POLYPUBLIE
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Étude de phénomènes cinétiques à longue portée lors de la croissance épitaxiale à l'aide de la méthode Monte Carlo cinétique
Auteur: Author:	Alexandre Beausoleil
Date:	2012
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Beausoleil, A. (2012). Étude de phénomènes cinétiques à longue portée lors de la croissance épitaxiale à l'aide de la méthode Monte Carlo cinétique [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/925/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/925/
Directeurs de recherche: Advisors:	Alain Rochefort, & Patrick Desjardins
Programme: Program:	Génie physique

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DE PHÉNOMÈNES CINÉTIQUES À LONGUE PORTÉE LORS DE LA CROISSANCE ÉPITAXIALE À L'AIDE DE LA MÉTHODE MONTE CARLO CINÉTIQUE

ALEXANDRE BEAUSOLEIL
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ DOCTOR
(GÉNIE PHYSIQUE)
AOÛT 2012

© Alexandre Beausoleil, 2012.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

ÉTUDE DE PHÉNOMÈNES CINÉTIQUES À LONGUE PORTÉE LORS DE LA CROISSANCE ÉPITAXIALE À L'AIDE DE LA MÉTHODE MONTE CARLO CINÉTIQUE

présentée par : BEAUSOLEIL Alexandre.
en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiæ Doctor
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. MARLEAU Guy, Ph.D., président
M. ROCHEFORT Alain, Ph.D., membre et directeur de recherche
M. DESJARDINS Patrick, Ph.D., membre et codirecteur de recherche
M. LEWIS Laurent, Ph.D., membre
M. GRANT Martin, Ph.D., membre

À mes parents et mes soeurs qui m'ont procuré sécurité et bien-être,
À Geneviève qui me procure amour, fous rires et bonheur,
À Charles, Félix et Maxence qui me procurent joie, émerveillement et fantaisie,
Je vous aime...

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de doctorat, Alain Rochefort et Patrick Desjardins qui ont toujours été disponibles. Ils ont su me laisser une immense liberté dans mes recherches, ce qui a rendu mon travail d'autant plus intéressant et stimulant. Les discussions que j'ai eu avec eux étaient toujours des plus pertinentes. Je tiens particulièrement à les remercier pour la latitude qu'ils m'ont donnée lorsque j'ai voulu enseigner, ce qui impliquait un travail moins assidu sur ma thèse.

Je reconnais que le soutien financier du Fonds québécois de recherche – Nature et technologies (FQRNT) a été d'une grande aide pendant ma maîtrise et mon doctorat, tout comme les bourses du groupe des couches minces (GCM) et de l'École Polytechnique de Montréal. Je reconnais aussi que les heures de calcul informatique octroyées par le Réseau québécois de calcul de haute performance (RQCHP) m'ont permis d'approfondir mes recherches.

Un doctorat n'est jamais l'oeuvre d'une seule personne. Ce doctorat, je le dois à ma conjointe, Geneviève qui m'a toujours soutenu, malgré les sacrifices que mes travaux de recherche impliquaient. Merci pour ton support et ton amour.

J'ai tenté, pendant ces quelques années de travail acharné, de ne jamais négliger mes enfants, Charles, Félix et Maxence, mes rayons de soleil.

Pour Charles, sept ans, qui entrera sous peu en deuxième année du primaire, ma situation est très étrange : j'ai délibérément choisi de rester à l'école alors que ce n'était pas obligatoire. Charles, sache qu'il est possible d'aimer apprendre. Je suis d'ailleurs convaincu que tu y prendras goût. Ce n'est qu'une question de temps. Garde ta sincérité et ta spontanéité mon trésor.

Pour Félix, quatre ans, ma situation est très étrange : j'utilise toujours un ordinateur, mais jamais pour jouer à des jeux vidéo ou écouter des films. Garde ta joie de vivre et ton insouciance mon trésor.

Pour Maxence, deux ans, ma situation est très étrange : je suis debout, peu importe l'heure de la nuit à laquelle il se réveille. Garde ta détermination et ta candeur mon trésor.

Je remercie aussi mes partenaires de recherche, Stéphane Bedwani, Louis-Philippe Simoneau, Arnaud Maillard, Nicolas Boulanger-Lewandowski, Ramón Martinez, Étienne Bayard, Steve Allen, Philippe Cauchon-Voyer et Mohamed Layachi avec qui le travail était aussi une partie de plaisir.

Finalement, je remercie ma famille et mes amis qui ont toujours été derrière moi à m'encourager.

Merci, merci encore...

RÉSUMÉ

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier les phénomènes cinétiques à longue portée lors de la croissance épitaxiale à l'aide de la méthode Monte Carlo cinétique (KMC). Nous étudions d'abord l'impact des sauts à longue portée et du régime d'agrégation réversible sur la croissance d'une surface singulière. Nous présentons ensuite une variante de la méthode KMC qui permet de réduire les temps de simulations. À l'aide de cette nouvelle méthode, nous analysons finalement l'impact de la germination sur la croissance de surfaces vicinales.

Dans une étude de l'impact de l'agrégation réversible et de la loi de Meyer-Neldel sur la croissance épitaxiale, nous observons que la densité d'atomes, de même que la densité de petits îlots est telle que la distribution de taille des îlots est bimodale. Les fréquents événements de détachement font ainsi croître le nombre d'atomes non liés aux îlots et cette grande densité augmente par le fait même la probabilité de germination, menant à une importante densité de petits îlots. Dans un tel cas, ces petits îlots sont métastables en ce sens qu'ils ont une grande probabilité de se fragmenter suite à un événement de détachement. Les sauts à longue portée accentuent la distinction entre les deux modes de cette distribution en permettant aux atomes détachés de s'éloigner davantage des îlots. Ainsi, les sauts à longue portée font augmenter le coefficient de diffusion effectif des atomes qui présente alors un comportement supra-Arrhenius d'autant plus important que la portée maximale des sauts est grande. Ce comportement ne peut être compensé par la modification de la température de croissance puisque les taux d'activation de tous les événements varient de façon non linéaire avec cette température.

Puisque les événements les plus fréquents dans nos simulations sont les événements de diffusion simple (alors qu'un atome n'est pas encore incorporé à un îlot), qui comptent pour près de 80% de la totalité des événements simulés, nous développons une variante de la méthode KMC qui permet de réduire le temps de calcul requis pour de tels événements. Pour ce faire, nous catégorisons les atomes en deux groupes, l'un contenant les atomes assez loin des autres pour pouvoir être considérés comme exempts d'interaction (en lien avec le modèle utilisé dans nos simulations KMC) et l'autre contenant tous les atomes *liés*. Cette condition de "non interaction" permet alors de réduire le nombre de mises à jour requises lors de la diffusion des atomes concernés sans nécessiter d'approximation par rapport à la méthode KMC. Nous présentons alors une nouvelle méthode qui porte le nom de LAUKMC pour *low adatom update KMC*. Nos simulations appliquant une telle stratégie sont jusqu'à environ

quatre fois plus rapides que des simulations KMC équivalentes en régime d'écoulement de marches. Nous appliquons par la suite une procédure de rattachement des atomes immédiatement après leur détachement, ce qui permet alors à nos simulations d'être jusqu'à environ six fois plus rapides que les simulations KMC équivalentes. Ce gain de rapidité est d'autant plus grand que le nombre d'atomes hors de portée d'interaction est grand et que le régime est fortement réversible. Dans des conditions de croissance où la diffusion est limitée et l'agrégation est pratiquement irréversible, la méthode LAUKMC se comporte comme les simulations KMC et engendre peu de réduction du temps de simulation.

Les longueurs de germination de première ($\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$) et de seconde ($\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$) couches permettent d'élaborer un diagramme de phase pour décrire la transition du régime d'écoulement de marche au régime de croissance d'îlots tridimensionnels couche par couche en passant par le régime de croissance d'îlots bidimensionnels. En comparant la largeur des terrasses (W) avec ces longueurs de germination sur le diagramme de phase, nous pouvons prédire que lorsque $W < \mathcal{L}_{\mathrm{n}}$, les instabilités de méandres de Bales-Zangwill ou de barrière d'Ehrlich-Schwoebel de cran se manifesteront puisque le régime de croissance en est un d'écoulement de marches. Si la largeur des terrasses est telle que $\mathcal{L}_{\mathrm{n}} < W < \mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$, des îlots bidimensionnels se forment sur la surface et ceux-ci sont d'autant plus nombreux que $W \to \mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$. La coalescence de ces îlots avec la terrasse en amont ou entre eux (possible si $W > 2\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$) est responsable de l'apparition d'îlots vacants qui sont difficilement comblés en présence d'une barrière d'Ehrlich-Schwoebel forte. Dans un tel cas, la bordure des marches est de moins en moins claire à mesure que le nombre de monocouches déposées croît. Lorsque $W > \mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$, les îlots tridimensionnels sont favorisés, mais ceux-ci ne se manifestent que lorsque les îlots de première couche ont un diamètre supérieur à $\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$, ce qui peut prendre quelques monocouches à se produire, particulièrement lorsque $W < 2\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$, alors que le grand nombre de germes réduit la taille maximale de chaque îlot avant la coalescence.

À partir de simulations faite à l'aide de la méthode LAUKMC que nous avons développée, nous prédisons un nouveau mécanisme menant à l'apparition de méandres en bordure des marches d'une surface vicinale. Cette instabilité se manifeste lorsque $W \simeq \mathcal{L}_{\mathrm{n}} < \mathcal{L}_{\mathrm{n2}}/2$, alors que des îlots bidimensionnels apparaissent sur la surface, qu'ils sont assez peu nombreux pour ne pas laisser trop d'îlots vacants et assez petits pour ne pas que les germes de deuxième couches apparaissent. Dans un tel cas, la coalescence des îlots bidimensionnels avec la marche en amont fait apparaître des saillies qui, par leur taille supérieure à W font augmenter la probabilité locale de recevoir un autre germe. Les événements de germination deviennent alors corrélés dans le temps et l'espace, ce qui produit des saillies ayant une longueur d'onde

caractéristique. Le phénomène de *coarsening* se manifeste pour ces saillies, alors que la longueur d'onde de l'instabilité évolue jusqu'à la distance typique de séparation de deux monticules. D'ailleurs, à long terme, la surface vicinale devient comparable à une surface singulière sur laquelle apparaissent des monticules.

Nos travaux ont des implications directes au niveau de la compréhension de l'impact des sauts de longue portée et du régime d'agrégation réversible lors de la croissance épitaxiale. Grâce à la méthode LAUKMC que nous avons développée, il est possible de faire des simulations plus rapidement et de traiter des surfaces plus grandes. Ceci est particulièrement intéressant pour l'étude des phénomènes cinétiques à longue portée ou à long terme qui sont généralement difficiles d'accès par les simulations KMC standard en raison des grandes ressources informatiques demandées. Finalement, notre étude de l'impact de la germination sur la croissance de surfaces vicinales permet aux expérimentateurs de mieux prédire les conditions de croissance à utiliser pour contrôler la longueur d'onde des méandres qui pourraient être utilisés pour l'autoassemblage de points quantiques, par exemple.

ABSTRACT

The main objective of this thesis is to study long range kinetic phenomena during epitaxial growth with the kinetic Monte Carlo (KMC) method. We begin by studying the impact of long jumps and the reversible aggregation regime on singular surface growth. We then present an alternative KMC method which allows to decrease the simulation time. With this new method, we finally analyze the impact of nucleation on vicinal surface growth.

In a study on the impact of the reversible aggregation regime combined to the Meyer-Neldel rule on submonolayer epitaxial growth, we observe that atom and small island densities are such that the island size distribution is bimodal. The frequent detachment events are responsible for an increase of the number of unattached atoms and the probability of nucleation increases due to this large density of atoms, resulting in an important small island density. In such a case, those small islands are metastable because of their large probability to fragment following a detachment event. Long jumps accentuate the distinction between the two modes of the bimodal island size distribution by allowing detached atoms to diffuse far away from islands. Long jumps increase the effective diffusion coefficient of atoms, which show a supra-Arrhenius behavior especially important for a large maximum long jump extent.

Since the most frequent events in our simulations are simple diffusion events (that is, when an atom is not attached to an island), which account for nearly 80% of the number of performed events, we develop an improved KMC method which allows to reduce the simulation time for such events. To do so, we partition the atoms in two groups, the first one containing the atoms far enough from each other to be considered *interaction free* (with respect to the KMC model used) and the other one containing all *bonded* atoms. This *non-interacting* condition allows to reduce the number of updates required after the diffusion of an atom without any additional approximation compared to the KMC method. This strategy results in the elaboration of a new method, the LAUKMC (for *low adatom update KMC*) method. The LAUKMC simulations are approximatively four times faster than equivalent KMC simulation in a step flow regime, and six times faster when the reattachment procedure is applied. The speed-up is especially important when the number of atoms out of interaction range from other atoms is large and when the aggregation regime is strongly reversible. For limited diffusion and irreversible aggregation regime conditions, the LAUKMC method behaves as KMC simulations and little speed-up is observed.

Nucleation lengths of first ($\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$) and second ($\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$) layers allow to elaborate a phase diagram that describes the transition from a step flow to a three-dimensional layer-by-layer island growth regime which occurs through two-dimensional island growth. By comparing the terrace width (W) with the nucleation lengths on the phase diagram, we can predict that when $W < \mathcal{L}_{\mathrm{n}}$, the Bales-Zangwill and kink-Ehrlich-Schwoebel-effect meandering instabilities will manifest since the growth regime is one of step flow. If the terrace width is such that $\mathcal{L}_{\mathrm{n}} < W < \mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$, two-dimensional islands appear on the surface with a number that increases as W approaches $\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$. Coalescence of islands with the above terrace or between them (possible if $W > 2\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$) is responsible for the apparition of vacancy islands difficult to fill when the Ehrlich-Schwoebel barrier is large. In such a case, step edges become less well defined as the coverage increases. When $W > \mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$, three-dimensional islands are likely to appear, but only when the first layer islands have a diameter greater than $\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$, which can take several monolayers to occur, especially when $W < 2\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$, as the large number of islands reduces the size of each of them before coalescence.

