2 + 9N_3)}{t_{\text{sim}}} \quad N_i: \text{nb de saut de longueur } l \times i$$

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \left\{ \begin{array}{l} \Gamma_0 \text{ et } \Delta E \\ \text{Obtenus par ajustement d'une courbe Arrhenius} \\ \ln(\Gamma) = f\left(\frac{1}{k_B T}\right) \rightarrow \text{Belle droite...} \end{array} \right.$$

Premiers stades de la croissance

27 adatoms déposés au hasard sur Cu(111)

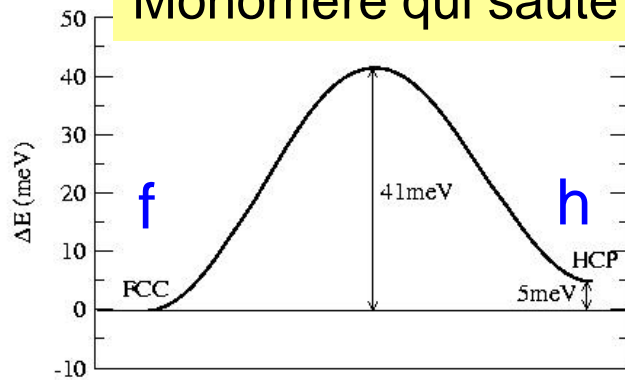


A 300K après 15ns tous les adatoms se sont associés en dimères trimères (etc...) et continuent de diffuser en bloc

Barrières très faibles
Mouvements collectifs

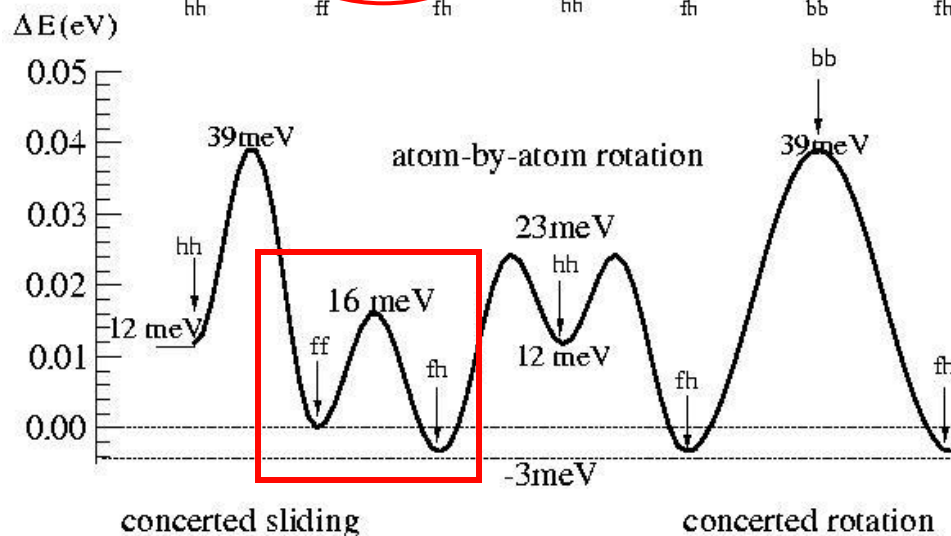
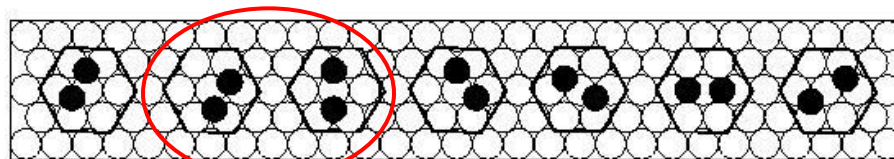
Premiers stades de la croissance

Monomère qui saute



	Theo.	Exp.
$E_{f \rightarrow h}$	41 meV	37 ± 5 meV
$E_h - E_f$	5 meV	4-8 meV

Dimère qui tourne en rond

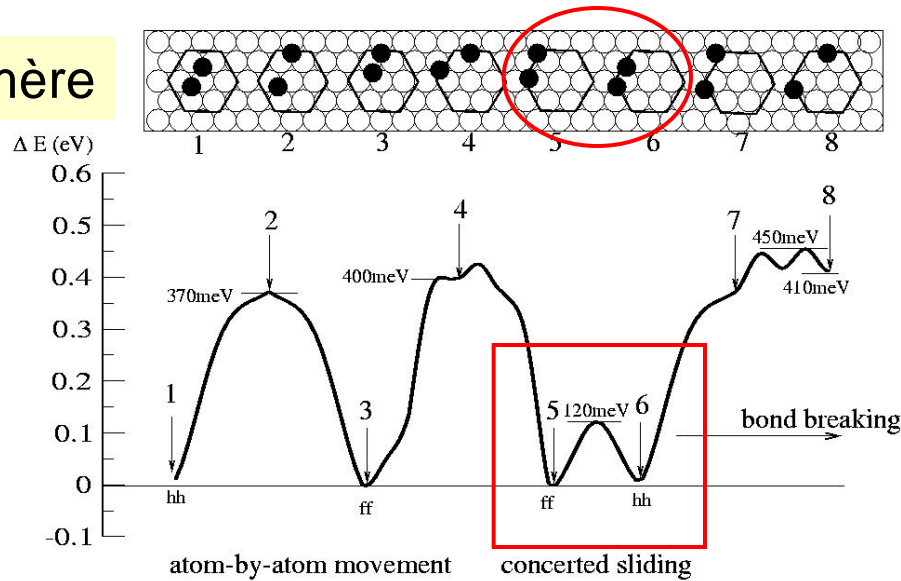


	Theo.	Exp.
$E_{ff \rightarrow fh}$	16 meV	18 ± 3 meV
$E_{fh} - E_{ff}$	-3 meV	1 meV

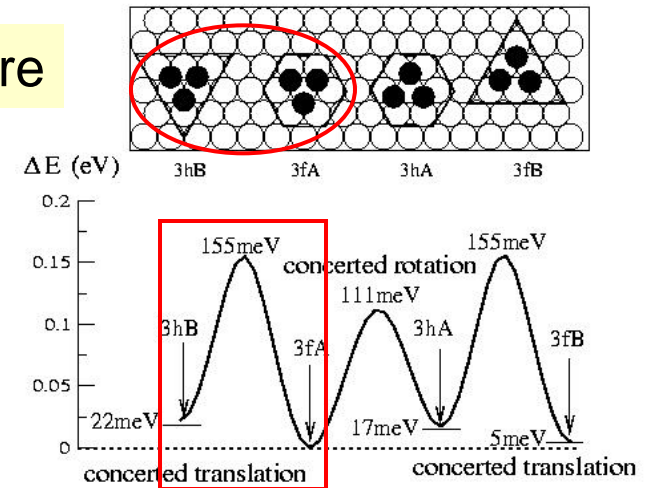
Exp.: Repp. *et al* PRL **91**, 206102

Mouvement diffusif des petits îlots

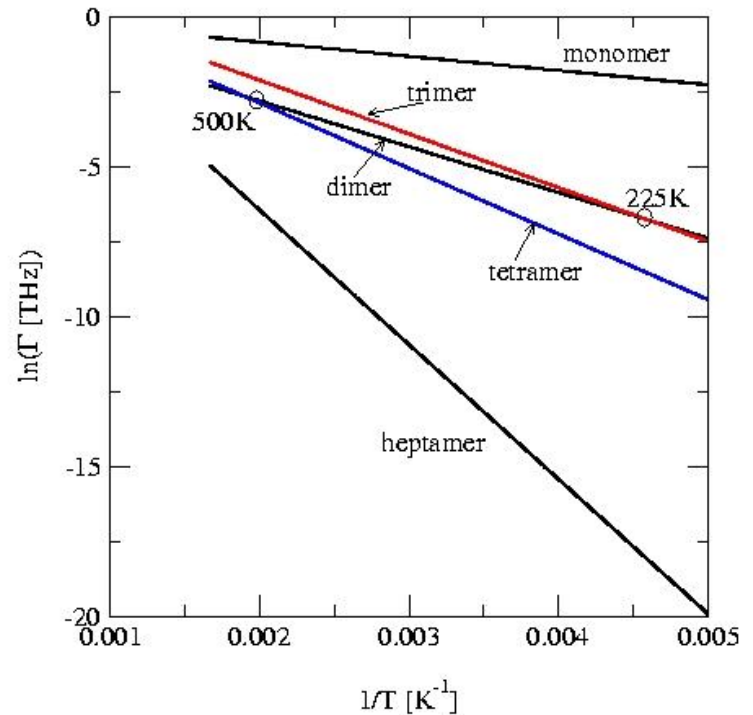
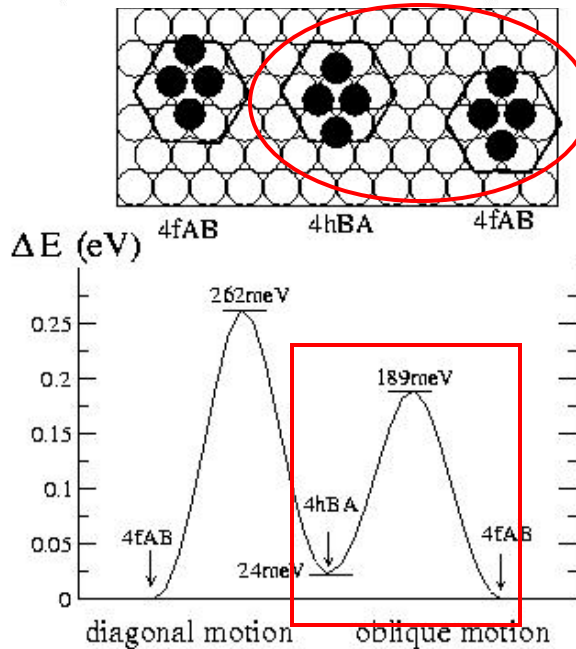
dimère