From LAUKMC simulations, we predict a new mechanism leading to the apparition of meanders of step edges of vicinal surfaces. This instability appears when $W \simeq \mathcal{L}_{\mathrm{n}} < \mathcal{L}_{\mathrm{n2}}/2$, so that two-dimensional islands grow on the surface, these islands being few enough to avoid numerous vacancy islands and small enough to prevent second layer nucleation. In such a case, coalescence of two-dimensional islands with the up-step leaves protrusions whose large width increase the local nucleation probability. Nucleation events thus show time and space correlation, leading to a characteristic step edge wavelength. Coarsening is found to occur, as the instability wavelength evolves towards the typical distance between mounds. Indeed, as a long term behavior, the vicinal surface becomes similar to a singular surface on which mounds have grown.

Our work has direct implications in the understanding of the impact of long jumps and a reversible aggregation regime during epitaxial growth. With the aid of the LAUKMC method, faster and larger simulations are possible. This is especially relevant to study long range or long term kinetic phenomena which are difficult to access with standard KMC simulations because of the tremendous computational resources required. Finally, our study of the impact of nucleation on vicinal surface growth allows experimental physicists to predict which growth conditions to use to control the meander wavelength to be used for self-assembly of quantum dots, for example.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE iii

REMERCIEMENTS iv

RÉSUMÉ vi

ABSTRACT ix

TABLE DES MATIÈRES xi

LISTE DES TABLEAUX xiv

LISTE DES FIGURES xv

LISTE DES ANNEXES xix

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS xx

Chapitre 1 INTRODUCTION 1
1.1 Contexte général 1
1.2 Objectifs de recherche 5
1.3 Structure de la thèse 5

Chapitre 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE 7
2.1 Simulations accélérées de croissance épitaxiale 8
2.1.1 Méthode *multiscale* KMC 9
2.1.2 Méthode *first passage* KMC 11
2.1.3 Conclusion 14
2.2 Instabilité de méandres sur une surface vicinale 15
2.2.1 Instabilité de méandres en présence de désorption 23
2.2.2 Instabilité de méandres en absence de désorption 34
2.2.3 Instabilité de méandres pour un courant anisotrope en bordure des marches 46
2.2.4 Instabilité de méandres avec formation de monticules et d'îlots vacants 61
2.3 Conclusion 65

Chapitre 3 EFFECTS OF LONG JUMPS, REVERSIBLE AGGREGATION, AND MEYER-NELDEL RULE ON SUBMONOLAYER EPITAXIAL GROWTH 67
3.1 Abstract 67
3.2 Introduction 68
3.3 Model 71
3.3.1 Long jumps 71
3.3.2 Bond counting 73
3.3.3 Long jump probabilities and diffusion coefficient 74
3.4 Methodology and computational details 77
3.5 Results 80
3.5.1 Simulations without consideration of the MNR 81
3.5.2 Simulations with consideration of the MNR 82
3.6 Discussion 96
3.6.1 Supra-Arrhenius diffusion coefficient 96
3.6.2 Bimodal island size distribution 97
3.6.3 Island morphology 101
3.7 Summary and concluding remarks 102
3.8 Acknowledgements 103
3.9 Appendix A : diffusion coefficient for long jumps 103
3.10 Appendix B : equivalence between simulations with different initial parameters 106
3.10.1 Equivalence between simulations with and without consideration of the MNR 107
3.10.2 Equivalence between simulations with different isokinetic temperatures 108
3.10.3 Equivalence between simulations with proportional activation energies . 109
3.11 Appendix C : synergistic effects between reversible aggregation and long jumps 109
3.12 Analyse des ressources informatiques 111

Chapitre 4 MÉTHODE LAUKMC 113
4.1 Partition des atomes 114
4.2 Mise à jour de la liste d'événements pour les atomes libres 115
4.3 Détails techniques 117
4.4 Rattachement immédiat 118
4.5 Résultats 119
4.6 Discussion 121
4.7 Conclusion 122

Chapitre 5 IMPACT OF NUCLEATION ON STEP MEANDERING INSTABILITIES DURING STEP-FLOW GROWTH ON VICINAL SURFACES 123
5.1 Abstract 124
5.2 Introduction 124
5.3 Computational Methodology 126
5.3.1 Simulation Method : the LAUKMC Method 126
5.3.2 Simulation Parameters 128
5.4 Results and discussion 129
5.4.1 2D nucleation transition from step-flow to 3D layer-by-layer growth on vicinal surfaces 129
5.4.2 Nucleation and coalescence meandering instability 139
5.5 Conclusion 148
5.6 Acknowledgments 149
5.7 Appendix A : low adatom update kinetic Monte Carlo method with a reattachment procedure 149
5.8 Appendix B : determination of the second layer nucleation critical size 150

Chapitre 6 DISCUSSION GÉNÉRALE 152
6.1 Importance des simulations KMC sur le domaine de la croissance épitaxiale . . 153
6.2 Retombées scientifiques 158
6.3 Perspectives 160

Chapitre 7 CONCLUSION 165

RÉFÉRENCES 168

ANNEXES 187

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1.1 Notation utilisée pour le taux d'activation et le coefficient de diffusion des différents événements possibles sur une surface 3
TABLEAU 2.1 Observations expérimentales de l'instabilité de méandres sur une surface vicinale 18
TABLEAU 3.1 Impact de la portée des sauts sur le nombre total d'événements et le coefficient de diffusion dans les simulations KMC 80
TABLEAU 3.2 Températures équivalentes pour des simulations avec des températures isocinétiques différentes 108
TABLEAU 3.3 Températures équivalentes pour des simulations avec des énergies d'activation proportionnelles 109
TABLEAU 4.1 Facteur d'accélération des simulations KMC par rapport aux simulations LAUKMC 121

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1.1	Différents déplacements individuels d'un atome sur une surface	2
FIGURE 2.1	Illustration de la méthode MSKMC	10
FIGURE 2.2	Comparaison des résultats des simulations KMC et MSKMC	11
FIGURE 2.3	Illustration de la méthode FPKMC	12
FIGURE 2.4	Illustration de la méthode FPKMC avec partition des atomes de la surface	13
FIGURE 2.5	Surfaces présentant des marches	15
FIGURE 2.6	Comparaison du *wandering* et de l'instabilité de méandres sur une surface vicinale	16
FIGURE 2.7	Paramètres pour l'étude de l'instabilité des méandres sur une surface vicinale	17
FIGURE 2.8	Instabilité de méandres sur les surfaces Cu(1 1 17) et Cu(0 2 24)	20
FIGURE 2.9	Méandres avec différentes phases et nombres d'onde	22
FIGURE 2.10	Comparaison de l'instabilité de méandres observée expérimentalement et par simulations KMC.	23
FIGURE 2.11	Relation de dispersion pour l'instabilité de méandres	26
FIGURE 2.12	Relation de dispersion de l'instabilité de méandres en fonction de la phase (Φ) et du nombre d'onde (k)	27
FIGURE 2.13	Solution typique de l'équation de Kuramato-Sivashinsky illustrant le chaos spatiotemporel.	29
FIGURE 2.14	Lien entre l'énergie libre de la marche γ et la tension de ligne $\tilde{\gamma}$	31
FIGURE 2.15	Évolution des méandres pour une diffusion isotrope	37
FIGURE 2.16	Évolution des méandres en fonction de la largeur des marches	38
FIGURE 2.17	Illustration de l'anisotropie de Γ et D_{edge}.	39
FIGURE 2.18	Évolution d'un méandre en présence d'anisotropie de diffusion de ligne	40
FIGURE 2.19	Explication simple de l'effet de l'orientation de la marche sur le phénomène de *coarsening* dû à l'anisotropie de la diffusion de ligne ou de la tension de ligne	41
FIGURE 2.20	Surface vicinale Si(0 0 1) [2×1].	43
FIGURE 2.21	Instabilité de méandres observée lors de la croissance sur une surface vicinale de Si(0 0 1) [2×1]	44
FIGURE 2.22	Distance minimale entre deux méandres en phase.	44
FIGURE 2.23	Évolution d'un méandre en présence d'anisotropie de diffusion de ligne et d'interaction élastique entre les marches voisines	46

FIGURE 2.24 Instabilité de croissance couche par couche d'îlots tridimensionnels pour la surface Pt(1 1 1) 48
FIGURE 2.25 Simulations 1D de l'instabilité de croissance couche par couche d'îlots 2D 49
FIGURE 2.26 Illustration de l'instabilité de méandres de type KESE 50
FIGURE 2.27 Simulations KMC de l'instabilité de méandres de type BZ et KESE . . 54
FIGURE 2.28 Effet de l'orientation de la marche sur l'instabilité de méandres de type KESE. 55
FIGURE 2.29 Nature de la diffusion permettant de diminuer l'amplitude des méandres sur les marches fermées et ouvertes. 56
FIGURE 2.30 Illustration de l'instabilité de méandres de type NKESE 57
FIGURE 2.31 Longueur d'onde des méandres pour une instabilité de type NKESE obtenue par simulations KMC pour des marches fermées et ouvertes . . 58
FIGURE 2.32 Comparaison de la croissance épitaxiale sur la surface Cu(1 1 17) avec et sans impureté de O_2 60
FIGURE 2.33 Régimes d'écoulement de marches et de germination 2D observés lors de la croissance d'une surface Si(1 1 1) épitaxiale 62
FIGURE 2.34 Coexistence des régimes d'écoulement de marche et de germination 2D et effet sur les marches tel qu'observé par simulations de champ de phase 63
FIGURE 2.35 Apparition de monticules suite à un défaut de phase de l'instabilité de méandres. 64
FIGURE 2.36 Apparition de monticules et d'îlots vacants près des défauts de phase entre les méandres sur une surface vicinale 65
FIGURE 3.1 Patron de probabilité des sauts à longue portée 72
FIGURE 3.2 Distribution de la taille des îlots 81
FIGURE 3.3 Évolution de la taille moyenne des îlots avec la température 82
FIGURE 3.4 Surfaces typiques obtenues par simulations KMC pour différents régimes d'agrégation lorsque la loi de Meyer-Neldel s'applique 83
FIGURE 3.5 Distribution de la taille des îlots pour différents régimes d'agrégation lorque la loi de Meyer-Neldel s'applique 84
FIGURE 3.6 Évolution de la taille moyenne et taille modale des îlots pour différents régimes d'agrégation lorsque la loi de Meyer-Neldel s'applique 85
FIGURE 3.7 Coefficient de diffusion effectif pour différents régimes d'agrégation . . . 86
FIGURE 3.8 Évolution de la taille moyenne des îlots avec la température lorsque les sauts à longue portée sont permis et que la loi de Meyer-Neldel s'applique 87
FIGURE 3.9 Coefficient de diffusion effectif pour différentes portées de sauts lorsque la loi de Meyer-Neldel s'applique 88

FIGURE 3.10 Surfaces typiques obtenues par simulations KMC pour différentes portées de sauts lorsque la loi de Meyer-Neldel s'applique 90
FIGURE 3.11 Distribution de la taille des îlots pour différentes portées de sauts lorque la loi de Meyer-Neldel s'applique 91
FIGURE 3.12 Zoom sur le mode des petits îlots de la distribution de taille des îlots pour différentes portées de sauts lorsque la loi de Meyer-Neldel s'applique 92
FIGURE 3.13 Évolution de la taille moyenne des îlots stables avec la température pour différentes portées de sauts lorsque la loi de Meyer-Neldel s'applique . . 92
FIGURE 3.14 Comparaison de l'évolution temporelle des densités d'atomes et d'îlots et de la taille moyenne des îlots stables pour des coefficients de diffusion effectifs égaux 94
FIGURE 3.15 Surfaces typiques obtenues par simulations KMC pour des coefficients de diffusion effectifs égaux 95
FIGURE 3.16 Nombre d'événements de détachement pour différents régimes d'agrégation 98
FIGURE 3.17 Distribution de la taille des îlots corrigée suite au retrait du mode associé aux petits îlots lorsque la loi de Meyer-Neldel s'applique 110
FIGURE 3.18 Effet du détachement sur l'évolution de la taille moyenne des îlots en fonction de la portée des sauts 111
FIGURE 4.1 Illustration des mises à jour nécessaires dans les simulations KMC suite à la diffusion d'un atome 115
FIGURE 4.2 Illustration du nombre d'événements à mettre à jour dans les simulations KMC suite à la diffusion d'un atome 116
FIGURE 4.3 Comparaison du nombre de mises à jour à faire pour les méthodes KMC et LAUKMC suite à la diffusion d'un atome 116
FIGURE 4.4 Comparaison des surfaces obtenues par simulations KMC et LAUKMC 120
FIGURE 5.1 Illustration des mises à jour nécessaires dans les simulations KMC et LAUKMC suite à la diffusion d'un atome 127
FIGURE 5.2 Évolution de la longueur d'onde des méandres de type Bales-Zangwill avec la largeur des terrasses 130
FIGURE 5.3 Morphologies de surface lorsque peu d'îlots coalescent avec les marches d'une surface vicinale 132
FIGURE 5.4 Diagramme de phase permettant de prédire la transition d'un régime d'écoulement de marche à un régime de croissance d'îlots tridimensionnels couche par couche sur une surface vicinale 135

FIGURE 5.5 Morphologies de surface lorsque beaucoup d'îlots coalescent avec les marches d'une surface vicinale 137
FIGURE 5.6 Apparition d'îlots vacants lors de la coalescence d'îlots entre eux ou avec une terrasse 138
FIGURE 5.7 Évolution d'une surface vicinale lors de l'apparition de l'instabilité de méandres due à la germination et à la coalescence avec les terrrasses . . 141
FIGURE 5.8 Évolution temporelle par étapes de 1 ML des méandres dus à l'instabilité de germination et coalescence 142
FIGURE 5.9 Évolution temporelle par étapes de 0,2 ML des méandres dus à l'instabilité de germination et coalescence 143
FIGURE 5.10 Illustration du caractère collectif des méandres dus à l'instabilité de germination et coalescence 144
FIGURE 5.11 Morphologie d'une surface singulière après la croissance de monticules . 145
FIGURE 5.12 Phénomène de *coarsening* pour les méandres dus à l'instabilité de germination et coalescence 146
FIGURE 5.13 Morphologies de surface typiquement obtenues pour la détermination de la longueur de germination de seconde couche 150
FIGURE 6.1 Image AFM typique pour la croissance de Si(0 0 1) vicinale 155