trimère



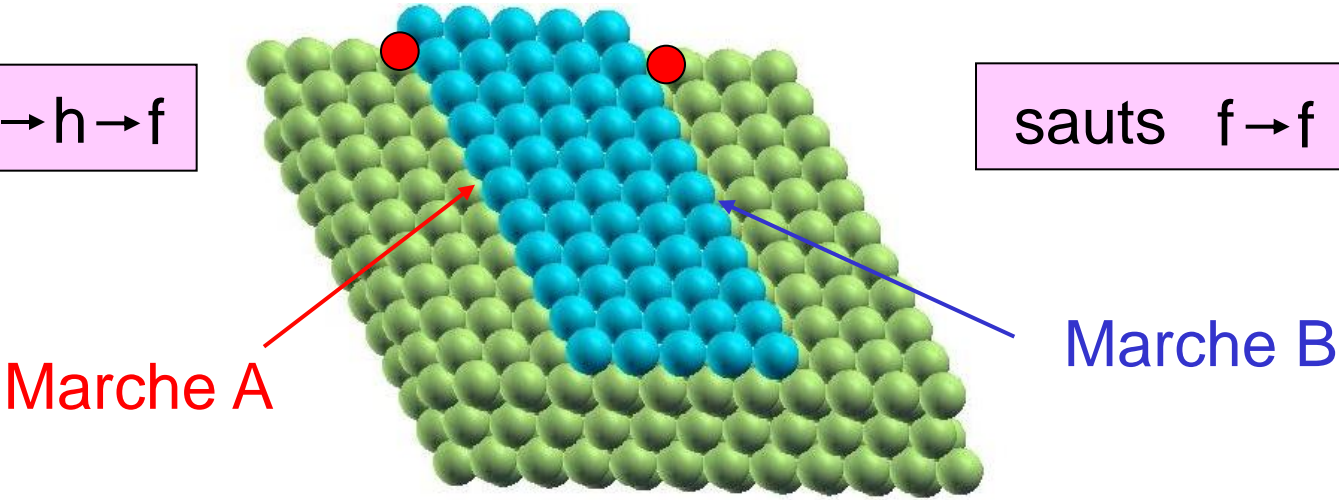
tetramère



Diffusion le long de marches droites

sauts $f \rightarrow h \rightarrow f$

sauts $f \rightarrow f$



Calcul TET

marche	A		B	
	FCC	HCP	FCC	HCP
ΔE (meV)	247	235	312	302
$\Gamma_0=2\nu_0$ (THz)	7.84	8.54	7.44	8.04