LISTE DES ANNEXES

Annexe A COURBURE D'UNE MARCHE 187

Annexe B DESCRIPTIONS DISCRÈTE ET CONTINUE DE LA CROISSANCE ÉPITAXIALE EN ABSENCE DE DÉSORPTION ET DE GERMINATION 188

Annexe C VITESSE D'AVANCEMENT DES MARCHES 192

Annexe D ANISOTROPIE DE DIFFUSION DE SURFACE 195

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

1D	une dimension	*unidimensional*
2D	deux dimensions	*two-dimensional*
3D	trois dimensions	*thee-dimensional*
AFM	microscope à force atomique	*atomic force microscopy*
BCF	Burton-Cabrera-Frank	
BKL	Bortz-Kalos-Lebowitz	
BZ	Bales-Zangwill	
ES	Ehrlich-Schwoebel	
FPKMC	Monte Carlo cinétique de premier passage	*first passage kinetic Monte Carlo*
IA	agrégation irréversible	*irreversible aggregation*
KES	Ehrlich-Schwoebel de cran	*kink Ehrlich-Schwoebel*
KESE	effet dû à la barrière d'Ehrlich-Schwoebel de cran	*kink Ehrlich-Schwoebel effect*
KMC	Monte Carlo cinétique	*kinetic Monte Carlo*
KPZ	Kardar-Parisi-Zhang	
KS	Kuramoto-Sivashinsky	
LAUKMC	Monte Carlo cinétique avec mise à jour minimale pour les adatomes	*low adatom update kinetic Monte Carlo*
LS	courbes de niveau	*level set*
MBE	croissance épitaxiale par jet moléculaire	*molecular beam eptiaxy*
MB	dynamique moléculaire	*molecular dynamics*

MEE	entropie d'excitations multiples	*multiple excitation entropy*
ML	monocouche	*monolayer*
MNR	règle de Meyer-Neldel	*Meyer-Neldel rule*
MSKMC	Monte Carlo cinétique multi-échelle	*multiscale kinetic Monte Carlo*
NC	germination et coalescence	*nucleation and coalescence*
NKESE	effet observé en l'absence de barrière d'Ehrlich-Schwoebel de cran	*no kink Ehrlich-Schwoebel effect*
NN	plus proche voisin	*nearest neighbor*
PP	champ de phase	*phase field*
RA1	agrégation réversible de niveau 1	*first level reversible aggregation*
RA2	agrégation réversible de niveau 2	*second level reversible aggregation*
RA	agrégation complètement réversible	*fully reversible aggregation*
RHEED	diffraction d'électrons à haute énergie après réflexion	*reflection high-energy electron diffraction*
SF	écoulement de marches	*step flow*
SOS		*solid-on-solid*
STM	microscope à effet tunnel	*scanning tunnelling microscope*
TEM	microscope à transmission d'électrons	*transmission electron microscope*
TST	théorie de la transition d'état	*transition state theory*

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

La technologie du semiconducteur est une industrie florissante à travers le monde. En effet, la *Semiconductor Industry Association* a annoncé que les ventes de semiconducteurs à travers le monde ont atteint en 2010 un niveau record de 298,3 milliards de dollars américains, dépassant largement le niveau record de 226,3 milliards de 2009 [1]. L'industrie du semiconducteur est d'ailleurs le secteur d'exportation le plus important des États-Unis depuis 2006. Si l'on pense aux transistors omniprésents dans les circuits intégrés des ordinateurs et de tous les appareils électroniques, aux diodes électroluminescentes utilisées dans les télévisions, ou encore aux cellules photovoltaïques des panneaux solaires, on constate rapidement que la vie moderne ne peut se passer des semiconducteurs.

1.1 Contexte général

La structure des dispositifs électroniques basés sur la technologie des semiconducteurs peut être très complexe. Par exemple, un simple transistor à effet de champ, tel qu'utilisé dans les circuits intégrés, demande la superposition et la mise en forme de plusieurs couches de matériaux aux différentes propriétés. De plus, pour relier plusieurs milliards de ces transistors entre eux, il faut ajouter des connexions électriques. Dans un contexte de miniaturisation des dispositifs électroniques, les différentes couches des dispositifs électroniques peuvent être aussi minces que quelques épaisseurs atomiques, ce qui demande une grande précision au niveau des procédés de fabrication.

L'une des techniques courantes qui permet une telle précision est la croissance épitaxiale par faisceau moléculaire (MBE) [2]. Dans cette technique, un creuset contenant la substance à déposer est chauffé à proximité du substrat dans un environnement où règne un vide très poussé (*ultra-high vacuum*). Des particules s'évaporent pour former un faisceau moléculaire dirigé vers le substrat. Cette technique a l'avantage d'être précise puisque le contrôle du flux est relativement simple, qu'elle ne demande pas la présence de réactifs à la surface pour former une liaison, ce qui fait que les atomes peuvent s'adsorber partout sur la surface et qu'elle se fait en présence de très peu d'impuretés [2]. L'accent sera mis sur cette technique dans les développements théoriques qui suivent.

Pour arriver à fabriquer des dispositifs électroniques avec une telle précision structurale, non seulement faut-il une technique de croissance épitaxiale permettant un grand contrôle comme la MBE, mais il faut aussi comprendre comment les atomes se déplacent sur une surface. La figure 1.1 illustre les déplacements les plus fréquents des atomes sur une surface. Lorsqu'un atome est déposé sur une surface (a), il peut par exemple diffuser sans rencontrer de voisins dans le plan de diffusion (b), germer (c), s'attacher à un îlot (d), se détacher d'un îlot (e), diffuser le long du contour d'un îlot (f), descendre une marche (g), monter une marche (h) ou désorber (i). D'autres processus plus complexes impliquant plusieurs atomes à la fois (processus d'échange [3, 4], diffusion d'îlots [5–7]) ou s'étalant sur plusieurs sites atomiques (sauts à longue portée [3, 8–13]) sont aussi possibles.

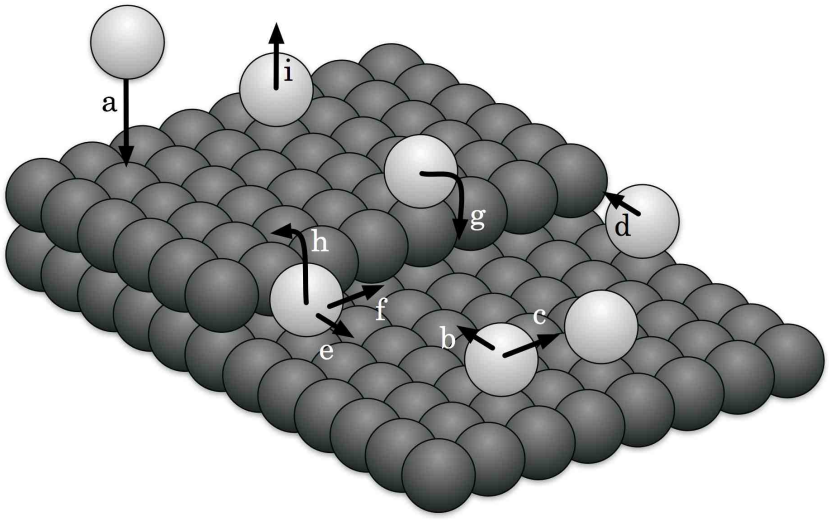

FIGURE 1.1 Différents déplacements individuels d'un atome sur une surface

Ces différents événements sont tous caractérisés par un taux d'activation Γ et un coefficient de diffusion D.[1] Pour la diffusion sur une surface, le lien entre D et Γ est

$$D = \frac{va^2\Gamma}{4},$$

où v est le nombre de directions pour lesquelles une diffusion est possible. Dans le reste de cette thèse, la notation présentée dans le tableau 1.1 sera utilisée pour le taux d'activation

1. Parfois, la littérature fait usage de la probabilité temporelle de diffusion ($\mathcal{K}$) plutôt que du coefficient de diffusion lorsque la diffusion ne peut se faire que dans une direction donnée, par exemple pour l'attachement d'un atome à la bordure d'un îlot. Pour une surface cubique simple orientée (001) avec un paramètre de maille a, le taux d'activation, la probabilité temporelle de diffusion et le coefficient de diffusion sont reliés par la relation $D = a\mathcal{K} = a^2\Gamma$.

et le coefficient de diffusion des différents événements.

TABLEAU 1.1 Notation utilisée pour le taux d'activation et le coefficient de diffusion des différents événements possibles sur une surface

Événement	**Taux d'activation**	**Coefficient de diffusion**
Diffusion simple (ou libre)	Γ_{d}	D
Attachement à une marche ascendante ou un autre atome	Γ_{att}	D_{att}
Attachement à une marche descendante	Γ_{ES}	D_{ES}
Diffusion en bordure d'une marche ascendante	$\Gamma_{(\mathrm{edge},+)}$	$D_{(\mathrm{edge},+)}$
Diffusion en bordure d'une marche descendante	$\Gamma_{(\mathrm{edge},-)}$	$D_{(\mathrm{edge},-)}$
Détachement en direction de la terrasse en aval	Γ_{det}	D_{det}
Détachement en direction de la terrasse en amont	Γ_{climb}	D_{climb}

Pour comprendre comment chaque déplacement individuel affecte la surface, les méthodes de simulation de la croissance épitaxiale sont tout désignées puisqu'il est possible de modifier les paramètres de croissance à souhait.

Les taux d'activation peuvent être déterminés à l'aide de la théorie des taux de réaction. Selon cette théorie, les événements de diffusion d'un atome sur une surface présentent un effet de mémoire qui est représenté par un frottement à mémoire (*memory friction*) qui s'atténue avec le temps [14, 15]. Dans l'approximation harmonique de la théorie de la transition d'état (*transition state theory* ou TST), — qui s'applique près de l'équilibre thermique et lorsque le passage d'un état à l'autre ne permet pas de retour en arrière pendant la transition — les effets de mémoire sont négligeables [15]. Dans un tel cas, la probabilité que la surface passe d'une configuration C à une configuration C' ne dépend pas des configurations précédant la configuration C (processus de Markov [16]), il est possible d'écrire une équation maîtresse qui décrit l'évolution temporelle d'une surface d'une configuration à l'autre [17–19] :

$$\partial_t P(C,t) = \sum_{\substack{C' \\ C' \neq C}} \mathcal{R}(C',C)P(C',t) - \sum_{\substack{C' \\ C' \neq C}} \mathcal{R}(C,C')P(C,t), \tag{1.1}$$

où $P(C,t)$ est la probabilité que la surface adopte la configuration C au temps t et $\mathcal{R}(C,C')$ est le taux de transition de la configuration C à la configuration C'. Dans tout le reste du document, la notation ∂_t signifiera qu'on effectue une dérivée partielle par rapport à t. De même, ∂_{tt} sera utilisée pour dénoter une double dérivée partielle par rapport à t.

Alternativement, si $\mathcal{P}_s^+(\vec{r})$ ($\mathcal{P}_s^-(\vec{r})$) est la probabilité par unité de temps qu'un atome effectuant un événement s entre dans le site (sorte du site) de position $\vec{r}$ par le biais d'un événement j, il est alors possible d'écrire une équation équivalente [20] à l'équation (1.1), soit

$$\partial_t C(\vec{r}) = \sum_s \mathcal{P}_s^+(\vec{r}) - \sum_s \mathcal{P}_s^-(\vec{r}). \tag{1.2}$$

L'une des formes d'application les plus courantes de l'équation maîtresse est la méthode Monte Carlo cinétique (KMC) [19, 21]. À partir d'une configuration de surface donnée, un événement est sélectionné proportionnellement à son taux d'activation, suivant quoi la surface adopte une nouvelle configuration. L'évolution se poursuit de la sorte jusqu'à ce qu'un critère d'arrêt généralement temporel soit rencontré. Une telle méthode a l'avantage de permettre une description stochastique de la croissance épitaxiale. N'étant pas déterministe, il convient alors de faire plusieurs simulations avec des paramètres identiques afin d'obtenir un échantillon assez grand pour en extraire des tendances statistiques. Typiquement, le pas de temps des simulations est de l'ordre de l'inverse de la somme des taux de tous les événements possibles sur une surface à un moment donné [19, 22]. Par exemple, pour la diffusion de Cu sur une surface Cu(0 0 1), la dynamique moléculaire (MD) [23, 24] a permis de déterminer qu'à $T \simeq 700$ K, $\Gamma \sim 10^{10}$ s^{-1} [25, 26]. Par conséquent, si n_{at} atomes de Cu loin les uns des autres diffusent sur une surface Cu(0 0 1), chaque atome peut se déplacer dans 4 différentes directions [car il y a 4 plus proches voisins (NNs)], ce qui fait que le pas de temps de la simulation KMC est de l'ordre de $\Delta t \sim 1/(4 \times 10^{10} n_{\text{at}})$. Pour obtenir ce taux d'activation, Evangelakis et Papanicolaou [25], de même que Boisvert et Lewis [26] ont dû intégrer des équations de MD avec un pas de temps de $\Delta t \sim 2 \times 10^{-15}$ s, ce qui a permis d'étudier le mouvement d'un seul atome de Cu [25, 26]. Pour que le pas de temps des simulations KMC soit équivalent à celui des simulations MD, il faudrait que $n_{\text{at}} \simeq 10^4$ atomes diffusent simultanément sur la surface. Il est donc aisé de constater que la méthode KMC permet de simuler la croissance de plus grandes surfaces que la méthode de MD. Le gain en temps se fait principalement en ne considérant pas le parcours des atomes entre les sites de départ et d'arrivée de l'atome.