$$\Delta E_{hcp} < \Delta E_{fcc}$$

$$\Delta E_A < \Delta E_B$$

Pas d'effet Meyer Neldel

Diffusion le long de marches droites

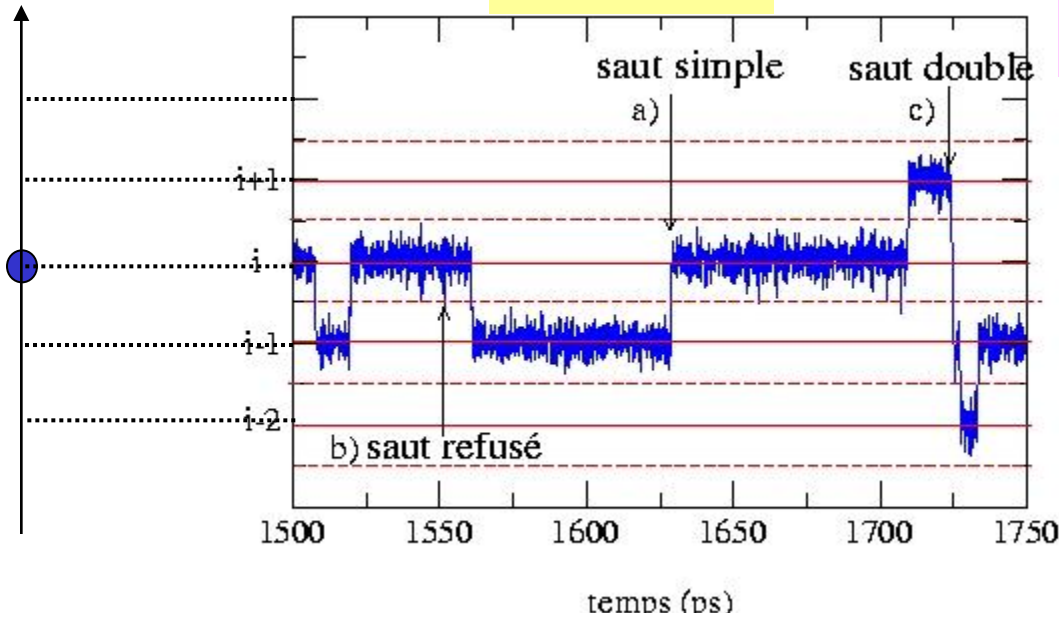
Calcul DM

Compter les sauts et les « rejets »

Temps de thermalisation

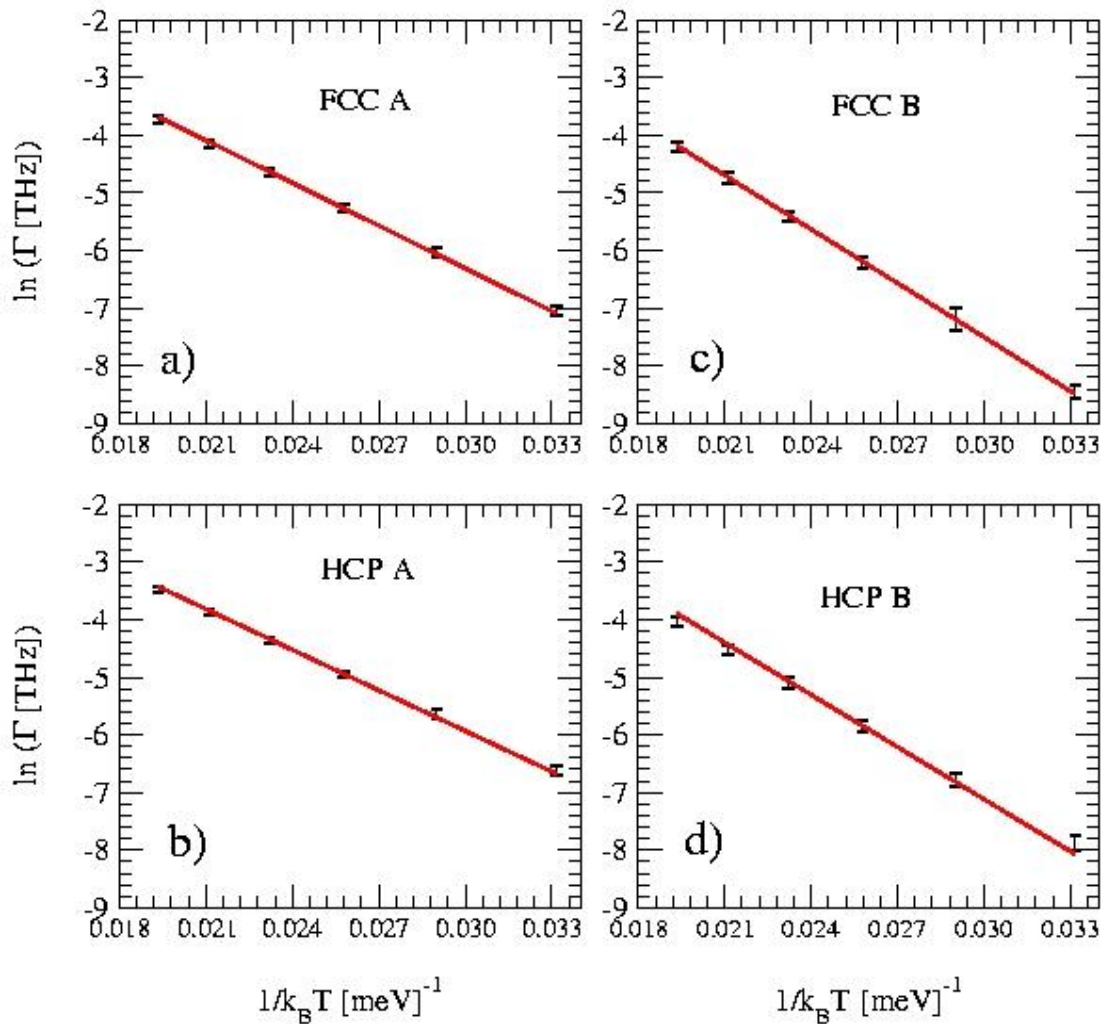
$$\tau_{\text{th}} = a \left(\frac{m}{k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \approx \text{ps}$$

Ferrando & Tréglià PRB 58,12667 (1998)



Step type		A								B							
Stripe geometry		FCC				HCP				FCC				HCP			
T(K)	t(ns)	N_1	N_2	N_3	N_r	N_1	N_2	N_3	N_r	N_1	N_2	N_3	N_r	N_1	N_2	N_3	N_r
350	165.9	277	3	0	258	401	9	0	180	71	0	0	137	115	3	0	83
400	98.0	391	17	1	382	608	19	1	343	127	3	1	259	193	7	0	187
450	77.7	696	21	1	582	953	30	2	553	275	8	0	478	377	16	1	384
500	58.8	960	33	3	875	1394	38	3	727	447	19	0	779	544	31	5	561
550	39.2	977	55	4	993	1323	60	3	815	540	36	4	842	603	50	4	722
600	30.8	1159	57	7	1020	1448	88	9	926	709	38	7	1249	769	57	8	910

Diffusion le long de marches droites



Calcul DM

marche	A		B	
	FCC	HCP	FCC	HCP
empilement	FCC	HCP	FCC	HCP
$\langle \kappa \rangle$ (trans.)	0.52	0.64	0.36	0.50
ΔE (meV)	239	226	308	279
Γ_0 (THz)	5.0	4.9	11.6	7.8
ΔE (meV)	247	235	312	302
Γ_0 (THz)	6.0	6.1	12.8	14.0