1.2 Objectifs de recherche

Le premier objectif de cette thèse est de développer une variante accélérée de la méthode KMC qui permet de préserver la résolution atomique et de traiter adéquatement la germination. On étudie d'abord l'effet des sauts de longue portée, de l'agrégation réversible et de la loi de Meyer-Neldel lors de la croissance de surfaces singulières (planes) alors que moins d'une monocouche a été déposée. Cette étude montre que la densité d'atomes peut être très grande lorsque les sauts de longue portée et le détachement de la bordure des îlots sont possibles. Dans un tel cas, la *diffusion simple*[2] des atomes devient le facteur limitant des simulations KMC. Il est alors possible d'optimiser le traitement de la diffusion simple dans les simulations KMC en utilisant le fait que les mises à jour requises dans les simulations KMC peuvent être simplifiées pour les atomes éloignés. Cette optimisation permet alors de développer la méthode LAUKMC (*low adatom update KMC*).

Le second objectif est d'étudier l'effet de la germination bidimensionnelle sur les instabilités de méandres sur des surfaces vicinales en situation de croissance épitaxiale. Typiquement, la germination est significative sur les surfaces vicinales lorsque la distance entre les marches est grande, ce qui contribue à l'augmentation de la densité d'atomes. Il devient alors pertinent d'utiliser la méthode LAUKMC. L'étude des méandres en présence de germination bidimensionnelle permet de trouver les conditions de croissance qui mènent à un régime i) dominé par l'écoulement de marches, ii) dominé par la croissance d'îlots bidimensionnels, iii) dominé par la croissance couche par couche d'îlots tridimensionnels et iv) mélangeant les différents modes de croissance. Il est aussi possible d'étudier une nouvelle instabilité de méandres due à la germination et la coalescence d'îlots en bordure des marches.

1.3 Structure de la thèse

Cette thèse est organisée de la façon suivante. La première partie du chapitre 2 présente des variantes de la méthode KMC qui permettent des simulations plus rapides sans perdre la résolution atomique ni faire de compromis sur la germination. La deuxième partie passe en revue l'état des connaissance sur l'instabilité de méandres qui se manifeste sur les marches des surfaces vicinales.

Le chapitre 3 donne les résultats de simulations KMC sur des surfaces singulières lorsque

2. La *diffusion simple* ou *diffusion libre* est le processus selon lequel une particule (qui sera nommée *atome* de façon générique dans cette thèse) diffuse sur une portion plane d'une surface sans rencontrer de défauts ou d'autres atomes dans son plan de diffusion.

les sauts de longue portée sont permis et que l'agrégation est réversible. L'impact de la règle de Meyer-Neldel est aussi considéré. Il est entre autres montré que les sauts de longue portée et le fort taux de détachement des atomes de la bordure des îlots engendrent une très grande densité d'atomes entre les îlots.

Le chapitre 4 présente une nouvelle variante de la méthode KMC (la méthode LAUKMC) qui permet d'accélérer les simulations. Cette méthode repose sur le fait que le nombre de mises à jour nécessaires dans la méthode KMC peut être réduit pour les atomes qui n'interagissent pas avec leurs voisins en raison de leur éloignement. Des simulations montrent que cette méthode est près de six fois plus rapides que la méthode KMC standard.

Dans le chapitre 5, la méthode LAUKMC est utilisée pour simuler la croissance de surfaces vicinales comportant des marches suffisamment larges pour que la germination soit significative. L'impact de la germination sur l'instabilité de méandres est alors étudié et les conditions menant aux différents régimes de croissance sont déterminées. En outre, il est montré que certaines conditions de croissance peuvent donner place à une nouvelle instabilité de méandres qui est due à la germination d'îlots sur les terrasses et à leur coalescence avec les marches.

Le chapitre 6 discute de l'importance des simulations KMC sur le domaine de la croissance épitaxiale, des retombées scientifiques de nos travaux et des perspectives sur les développements futurs suivant les réalisations de cette thèse. Le résumé des différents éléments de cette thèse est finalement fait dans le chapitre 7.

CHAPITRE 2

REVUE DE LA LITTÉRATURE

La croissance d'une surface se fait rarement sous des conditions d'équilibre thermodynamique. De façon générale, la croissance est un phénomène dynamique dans lequel de nouveaux atomes sont ajoutés à la surface avant que les précédents aient atteint leur position d'équilibre. Par conséquent, le principe thermodynamique selon lequel tout système (fermé avec une entropie fixe) tend à minimiser son énergie [27] ne s'applique pas, du moins, pas à court terme [28].

Il convient donc, pour étudier la croissance épitaxiale et ses instabilités, de faire une étude dynamique, ce qui peut s'avérer une tâche très complexe, plus particulièrement lorsque la taille de la surface à étudier comprend plusieurs millions d'atomes. En effet, les instabilités de croissance peuvent être produites par des phénomènes qui s'appliquent à l'échelle atomique, alors que la manifestation de ces instabilités s'observe à une échelle mésoscopique, voire macroscopique. Un cas particulier de ces instabilités est l'instabilité de méandres qui se produit à l'extrémité des terrasses (soit sur les marches) d'une surface vicinale [28].

Ce chapitre met l'accent sur les simulations de la croissance épitaxiale de taille mésoscopique ayant une résolution atomique avant de présenter l'état de l'art de l'étude des instabilités de méandres des surfaces vicinales. Dans la section suivante, l'accent est mis sur les simulations de la croissance épitaxiale qui proposent une résolution atomique — au moins dans les régions où une telle résolution est pertinente — tout en utilisant une stratégie qui permet d'accélérer la simulation. La section 2.2 présente ensuite le niveau des connaissances concernant l'instabilité de méandres observée pour les surfaces vicinales, se concentrant sur les modèles semi-continus (en ce sens que les marches restent discrètes) et les simulations numériques.

2.1 Simulations accélérées de croissance épitaxiale

La méthode KMC tire son origine de la méthode Monte Carlo spatiale, c'est-à-dire qui est appliquée pour simuler des réactions se produisant dans l'espace. Une telle méthode ne peut être utilisée que pour prédire les conditions à l'équilibre thermodynamique [29] puisqu'elle tente tend à minimiser l'énergie totale du système en comparant les énergies de deux configurations spatiales atomiques différentes. Pour arriver à considérer la cinétique des phénomènes, la méthode KMC se base non plus sur l'énergie de chaque configuration atomique, mais plutôt sur l'énergie d'activation pour passer d'une configuration à une autre, [19] tel que prédit par la TST [30].

Les applications efficaces de la méthode KMC i) restreignent la position des atomes : approximation SOS pour *solid-on-solid*, p. ex. dans les références [31, 32] ; ii) appliquent un événement à chaque pas de simulation : algorithme dit *sans rejet* ou *rejection-free* [22] par opposition à *null-event* [32] ; iii) utilisent le moins de nombres aléatoires possible : approche dite directe [33] ; iv) permettent une recherche efficace du site associé à l'événement sélectionné : méthode dite *n-fold* [22] ; et v) permettent de repérer les événements à partir des sites et les sites à partir des événements pour une mise à jour optimale : stratégie dite de *cross-index* [34].

Dans les algorithmes sans rejet, les événements suivent un processus de Poisson et le pas de temps des simulations est [19, 22]

$$\Delta t = -\frac{\ln r}{\mathbf{R}}, \tag{2.1}$$

où r est un nombre aléatoire uniformément distribué entre 0 et 1 et $\mathbf{R}$ est la somme des taux d'activation de tous les événements possibles sur une surface donnée, à un moment donné. Le pas de temps moyen est alors $\Delta t_{\text{moy}} = 1/\mathbf{R}$.

De plus, la probabilité d'activation d'un événement avec un taux d'activation Γ_i est

$$p_i = \frac{\Gamma_i}{\mathbf{R}}. \tag{2.2}$$

En observant attentivement les équations (2.1) et (2.2), on remarque que si des événements ont de grands Γ_i, ils diminuent le pas de temps Δt_{moy} tout en ayant la plus grande probabilité d'être choisis. Il peut donc se produire un phénomène de séparation des échelles temporelles entre les différents événements. Pour contrer un tel phénonène,

des méthodes multi-échelles de la simulation de la croissance épitaxiale et de simulations KMC accélérées ont été développées [21]. Certaines d'entre elles sont parfois basées sur des approximations très sévères, par exemple dans la référence [35] où une distribution statistique de 10^4 à 10^5 étapes de diffusion est élaborée pour des cas simples. Lorsque ces nouvelles statistiques sont utilisées en substitution des taux d'activation des processus atomiques, il est possible de faire des événements de diffusion beaucoup plus longs (et de sauver beaucoup de temps de simulation), mais rien ne garantit que les statistiques utilisées sont représentatives de tous les cas qui peuvent être rencontrés lors de l'évolution de la surface.

Cette section présente les méthodes KMC modifiées (tout en conservant la résolution atomique) en bordure des îlots, pour permettre des simulations plus rapides dans le cas où la diffusion simple des atomes est l'événement limitant en ce sens que Γ_d (l'indice d étant utilisé pour dénoter la diffusion simple) est le taux de transition le plus grand. Le gain de vitesse de calcul de telles simulations accélérées est optimal lorsque le nombre d'atomes diffusant sur une surface est grand, c'est-à-dire sur une surface singulière (plane) comportant peu de défauts (marches, îlots, sites vacants).

Une approche qui peut sembler alléchante consiste à décomposer la surface en trois régions [36–40] : i) les bordures des îlots sont traitées par la méthode KMC, ii) les atomes loin des bordures sont traités collectivement suivant un modèle continu, par exemple le modèle de Burton-Cabrera-Frank (BCF) [41] et iii) l'interface entre les deux régions précédentes fait un lien entre les modèles KMC et continu. Cette approche comporte toutefois son lot de problèmes car la germination, phénomène aléatoire, n'est pas simple à incorporer dans les modèles continus [42, 43]. Ceci fait en sorte qu'elle n'est valide que lorsque la germination est négligeable, ce qui est le cas en mode d'écoulement de marches (*step flow* ou SF) pur [37, 38], par exemple.

2.1.1 Méthode *multiscale* KMC

Tel que montré en annexe B, la diffusion des atomes peut être décrite par une équation continue. Comme une telle équation de diffusion n'est pas limitée à des événements de diffusion entre plus proches voisins (NNs), DeVita et Sander déterminent une approximation à la distribution spatiale des atomes effectuant plusieurs événements de diffusion en une seule étape de simulation [44]. Une telle stratégie est appliquée aux atomes qui sont loin d'autres atomes ou de défauts dans leur plan de diffusion. Si $\Gamma_\mathrm{d} \geq m^2\Gamma_i$, où Γ_i est le taux d'activation de tous les autres événements sur la surface, alors la mise à l'échelle des événements de

diffusion peut être faite en permettant aux atomes de faire m^2 événements de diffusion simultanément. Toutefois, au lieu de faire m^2 événements de diffusion, il est possible de faire l'approximation que les atomes font m sauts vers le haut, le bas, la gauche ou la droite. Cette méthode, nommée *multiscale KMC* ou MSKMC est illustrée à la figure 2.1 pour laquelle $m = 2$.

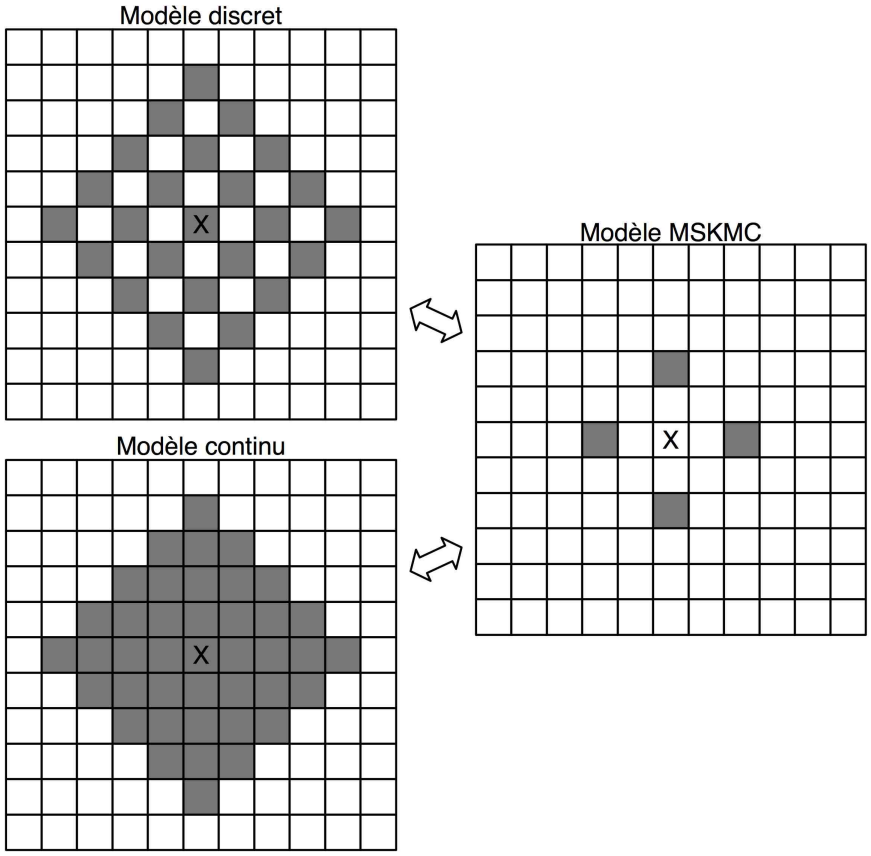

FIGURE 2.1 Lorsque quatre événements de diffusion simple sont effectués à partir du site identifié par un "X", tous les sites en gris sur les surfaces de gauche ont une probabilité non nulle d'être occupés (en haut pour un modèle discret et en bas pour un modèle continu). Selon le modèle MSKMC, seuls les quatre sites en gris sur la surface de droite sont accessibles (avec la même probabilité).

Il convient alors de déterminer pour chaque atome le nombre s de sauts avant qu'une interaction soit possible avec un défaut ou un autre atome à proximité. Ceci permet de traiter adéquatement la germination et l'attachement aux îlots voisins : les atomes dans le plus proche voisinage de défauts ne peuvent plus faire des sauts multiples. Les simulations faites en utilisant cette méthode semblent être cohérentes avec les simulations KMC équivalentes. Par exemple, des simulations de l'instabilité de méandres sur une surface vicinale — qui

sera le sujet de la deuxième partie de ce chapitre — montrent des surfaces similaires tel qu'observé sur la figure 2.2. Le gain de temps d'une telle approche vient du fait qu'il faut moins de temps pour déterminer s que de faire s^2 diffusions individuelles qui demandent de générer s^2 nombres *pseudo-aléatoires* [44].