Calcul TET

ΔE (meV)	247	235	312	302
Γ_0 (THz)	7.84	8.54	7.44	8.04

$$\kappa_A > \kappa_B$$

$$\kappa_{\text{HCP}} > \kappa_{\text{FCC}}$$

Coefficient de transmission dépend de la géométrie

$$\Gamma_{0A} < \Gamma_{0B}$$

Effet Meyer Neldel

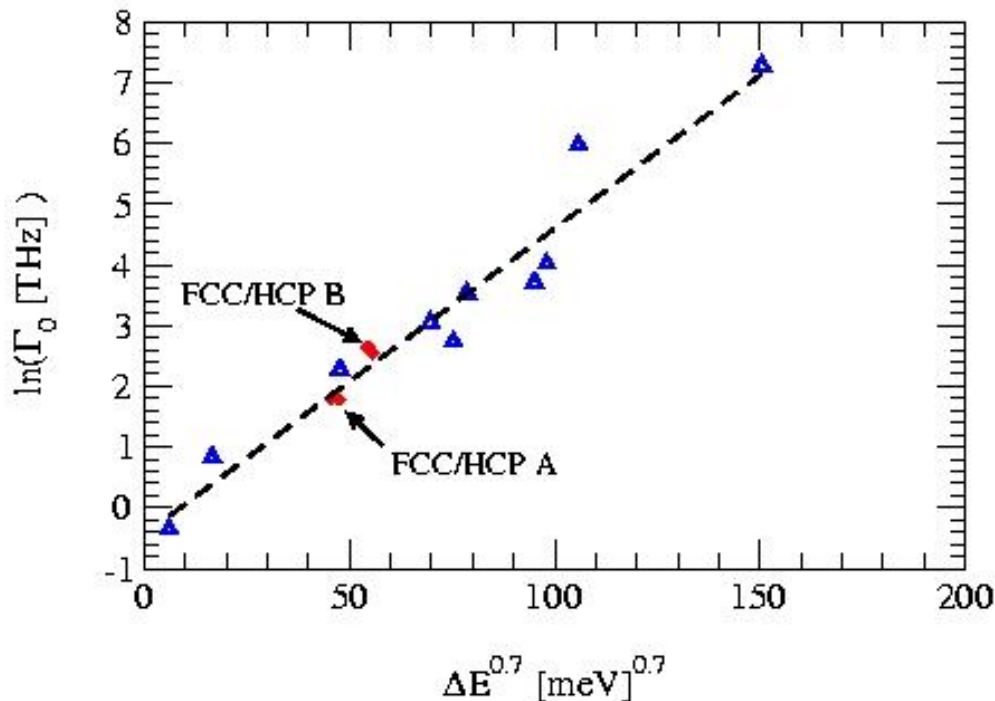
Meyer Neldel et la courbe universelle

Dépendance exponentielle du préfacteur avec la barrière de diffusion

$$\Gamma_0 = \Gamma_{00} \exp\left(\frac{\Delta E}{\Delta_0}\right)^\alpha$$

$$\alpha = 0.7 \quad \Delta_0 = 74 \text{ meV} \quad \Gamma_{00} = 0.74 \text{ THz}$$

Courbe « universelle »

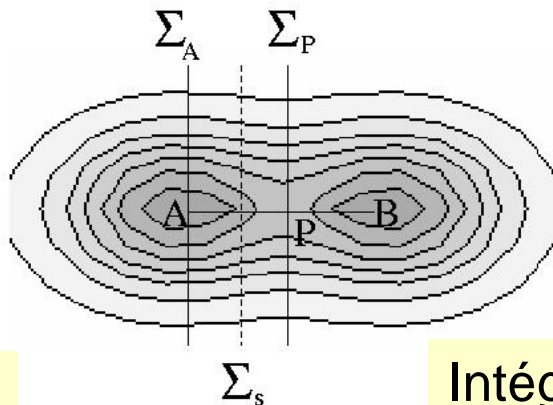


Boisvert et al.
PRL 75, 469 (1995)

Cu, Au, Ag, Ni, Pd

Approximation harmonique et intégration thermodynamique

$$\Gamma_{TET}^{A \rightarrow B} = \frac{\langle v_s \theta(v_s) \delta(s - s_P) \rangle}{\langle \theta(s_P - s) \rangle}$$



$\langle \Omega \rangle$: moyenne canonique
 s : "coordonnée de réaction"

Approximation Harmonique

$$\Gamma_{TET}^{A \rightarrow B} = \frac{k_B T}{h} \frac{Z_{\Sigma_P}}{Z_A}$$

$$\Gamma_{TET-AH}^{A \rightarrow B} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta E + \Delta F_{vib}}{k_B T}\right)$$

$$\frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F_{vib}}{k_B T}\right) \rightarrow \nu_0 = \frac{\prod_{i=1}^{3N} \nu_i^A}{\prod_{i=1}^{3N-1} \nu_i^P} \quad (T \approx T_{Debye})$$

$$\Gamma_0^{AH} = n \nu_0$$

$$\Gamma = \Gamma_0^{AH} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

Intégration Thermodynamique

$$\Gamma_{TET}^{A \rightarrow B} = \nu(T) \frac{Z_{\Sigma_P}}{Z_{\Sigma_A}} = \nu(T) \exp\left(-\frac{\Delta W}{k_B T}\right)$$

$W(s)$ = "potential of mean force"

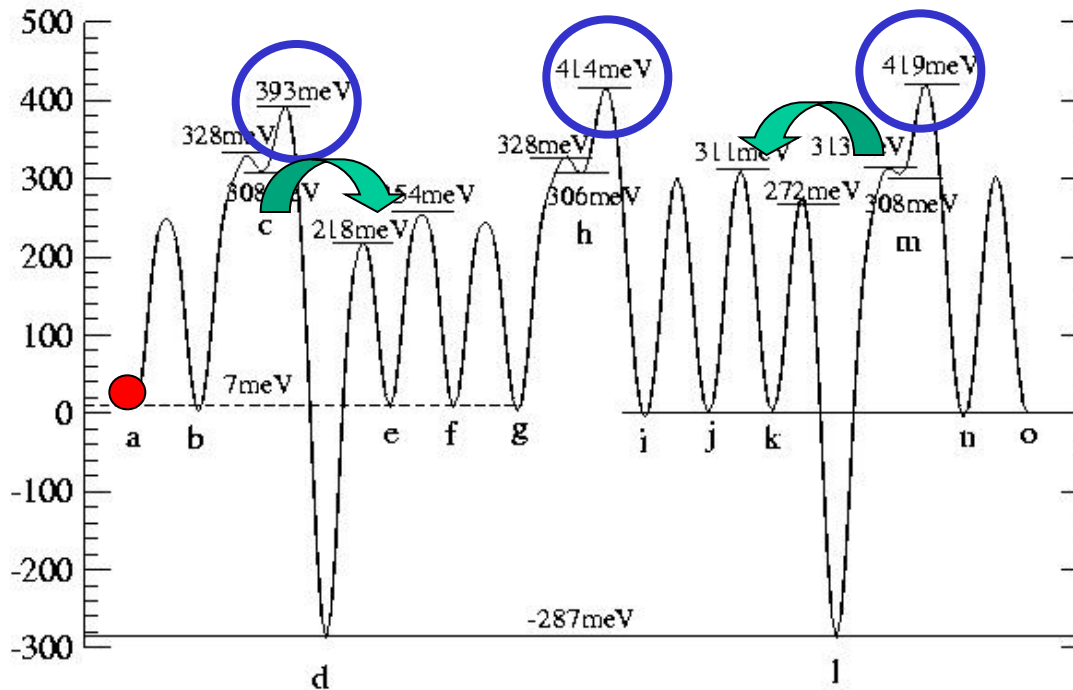
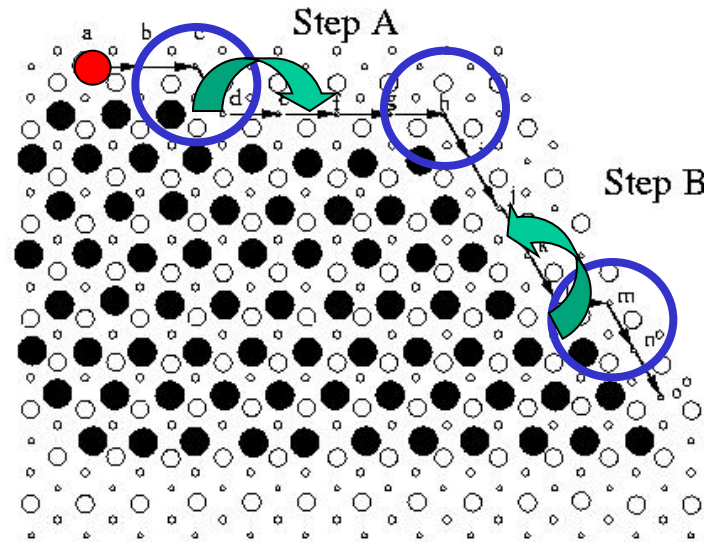
$$\nu(T) = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \left[\int_{-\infty}^{s_P} \exp\left(-\frac{\Delta W}{k_B T}\right) ds \right]^{-1}$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta W &= \Delta E_{IT} - T \Delta S_{IT} \\ \nu(T), \kappa(T) \end{aligned} \right\} \text{calcul DM contraint}$$

$$\Gamma_0^{IT} = n \kappa \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right)$$

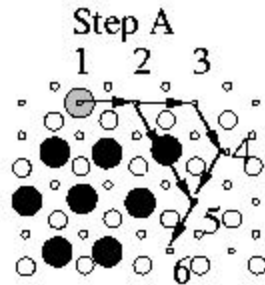
$$\Gamma = \Gamma_0^{IT} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

Diffusion le long de marches « fautées »

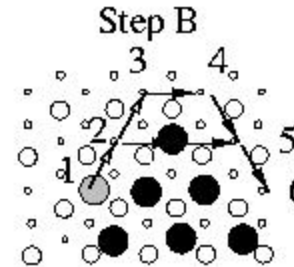


Passage d'un coin A-A et B-B

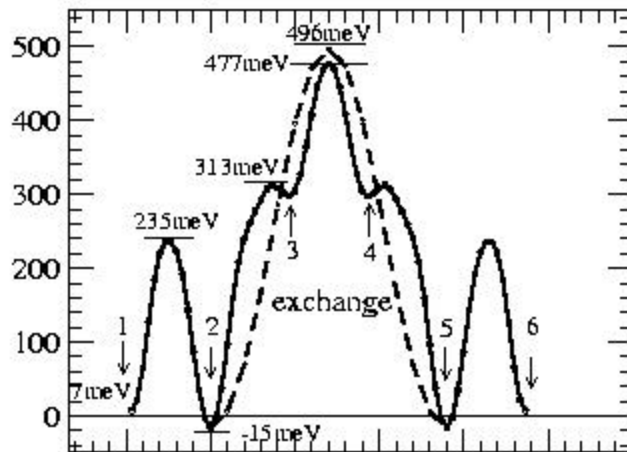
a)