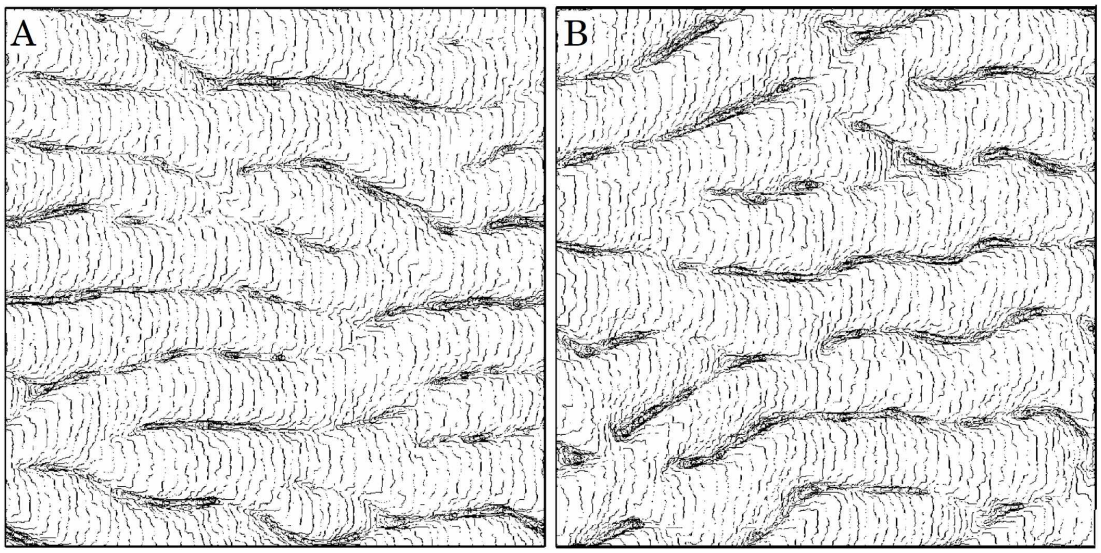

FIGURE 2.2 Comparaison des résultats des simulations (A) KMC et (B) MSKMC de l'instabilité de méandres sur une surface vicinale. Cette figure est tirée de la référence [44].

2.1.2 Méthode *first passage* KMC

Une autre approche (nommée FPKMC pour *first passage* KMC) consiste à entourer chaque atome non lié à un îlot d'un cercle virtuel de telle sorte que la frontière de ce cercle touche la frontière d'un autre cercle ou la bordure d'un îlot. Le temps pris par chaque atome pour franchir la bordure de son cercle est alors déterminé à l'aide d'un nombre aléatoire [45, 46]. Comme les cercles de deux atomes différents ne peuvent se superposer, la probabilité de franchir la bordure du cercle se trouve à l'aide de l'équation de diffusion $\partial_t \rho = D\nabla^2 \rho$ dont la solution est exprimée à l'aide d'une fonction de Green. Les différents temps de sortie sont alors classés par ordre croissant et les événements de diffusion effectués selon cet ordre. Lorsqu'un atome diffuse en bordure de son cercle, les atomes qui peuvent s'y associer pour former un germe (parce que leur périmètre avait un point commun) sont déplacés et il y a germination seulement s'il y a contact des deux atomes. S'il n'y a pas contact, de nouveaux cercles sont tracés autour des atomes qui ont bougé. Les temps de sortie calculés précédemment pour les autres atomes ne sont pas modifiés, ce qui contribue à accélérer la simulation. Cette méthode

est illustrée à la figure 2.3. Lorsque la densité d'atomes est très grande, les cercles sont petits et les simulations ralentissent [45, 46]. En effet, plus les cercles sont petits, plus les sauts faits par les atomes jusqu'à la bordure de leur cercle virtuel s'approchent d'une diffusion entre NNs.

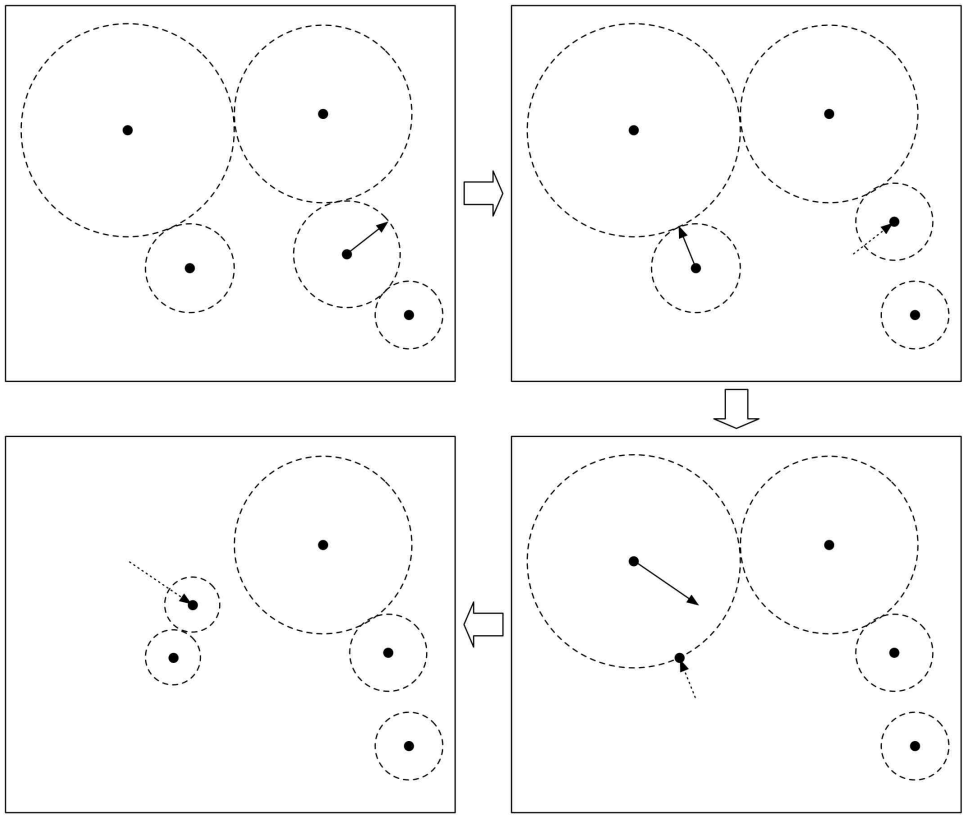

FIGURE 2.3 Dans le modèle FPKMC, un cercle virtuel est tracé autour de chaque atome diffusant librement. Les temps de sortie (*first passage*) de tous les atomes sont classés par ordre croissant et les déplacements sont effectués séquentiellement suivant les flèches, après quoi de nouveaux cercles non superposés sont retracés. Lorsque deux atomes peuvent se rencontrer (panneau en bas à droite), les deux atomes sont déplacés, même si l'un d'entre eux n'atteint pas la bordure de son cercle de diffusion libre.

L'idée développée pour la méthode FPKMC a été reprise sous une forme modifiée par plusieurs chercheurs [47–49]. Tout d'abord, cette méthode a été utilisée dans un modèle unidimensionnel (1D) dans la référence [47] et adaptée aux simulations KMC sans rejet [22] qui établissent et choisissent parmi une liste de tous les événements possibles sur la surface. Ainsi, plutôt que de considérer que chaque atome est entouré d'un cercle virtuel à l'intérieur duquel il n'interagit pas avec d'autres atomes, une partition est faite pour les atomes : i) le groupe B comprend les atomes à une distance d'au moins L_{free} [1] d'un îlot ou à une distance

1. La valeur de L_{free} est choisie arbitrairement et le modèle est valide pour n'importe quelle valeur de L_{free}.

d'au moins $2L_{\text{free}}$ d'un autre atome qui diffuse librement ; ii) le groupe A comprend tous les autres atomes (voir la figure 2.4). Les atomes du groupe A sont traités via la méthode KMC alors que les atomes du groupe B suivent une équation de diffusion continue (valide sur une région linéaire, nommée région libre, de largeur $2L_{\text{free}}$ puisque le modèle a été développé en 1D). Il est donc possible de connaître à tout moment la probabilité de sortie de chaque atome de sa région libre et cette probabilité est traitée comme un taux d'activation supplémentaire dans la simulation KMC. La germination ou l'attachement sont possibles i) lorsqu'un atome de la région A s'attache à un autre atome de la région A, ii) lorsqu'un atome B sort de sa région libre et vient en contact avec un autre atome ou iii) lorsqu'un atome A diffuse à l'intérieur de la région libre d'un atome B, auquel cas la position de l'atome B est déterminée à l'aide d'un nombre aléatoire et du calcul de sa probabilité de présence sur les différents sites de la région libre. L'adaptation bidimensionnelle (2D) de ce modèle est faite dans la référence [50].

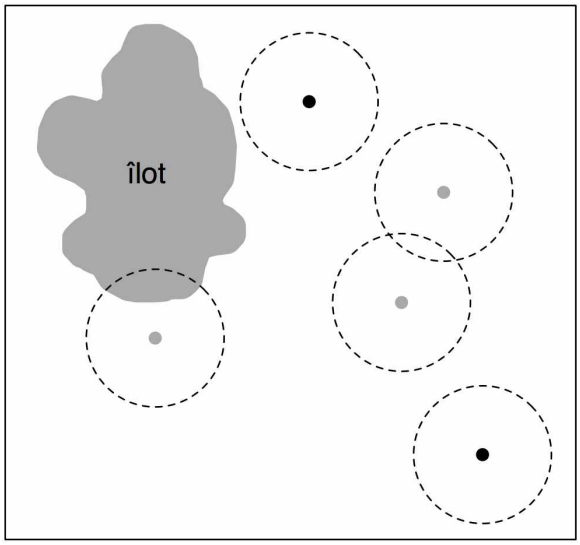

FIGURE 2.4 Selon l'équivalent 2D du modèle 1D développé par Tokar et Dreyssé [47], un cercle de rayon L_{free} est tracé autour de chaque atome. Si le cercle d'un atome atteint un îlot ou le cercle d'un autre atome, cet atome est classé dans le groupe A (atomes en gris). Dans le cas contraire, il est classé dans le groupe B (atomes en noir). Dans la référence [50], l'adaptation 2D est faite pour un domaine rectangulaire plutôt que circulaire.

Une seconde adaptation de la méthode FPKMC a été proposée dans la référence [48]. Cette adaptation se base sur le fait que la diffusion de ligne a un taux d'activation plus grand pour les surface Cu(0 0 1) que la diffusion simple. Ainsi, la méthode FPKMC est utilisée pour les atomes en bordure des îlots alors que tous les autres atomes sont traités par la méthode KMC standard. Les domaines de diffusion sans interaction sont définis par la présence de crans (*kinks*) ou de coin dans la bordure des îlots. Lorsque deux atomes en bordure d'une même marche ont des domaines communs, ils sont traités via la méthode KMC. Les simulations utilisant la variante la plus précise de cette méthode ont été plus de vingt fois plus rapides que des simulations KMC équivalentes.

Une troisième adaptation de la méthode FPKMC se retrouve dans la référence [49]. Les auteurs de cet article font toutefois l'approximation qu'il n'y a jamais deux atomes qui diffusent l'un après l'autre, ce qui fait que la méthode FPKMC s'applique de façon triviale pour chaque atome. Cette approximation est justifiée par le fait que les auteurs étudient le mûrissement d'Ostwald en absence de flux externe alors que le taux d'activation d'un événement de détachement est beaucoup plus petit que le taux d'activation de la diffusion simple.

2.1.3 Conclusion

À l'issue de cette section, il est évident que la méthode KMC peut être accélérée lorsqu'il y a une différence d'échelle de temps entre les différents taux d'activation des événements possibles sur la surface. La méthode MSKMC [44] permet une telle accélération en appliquant plusieurs événements de diffusion successifs. Cependant, cette méthode se base sur une importante approximation qui modifie significativement les sites visités pendant la diffusion libre. La méthode FPKMC [45–50] permet aussi de réduire le temps de simulation en ne déplaçant les atomes que lorsqu'ils effectuent des sauts assez longs pour entrer en interaction avec un ou plusieurs voisins. Cette méthode, bien que plus complexe à implanter, n'est basée sur aucune approximation. Une telle accélération est particulièrement pertinente lors de l'étude de phénomènes à longue portée par simulations KMC.

2.2 Instabilité de méandres sur une surface vicinale

Une surface peut présenter des terrasses séparées de marches (i) parce qu'elle a été coupée à un faible angle par rapport à un plan de haute densité atomique tel que présenté à la figure 2.5(A) ou (ii) en raison de la présence d'une dislocation vis tel qu'observé à la figure 2.5(B).

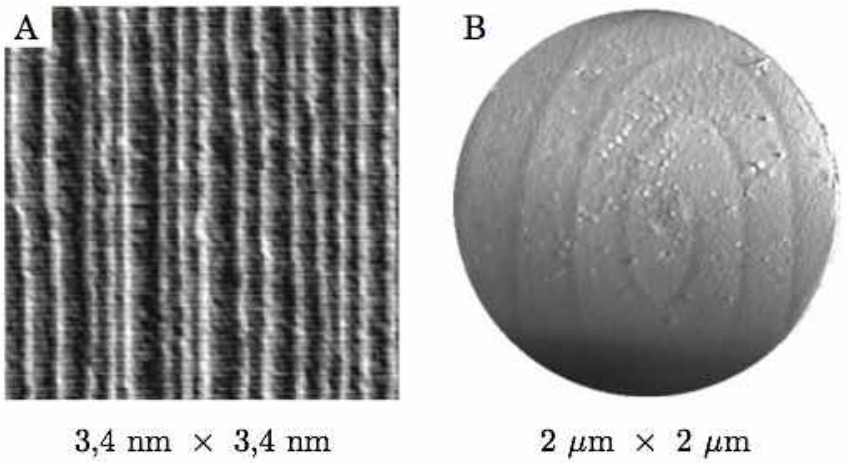

FIGURE 2.5 (A) Surface vicinale de Cu(1 1 17) provenant de la référence [51] avec des terrasses dont la largeur moyenne est de 2,17 nm. (B) Dislocation vis sur une surface Si(1 1 1) menant à l'apparition de marches hélicoïdales et provenant de la référence [52].