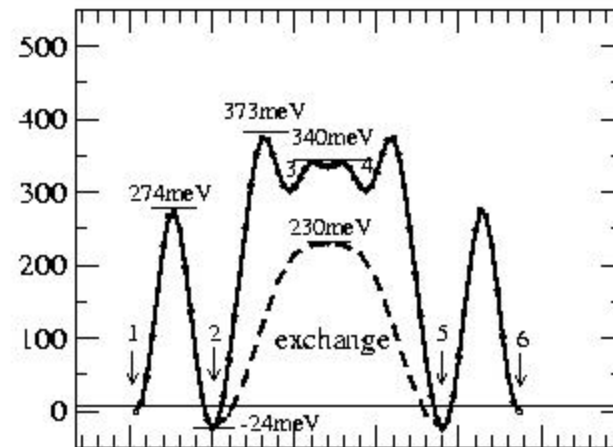
b)



E(meV)

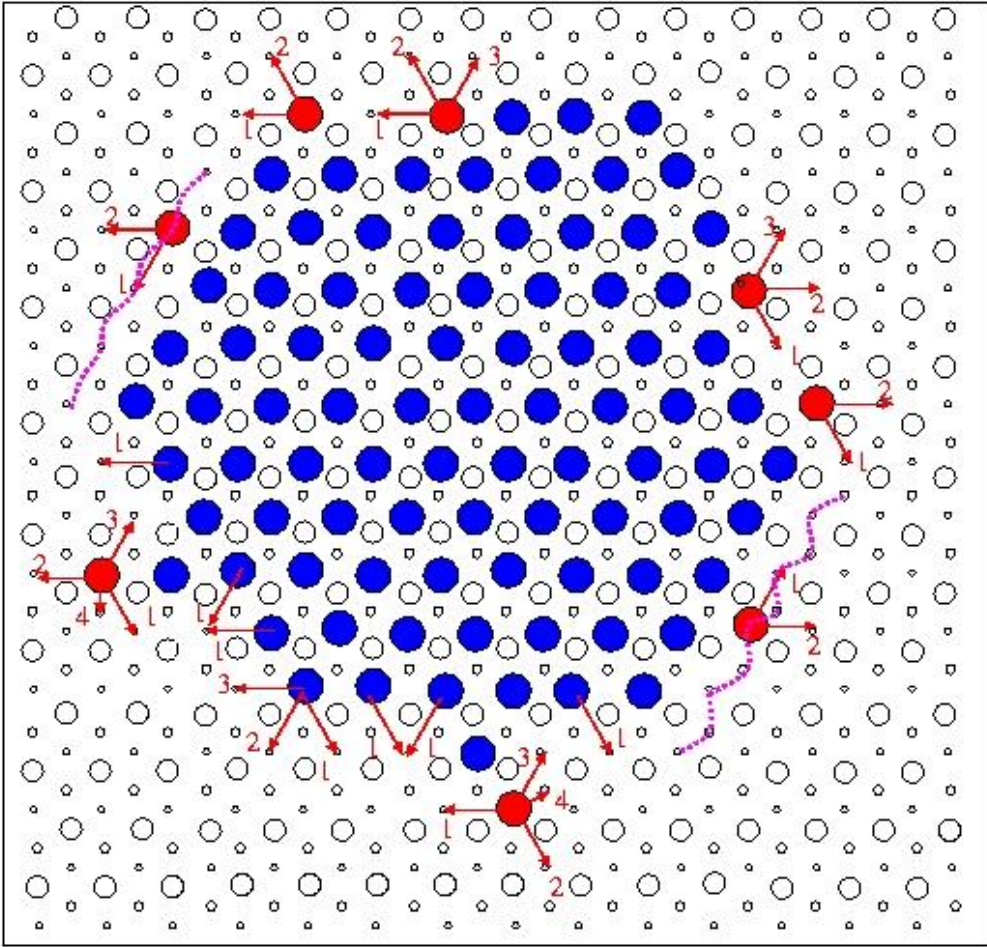


E(meV)



Passage du coin B par échange largement favorisé

LA TOTALE



Conclusion et perspectives

- îlots de $N=5-6$ atomes sont mobiles.
- Barrière plus haute le long des marches A.
- Barrière légèrement plus basse en hcp qu'en fcc.
- Effet Meyer Neldel (dynamique): préfacteur croit avec la barrière.

Origine des îlots triangulaires?

- Simulation de Monte Carlo Cinétique.
- Croissance 3D: influence de la barrière Schwobel (forte asymétrie entre marches A et B).