Pour de telles surfaces, des fluctuations thermiques engendreront inévitablement de la rugosité thermique, même en cas d'équilibre thermodynamique [53]. Les marches deviendront alors perturbées, présentant de petites saillies et vallées (*step wandering*) tel qu'illustré sur la figure 2.6(A) pour une surface de Cu(1 1 19). Pendant la croissance épitaxiale (situation hors équilibre thermodynamique) dans un régime SF [41], tous les atomes arrivant sur une terrasse s'attacheront soit à la marche en aval ou à celle en amont (qui seront nommées marches ascendante et descendante telles que vues par un atome les traversant). Les atomes en bordure des marches ascendantes (marches descendantes) ont davantage tendance à se coller aux saillies (vallées), phénomène qu'on peut expliquer par simple effet de proximité. Si une barrière d'Ehrlich-Schwoebel (ES) [54, 55] fait en sorte que l'attachement à la marche descendante est moins favorable que celui à la marche ascendante, un courant atomique net est créé dans la direction des marches ascendantes [53] et les saillies croissent plus rapidement que les vallées, ce qui fait que les marches ont des perturbations de méandres qui sont amplifiées avec le temps. Ces méandres pourront, dans certaines conditions de croissance,

être très réguliers : on parlera alors d'instabilité de méandres (*meandering instability*)[2] tel qu'illustré sur la figure 2.6(B) pour une surface de Cu(1 1 17). Cette instabilité de type Mullins-Sekerka [56] peut aussi donner place à du chaos spatio-temporel [57]. Les pionniers de l'étude théorique de l'instabilité des méandres sont Bales et Zangwill [58].

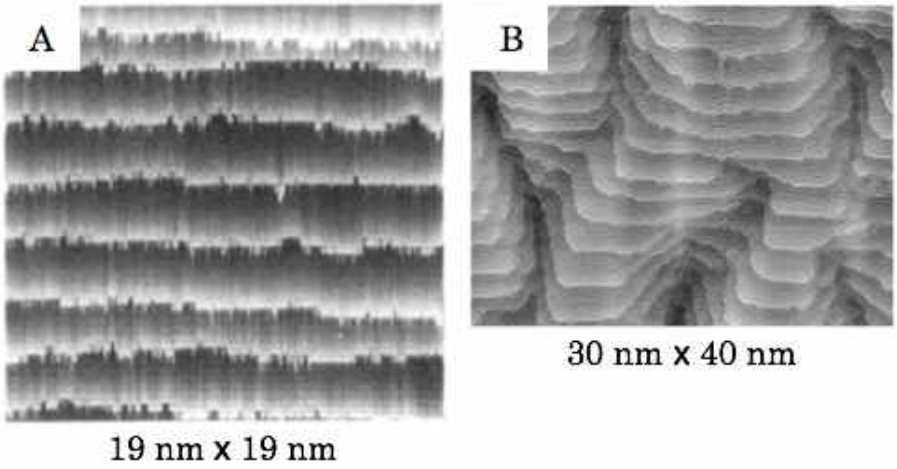

FIGURE 2.6 (A) Observation de *wandering* provenant de la référence [59] pour une surface de Cu(1 1 19) à une température de 362 K alors que l'équilibre thermodynamique est atteint. (B) Instabilité de méandres provenant de la référence [60] pour une surface de Cu(1 1 17) après le dépôt de 18 monocouches de Cu à un flux de 5×10^{-3} ML/s à une température de 280 K. Les terrasses ont une largeur moyenne de (A) 2,42 nm et (B) 2,17 nm.

Dans le reste de ce chapitre, les développements seront faits explicitement pour des surfaces vicinales [figure 2.5(A)], bien que les surfaces présentant des dislocations vis [figure 2.5(B)] soient aussi sujettes à la même instabilité de méandres. De plus, sauf avis contraire, seule l'homoépitaxie sera considérée ici. Pour étudier l'instabilité de méandres, il convient de considérer la situation illustrée sur la figure 2.7 où les terrasses ont une largeur W et une longueur L. Les marches sont perturbées par rapport à leur position moyenne et cet écart est quantifié par ζ, mesuré dans le sens de l'avancement des marches (axe des z sur la figure).

2. Certains auteurs nomment parfois l'instabilité de méandres l'instabilité de *wandering*, situation que nous éviterons pour clairement distinguer les perturbations de la bordure des marches à l'équilibre thermodynamique (*step wandering*) — qui sont des perturbations strictement stochastiques — des perturbations hors équilibre thermodynamique (*step meandering*) — qui sont d'abord déterministes avec une contribution stochastique.

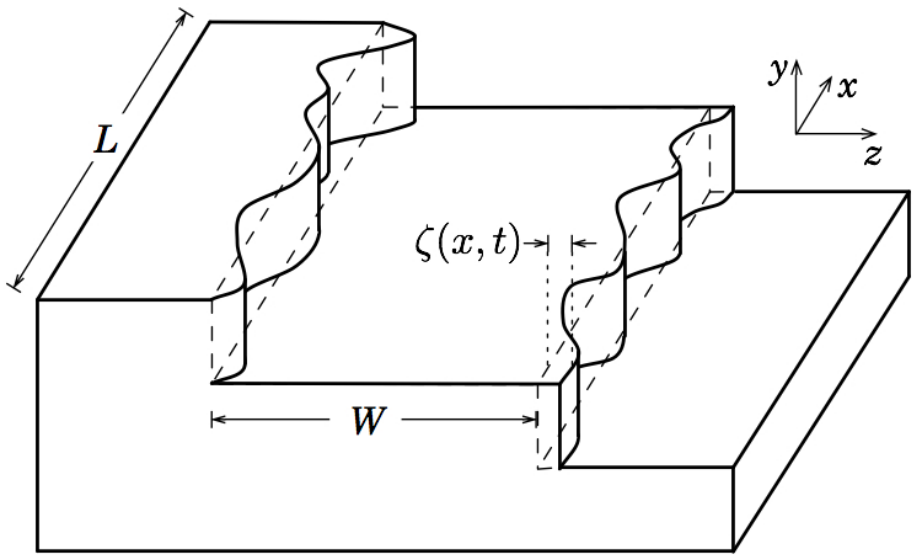

FIGURE 2.7 Surface vicinale avec des marches de longueur L et de largeur W. Chaque marche est perturbée suivant $\zeta(x,t)$ qui est mesuré par rapport à la position moyenne de la marche.

D'autres paramètres sont nécessaires pour l'étude de l'instabilité de méandres puisqu'elle se produit pendant la croissance d'une surface vicinale. Il s'agit de la quantité d'atomes [3] déposés θ [en monocouches (ML)], du flux F (en ML par seconde ou ML/s) et de la température T (en Kelvin).

Un modèle minimal considérant que les atomes sont à l'équilibre à la bordure de la marche permet de comprendre les différentes contributions diffusives affectant l'instabilité de méandres [28, 61]. Dans ce modèle, la barrière ES est infinie, ce qui fait que l'attachement n'est possible qu'aux marches ascendantes. Le déplacement local d'une marche se fait donc de trois façons : les atomes peuvent i) s'attacher à la marche (*attachement*), ii) se détacher de la marche (*détachement*) ou iii) diffuser parallèlement à la marche (*diffusion de ligne*). Considérant que les méandres sont la manifestation d'une instabilité, la contribution de i) est déstabilisante alors que les contributions de ii) et iii) sont stabilisantes. Par conséquent, lorsque la contribution déstabilisante domine les contributions stabilisantes, des méandres peuvent apparaître sur la surface [28].

3. Bien qu'il soit possible de déposer des molécules plutôt que des atomes lors de la croissance de surfaces, le terme "atome" sera utilisé à titre générique pour désigner des particules déposées sur la surface.

Bien que la présence d'une barrière ES puisse mener à l'apparition de l'instabilité de méandres, d'autres causes sont possibles, chacune d'entre elles entraînant un courant d'atomes net asymétrique sur les terrasses. Par exemple, un courant asymétrique est créé (i) lorsque les marches d'une surface vicinale avancent (phénomène de convection) [62] ; (ii) lorsqu'un courant atomique est induit par un courant électrique [63–77] ; (iii) lorsque le temps de résidence des atomes (avant désorption) n'est pas le même sur les terrasses voisines [78] ; (iv) lorsque le nombre d'atomes arrivant sur les terrasses voisines n'est pas le même [79, 80] ; (v) lorsque le flux n'est pas perpendiculaire aux terrasses [81] ; (vi) lors d'une transition de phase due à une reconstruction de surface [65, 82, 83] ; (vii) pendant une hétéroépitaxie alors que les atomes d'une couche atomique s'attachent plus facilement à une marche que les atomes de l'autre couche [84] ; (viii) lorsque des impuretés affectent l'avancement des marches [69].

Les principales observations expérimentales de cette instabilité sont présentées dans le tableau 2.1. Ce tableau fait référence à λ qui est la longueur d'onde de l'instabilité de méandres et à ℓ_{n} qui est la longueur de germination en 1D dont il sera question plus en détail dans la section 2.2.3.

TABLEAU 2.1 Observations expérimentales de l'instabilité de méandres sur une surface vicinale

Surface	**Observations**	**Référence(s)**
Cu(0 0 1)	Évolution des méandres en phase	[51, 60, 85]
$\vec{n}_{\parallel} = [1\ 0\ 0]$	Forme triangulaire des méandres avec facettes $\langle 1\ 1\ 0\rangle$	[51, 60]
$\vec{n}_{\perp} = [0\ 1\ 0]$	Observation de quelques monticules	[51, 60]
$W = 2{,}17$ nm	$\lambda \propto \ell_{\mathrm{n}}$ pour la direction $\langle 1\ 0\ 0\rangle$	[51, 60]
	Pas de *coarsening*, saillies et vallées non symétriques	[60]
	Méandres couplés à une mise en paquet des marches pour $T \gtrsim 300$ K	[60]
Cu(0 0 1)	Évolution des méandres en phase	[51, 60, 85]
$\vec{n}_{\parallel} = [1\ \bar{1}\ 0]$	Apparition de plateaux $\langle 1\ 1\ 0\rangle$ aux ventres des méandres	[51, 60]
$\vec{n}_{\perp} = [1\ 1\ 0]$	Observation de quelques monticules	[51, 60]
$W = 2{,}17$ nm	$\lambda \propto \ell_{\mathrm{n}}$ pour la direction $\langle 1\ 1\ 0\rangle$	[51, 60]
	Pas de *coarsening*, saillies et vallées symétriques	[60]
	Méandres couplés à une mise en paquet des marches pour $T \gtrsim 300$ K	[60]
Cu(0 0 1)	Évolution des méandres en phase phase	[86]
$\vec{n}_{\parallel} = [1\ \bar{1}\ 0]$	Méandres couplés à une mise en paquet des marches	[60, 86]
$\vec{n}_{\perp} = [1\ 1\ 0]$	pour $T \gtrsim 300$ K	
$W = 1{,}15$ nm		

TABLEAU 2.1 Observations expérimentales de l'instabilité de méandres sur une surface vicinale (suite)

Surface	**Observations**	**Référence(s)**
Cu(0 0 1) $\vec{n}_{\parallel} = [1\ \bar{1}\ 0]$ $\vec{n}_{\perp} = [1\ 1\ 0]$ $W = 0{,}64$ nm	Évolution des méandres hors phase pour $T \lesssim 300$ K Méandres couplés à une mise en paquet des marches pour $T \gtrsim 300$ K	[85] [60, 86]
Si(1 1 1) $\vec{n}_{\parallel} = [1\ 1\ \bar{2}]$ $\vec{n}_{\perp} = [1\ \bar{1}\ 0]$ $W \simeq 600$ nm	Pour $T = T_c - 13$ K, reconstruction 7×7 et méandres hors phase Pour $T = T_c - 3$ K, 1×1 et 7×7 avec méandres en phase Pour $T = T_c + 2$ K, pas de reconstruction ni méandres Méandres de forme triangulaire	[65]
Si(1 1 1) $\vec{n}_{\parallel} = [1\ \bar{1}\ 0]$ $\vec{n}_{\perp} = [1\ 1\ \bar{2}]$ $W \simeq 1000$ nm	Pour $T = T_c$, méandres en phase Apparition de plateaux $\langle 1\ \bar{1}\ 0 \rangle$ aux ventres des méandres	[65]
Si(1 1 1) $\vec{n}_{\parallel} = [1\ 1\ \bar{2}]$ $\vec{n}_{\perp} = [1\ \bar{1}\ 0]$ $W \simeq 350$ nm	Méandres hors phase Entre 550°C et 750°C, transition de germination 2D à un régime SF Méandres triangulaires avec facettes $[\bar{1}\ 2\ \bar{1}]$ et $[2\ \bar{1}\ \bar{1}]$	[87]
Si(1 1 1) $\vec{n}_{\parallel} = [1\ 1\ \bar{2}]$ $\vec{n}_{\perp} = [1\ \bar{1}\ 0]$ $W \simeq 13$ nm	Méandres en phase Méandres triangulaires avec facettes $[\bar{1}\ 2\ \bar{1}]$ et $[2\ \bar{1}\ \bar{1}]$ Coexistence des reconstructions 7×7 et 1×1	[88]
GaAs(1 1 0) $\vec{n}_{\parallel} = [1\ \bar{1}\ 0]$ $\vec{n}_{\perp} = [0\ 0\ 1]$ $W \simeq 16$ nm	Pour $T > 550$°C, apparition de méandres (atomes de As s'attachent principalement à la marche ascendante) Formation de vallées dans la direction [0 0 1] Transformation progressive des méandres en monticules	[84] [84] [89]

Dans la littérature, il est commun de nommer autrement les surfaces vicinales que l'identification de la première colonne du tableau 2.1. Par exemple, les surfaces décrites aux première et deuxième lignes du tableau 2.1 sont nommées Cu(0 2 24) et Cu(1 1 17), respectivement. Les méandres observés sur ces surfaces sont présentés à la figure 2.8. Une étude expérimentale supplémentaire concernant le Cu(0 2 24) est disponible dans la référence [90]. Toutefois, cet article a été écrit en considérant qu'il s'agissait plutôt de la surface Cu(1 1 17), ce qui fait qu'une partie de l'analyse n'est pas valide. Des études expérimentales de l'instabilité de méandres sont aussi possibles sur des îlots elliptiques en régime de croissance couche par couche d'îlots tridimensionnels (3DLBL) [79, 91].

Dans les sections qui suivent, l'instabilité de méandres sera d'abord considérée dans le cas où la diffusion de ligne est isotrope alors que la désorption des atomes sur les terrasses est permise (section 2.2.1) puis interdite (section 2.2.2). Par la suite, la diffusion anisotrope incluant la germination en bordure des marches sera considérée (section 2.2.3) avant d'étudier

l'apparition de monticules (*mounds*) en présence de méandres (section 2.2.4).

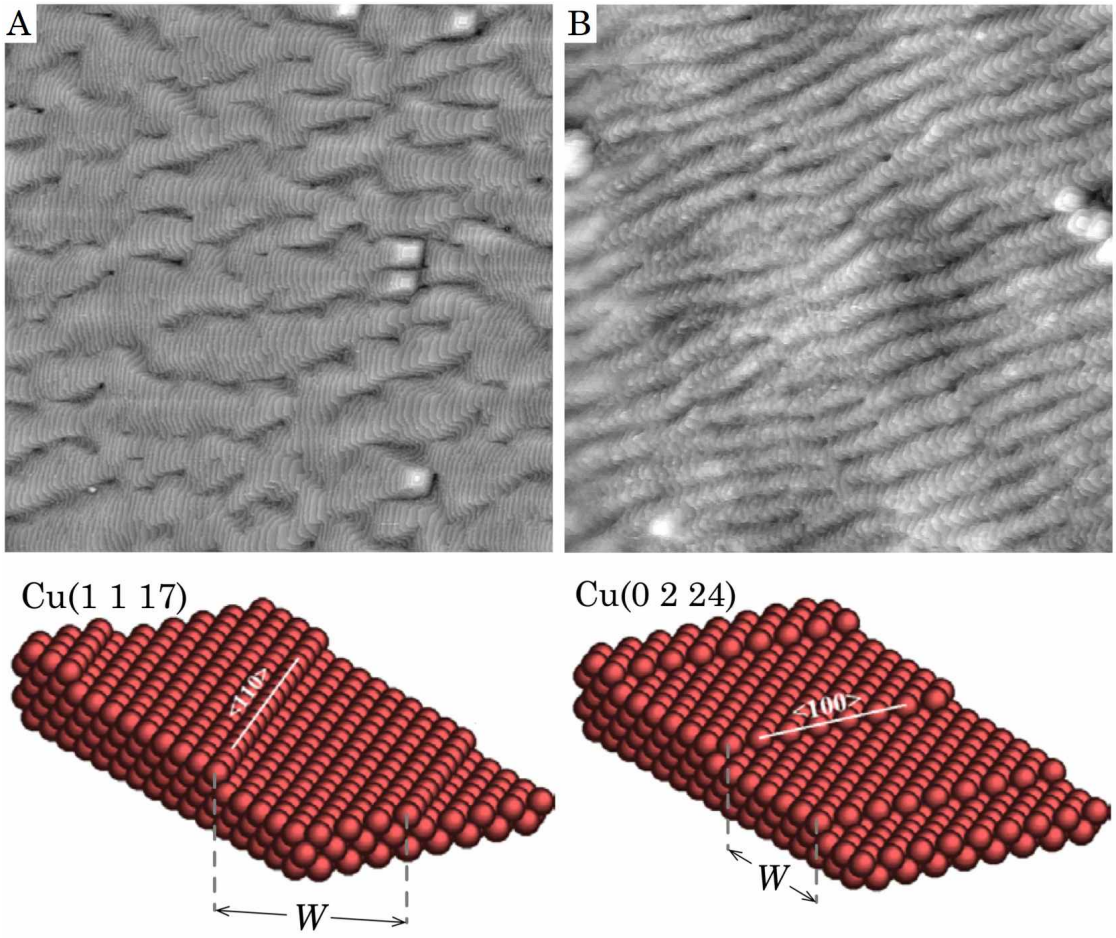

FIGURE 2.8 Instabilités de méandres observées à l'aide d'un microscope à effet tunnel (STM) pour les surfaces (A) Cu(1 1 17) et (B) Cu(0 2 24) tel que présentées dans la référence [51]. En (A), la surface fait 200 nm $\times$ 200 nm, $\theta = 18$ ML, $F = 1{,}8 \times 10^{-2}$ ML/s et $T = 280$ K. En (B), la surface fait 130 nm $\times$ 130 nm, $\theta = 20$ ML, $F = 3{,}0 \times 10^{-3}$ ML/s et $T = 250$ K. Les surfaces Cu(1 1 17) et Cu(0 2 24) sont illustrées au bas de la figure tel que présentées dans la référence [60]. Bien qu'elles aient la même largeur $W = 2{,}17$ nm, les marches ne sont pas orientées dans la même direction.

Avant de présenter l'état des connaissances sur l'instabilité des méandres sur une surface vicinale, il convient de préciser les approximations utilisées généralement dans la littérature, de même que les approches permettant une plus grande précision. Tel que présenté sur la figure 2.7, les méandres sont décrits par une fonction $\zeta(x,t)$ mesurée par rapport à la position moyenne de la marche. Ceci est valide tant qu'un méandre peut être décrit par une fonction bijective, c'est-à-dire que le méandre ne se courbe pas de telle sorte qu'à une position x donnée, il existe deux valeurs de ζ. Il est possible de contourner ce problème en utilisant par exemple

des courbes de niveaux (*level sets*) [92]. Par ailleurs, un méandre, à un instant t donné, peut être décrit par une fonction sinusoïdale de la forme [56, 58]

$$\zeta(x) = A\sin(kx),$$

où k est le nombre d'onde du méandre. Un tel modèle, tel que présenté plus loin, permet de faire une étude de stabilité des méandres. Pour étudier plusieurs méandres à la fois sur une surface, il est possible d'introduire une phase Φ entre eux. Ainsi, si m donne le numéro d'un méandre, croissant à partir d'une extrémité de la surface, il est possible d'écrire [93]

$$\zeta_m(x) = A\sin(kx + m\Phi).$$

L'introduction d'une telle phase entre les méandres permet de considérer un cas plus général [voir les figures 2.9(A)-2.9(B)], mais est encore très limitant puisqu'une phase variable n'est pas permise [figure 2.9(C)], pas plus qu'un nombre d'onde variable entre les méandres [figure 2.9(D)].

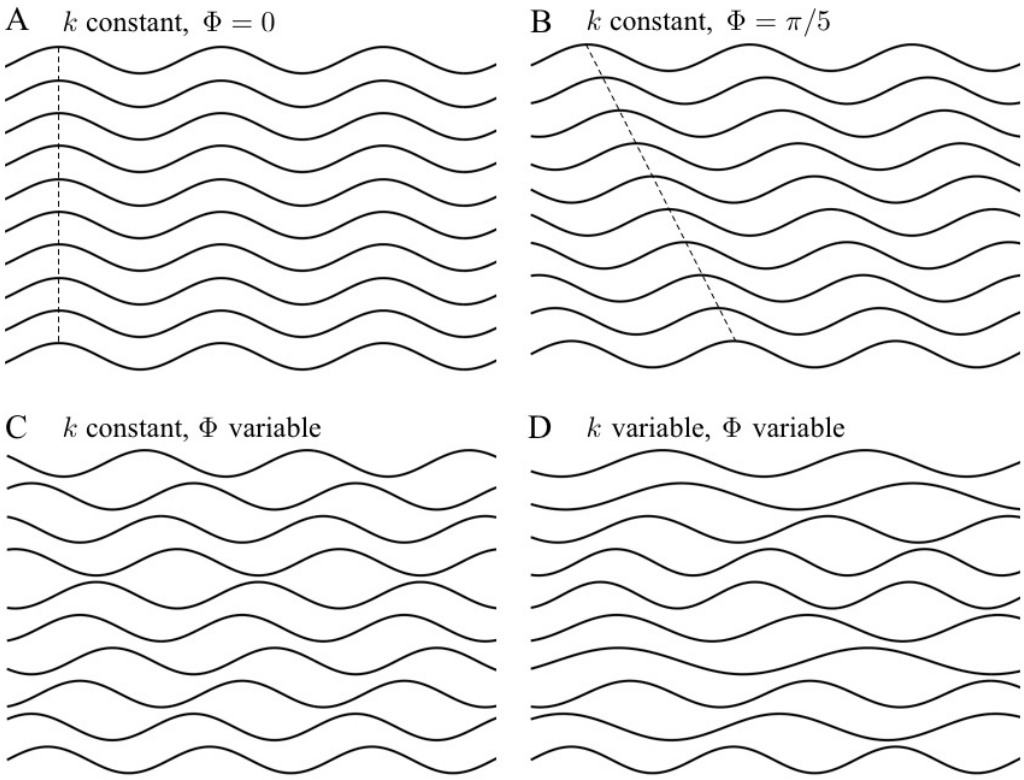

FIGURE 2.9 Illustration de méandres ayant une phase constante de (A) $\Phi = 0$, (B) $\Phi = \pi/5$ et (C)-(D) une phase variable entre eux. En (A)-(C), le nombre d'onde des méandres est constant alors qu'il est variable en (D).

Pour arriver à considérer des méandres ayant une phase variable ou un nombre d'onde variable [voir figures 2.9(C)-2.9(D)], il est possible de faire des simulations KMC [37, 44, 61, 62, 72, 74, 83, 89, 94–101]. Par exemple, la figure 2.10 montre que les simulations KMC permettent de reproduire les méandres observés expérimentalement qui n'ont pas une phase ni un nombre d'onde constants. Il est aussi possible de traiter la surface de façon continue en établissant une équation aux dérivées partielles pour l'évolution de la hauteur $h(x, y, t)$ de la surface, par exemple dans les références [102–105], mais on perd alors la résolution atomique. Finalement, il est possible de faire des simulations de champ de phase (*phase field* ou PP) [106–111]. Les résultats de telles approches seront présentés dans la suite de ce chapitre lorsque pertinents.

Une revue partielle de l'instabilité des méandres est faite dans les références [53, 112] alors qu'une revue plus détaillée est disponible dans la référence [28].

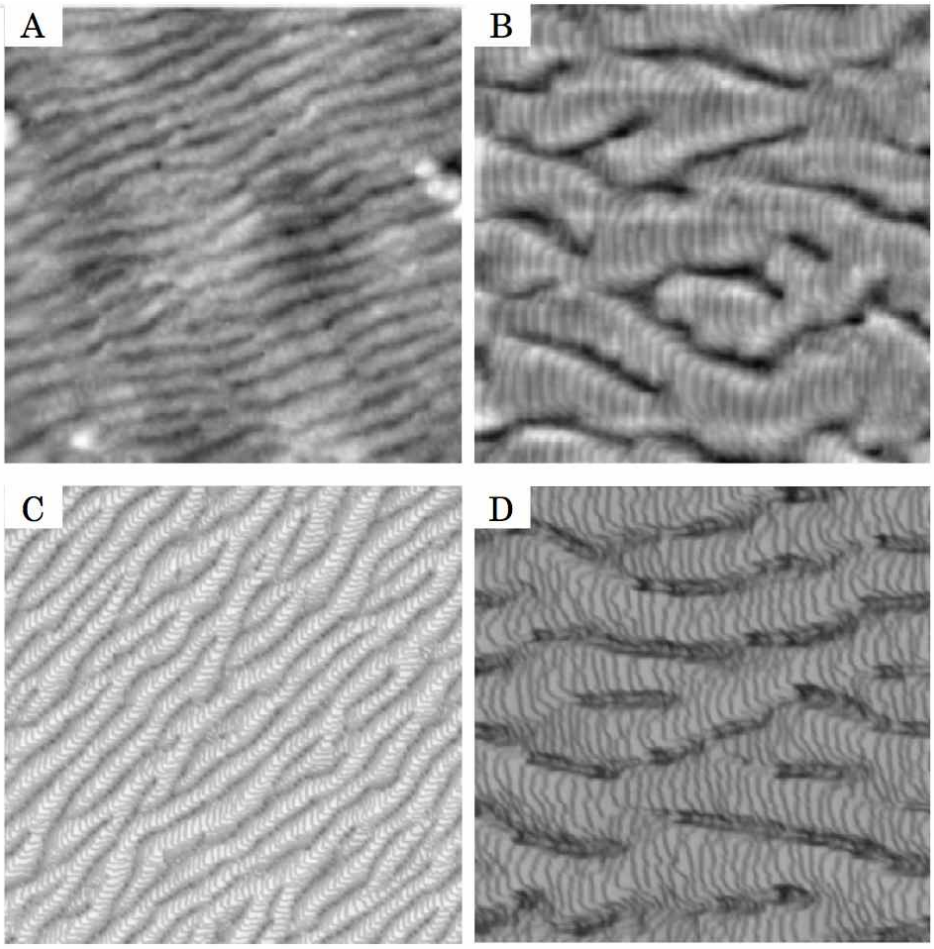

FIGURE 2.10 Comparaison de l'instabilité de méandres observée (A et B) expérimentalement et (C et D) par simulations KMC montrant des méandres ayant des nombres d'onde et des phases variables. Les surfaces sont (A) Cu(0 2 24) d'approximativement 115 nm × 115 nm, (B) Cu(1 1 17) d'approximativement 150 nm× 150 nm, (C) Cu(0 2 24) de 800 sites × 800 sites et (D) Cu(1 1 17) de 360 sites × 360 sites. Cette figure est issue de la référence [98].

2.2.1 Instabilité de méandres en présence de désorption

Fondement de l'instabilité de méandres

Les bases de l'étude de l'instabilité de méandres sur une surface vicinale ont été jetées par Bales et Zangwill [58], suivant une approche similaire à celle adoptée pour étudier la stabilité d'une surface sur laquelle se produit une solidification d'un alliage binaire à partir d'une phase liquide [56]. Les auteurs ont considéré l'approximation quasistatique ($\partial_t \rho = 0$) de l'équation de diffusion des atomes sur une surface (voir annexe B où l'équation de diffusion

est développée en absence de désorption)

$$\partial_t \rho = D\nabla^2 \rho + F - \frac{\rho}{\tau}, \tag{2.3}$$

où $\rho(\vec{r}, t)$ est la concentration d'atomes à la position $\vec{r}$ et au temps t, D est le coefficient de diffusion des atomes, F est le flux et τ^{-1} est le taux de désorption des atomes vers la phase gazeuse. Par ailleurs, la notation $\partial_t \equiv \partial/\partial t$ est utilisée dans l'ensemble de ce document. Cette équation peut par exemple être obtenue à partir de l'équation Maître (*Master equation*) tel que montré en annexe B et a été considérée implicitement pour la première fois par Burton, Cabrera et Frank [41]. Si $\vec{r} = \vec{r}_+$ ($\vec{r} = \vec{r}_-$) est la position d'un atome en bordure de la marche ascendante (descendante), les conditions frontières appliquées par les auteurs peuvent être obtenues directement à l'aide de la version discrète de l'équation 2.3 en utilisant l'approximation quasistatique tel que montré dans les annexes B et C. Ces conditions frontières s'écrivent [113]

$$\begin{aligned} D\vec{n} \cdot \vec{\nabla}\rho(\vec{r}_+) &= \frac{D_{\text{att}}}{a} \left[\rho(\vec{r}_+) - \rho_{\text{eq}}(\vec{r}_+)\right] \quad \text{et} \\ -D\vec{n} \cdot \vec{\nabla}\rho(\vec{r}_-) &= \frac{D_{\text{ES}}}{a} \left[\rho(\vec{r}_-) - \rho_{\text{eq}}(\vec{r}_-)\right], \end{aligned}$$

où D_{att} (D_{ES}) est le coefficient de diffusion d'un atome situé en $\vec{r}_+$ ($\vec{r}_-$) diffusant vers une marche ascendante (descendante) et $\vec{n}$ est un vecteur unitaire perpendiculaire à la marche dans la direction de la croissance.

Dans cette équation, ρ_{eq} est la concentration d'atomes à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque les marches sont immobiles (voir l'annexe C), laquelle peut être trouvée à partir de la relation de Gibbs-Thomson [114]

$$\rho_{\text{eq}} = \rho^0_{\text{eq}} e^{\mu/k_B T} \simeq \rho^0_{\text{eq}} \left(1 + \Gamma\kappa\right),$$

où μ est le potentiel chimique, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température, ρ^0_{eq} est la concentration à l'équilibre pour une marche plane [4] et κ est la courbure locale de la marche (voir l'annexe A). Dans cette équation,

$$\Gamma = a^2\gamma/k_B T, \tag{2.4}$$

4. Les valeurs de ρ^0_{eq} peuvent différer en haut et en bas d'une marche, de sorte que les notations $\rho^0_{(\text{eq},+)}$ et $\rho^0_{(\text{eq},-)}$ seront utilisées pour distinguer les concentrations à l'équilibre au haut et au bas d'une marche, respectivement. Toutefois, lorsque le contexte n'entraîne pas de confusion, la notation ρ^0_{eq} sera utilisée par soucis de simplicité.

où a^2 est l'aire occupée par un atome sur la surface et γ est l'énergie libre de la marche par unité de longueur, qui sera nommée plus simplement l'énergie libre de la marche dans le reste de cette thèse.

La vitesse d'évolution de la marche (suivant $\vec{n}$) est alors, lorsqu'on utilise l'approximation quasistatique,

$$v_n = a^2 D\vec{n} \cdot \left[\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_+) - \vec{\nabla}\rho(\vec{r}_-)\right]. \tag{2.5}$$

Lorsque les marches avancent rapidement (phénomène de convection particulièrement important à haut flux), l'équation implicite qui donne la vitesse de la marche est [113]

$$v_n = a^2 D\vec{n} \cdot \left[\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_+) - \vec{\nabla}\rho(\vec{r}_-)\right] + a^2 v_n \left[\rho(\vec{r}_+) - \rho(\vec{r}_-)\right].$$

Pour étudier la stabilité des méandres sur la surface, Bales et Zangwill [58] supposent que toutes les marches de la surface vicinale ont le même profil sinusoïdal par rapport à leur position moyenne (soit $\zeta \sim \sin(kx)$, où l'orientation moyenne de la marche est selon l'axe des x, k et $\lambda = 2\pi/k$ sont le nombre d'onde et la longueur d'onde du méandre), ce qui force le même profil sinusoïdal pour ρ le long de cette marche. De plus, les terrasses ont toutes la même largeur constante W. Ceci revient à considérer que la surface est constituée d'une seule marche répétée périodiquement après une distance W dans la direction z.

Comme les auteurs ont imposé un profil sinusoïdal individuel plutôt qu'un profil développé en série de Fourier, seule l'analyse linéaire est valide, puisqu'on considère que les différents modes associés aux différentes valeurs de k n'interagissent pas. Une linéarisation des équations, incluant entre autres une linéarisation de κ, permet de déterminer que l'évolution temporelle des méandres ζ suit $e^{\omega t}$, avec la relation de dispersion

$$\omega = g(k) - k^2 f(k),$$

où $f(k)$ et $g(k)$ sont des fonctions positives de k, le nombre d'onde du méandre. La forme de f et g montre que dans certaines conditions de croissance, il existe des valeurs de k telles que $\omega \geq 0$, ce qui signifie que le méandre ne s'atténue pas dans le temps. Typiquement, la relation de dispersion prend l'allure de celle illustrée à la figure 2.11. Les détails de cette figure seront vus plus loin.

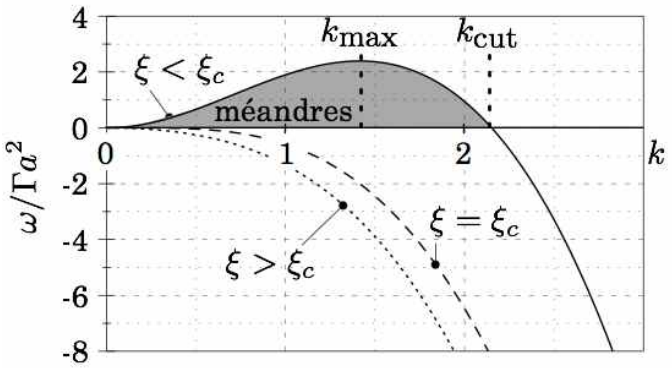

FIGURE 2.11 Relation de dispersion pour l'instabilité de méandres. Les méandres apparaissent si $\omega \geq 0$, ce qui se produit seulement si $\xi < \xi_c$ (pour $k \neq 0$). Ces méandres ont des nombres d'onde allant de 0 à k_{cut}, le mode le plus instable se trouvant à $k_{\max}$. Cette figure est inspirée de la référence [115].

Pour que l'instabilité de méandres se manifeste, les auteurs observent que les taux d'attachement à une marche ascendante et descendante doivent être différents (asymétrie des conditions aux frontières), condition assouplie quelques années plus tard, alors qu'il est démontré que l'avancement des marches (phénomène de convection) peut créer une asymétrie dans le courant des atomes de part et d'autre d'une terrasse [62].

Un modèle similaire, mais permettant une phase Φ quelconque entre les méandres des marches voisines[5] a permis de déterminer que lorsque $F > F_{\text{eq}}$, où $F_{\text{eq}} = \rho_{\text{eq}}^0/\tau$ est le flux pour lequel une marche plane est immobile, ω est maximum si les méandres sont tous alignés dans le sens de l'avancement des marches ($\Phi = 0$), ce qui signifie que le mode en phase est le mode dominant [93]. D'ailleurs, une relation de dispersion typique est tracée en fonction de Φ et de k à la figure 2.12.

5. Une phase Φ quelconque ne veut pas dire que les méandres des marches peuvent être décalés latéralement de n'importe quelle manière. Au contraire, la phase Φ correspond à un décalage entre des méandres de deux marches voisines et cette phase Φ est assumée constante pour toutes les paires de méandres voisins.

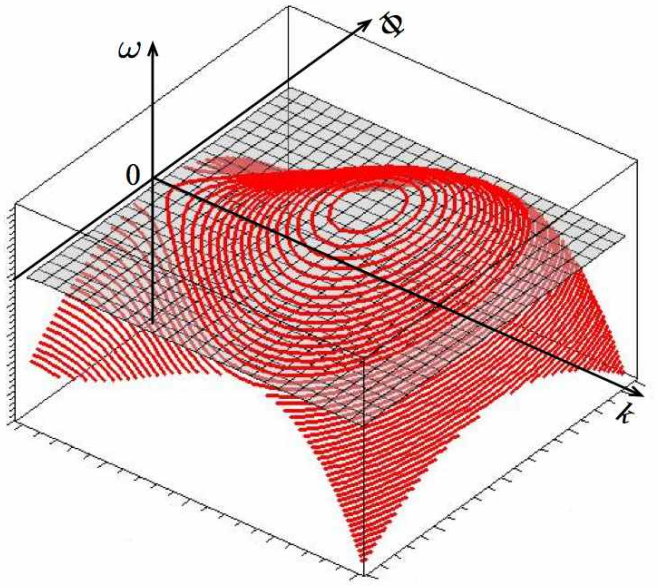

FIGURE 2.12 Relation de dispersion typique de l'instabilité de méandres en fonction de la phase (Φ) et du nombre d'onde (k). Cette figure est inspirée de la référence [116]. L'instabilité de méandres se manifeste lorsque $\omega \geq 0$, soit au-dessus du plan gris.

Modèle de la marche isolée

Pour étudier les conditions d'apparition de l'instabilité des méandres le modèle de Bales et Zangwill [58] a été simplifié en supposant que la surface ne comporte qu'une marche isolée infiniment large [117, 118].

Avec ce modèle simplifié et en supposant de surcroît que $D_{\mathrm{ES}} \to 0$ et $D_{\mathrm{att}} \to \infty$, la relation de dispersion trouvée [115] est la même que celle de Bales et Zangwill [58] dans la limite $W \to \infty$, $D_{\mathrm{ES}} \to 0$ et $D_{\mathrm{att}} \to \infty$. D'ailleurs, si on définit

$$\epsilon = \xi_c - \xi \qquad \text{avec} \qquad \xi = \frac{\Gamma F_{\mathrm{eq}}}{x_s(F - F_{\mathrm{eq}})} \tag{2.6}$$

où $\xi_c = 1/2$, $x_s = \sqrt{D\tau}$ est la longueur de désorption, on trouve que les méandres ne se manifestent que lorsque $\xi < \xi_c$ (voir la figure 2.11). Dans un tel cas, les nombres d'onde des méandres pour lesquels une instabilité se manifeste vont de $k = 0$ à $k = k_{\mathrm{cut}} \sim \epsilon^{1/2}/x_s$ [115]. [6] Le nombre d'onde maximisant ω est $k_{\mathrm{max}} = k_{\mathrm{cut}}/\sqrt{2}$ [62]. Près du seuil d'instabilité,

6. Les longueurs d'onde λ associées aux nombres d'onde k_{cut} et k_{max} seront notées λ_{cut} et λ_{max}, respectivement.

la relation de dispersion est d'ailleurs [115]

$$\omega = \frac{a^2}{2}\left(F - F_c\right) x_s^2 k^2 - \frac{3a^2}{4} F_{\mathrm{eq}} \Gamma x_s^3 k^4, \tag{2.7}$$

où $F_c = F_{\mathrm{eq}}(1 + 2\Gamma/x_s)$. Lorsque D_{ES} et D_{att} sont quelconques, l'équation (2.6) et la figure 2.11 sont encore valides, outre le fait que ξ_c dépend alors de D_{ES} et D_{att} [93].

L'ajout à ce modèle d'un bruit stochastique — dû à la diffusion, au flux ou à la cinétique du phénomène d'attachement-détachement aux marches — et l'utilisation de l'approximation linéaire [117] permettent de montrer que la largeur de la marche w calculée comme la racine carrée de la rugosité de marche ($w^2 = \langle \zeta^2 \rangle$, où $\langle ... \rangle$ dénote la moyenne le long de l'axe des x) diverge lorsque F s'approche de F_c suivant $w \sim (F_c - F)^{-1/2}$.[7] En appliquant une renormalisation de l'équation de dispersion (pour $k \simeq \epsilon^{1/2}/x_s$) et en utilisant des échelles typiques qui caractérisent l'instabilité ($x \sim \epsilon^{-1/2}$ et $t \sim \epsilon^{-2}$), il est possible de réécrire ρ et ζ comme une série de puissance de ϵ qui tend vers 0 dans des conditions près de l'instabilité [58]. Ceci permet de résoudre les équations décrivant l'évolution des méandres pour les différentes puissances et donc de trouver les termes dominants par rapport aux puissances de ϵ de l'équation aux dérivées partielles permettant de calculer ζ [115] :

$$\partial_t \zeta = -C_1 \partial_{xx} \zeta - C_2 \partial_{xxxx} \zeta + C_3 \left(\partial_x \zeta\right)^2, \tag{2.8}$$

où $C_1 = a^2(F - F_c)x_s^2/2$, $C_2 = 3a^2 F_{\mathrm{eq}} \Gamma x_s^3/4$ et $C_3 \simeq v_0/2$, v_0 étant la vitesse d'avancement de la position moyenne d'une marche ou la vitesse d'avancement en absence de méandres. L'équation (2.8) est de la même forme que celle de Kuramoto-Sivashinsky (KS) [119–121] dont les solutions peuvent présenter un comportement chaotique — nommé *chaos spatiotemporel* — qui est déterministe dans le temps et l'espace. Les saillies des méandres se divisent et s'annihilent alors de façon chaotique tel que présenté sur la figure 2.13. Le comportement prédit par l'équation (2.8) se manifeste lorsque $F \geq F_c$. On voit alors apparaître un bruit qu'on pourrait qualifier de déterministe par opposition au bruit stochastique [115].

7. Le fait de ne considérer qu'un seul mode à la fois pour ζ fait en sorte que w correspond aussi à l'amplitude des méandres.

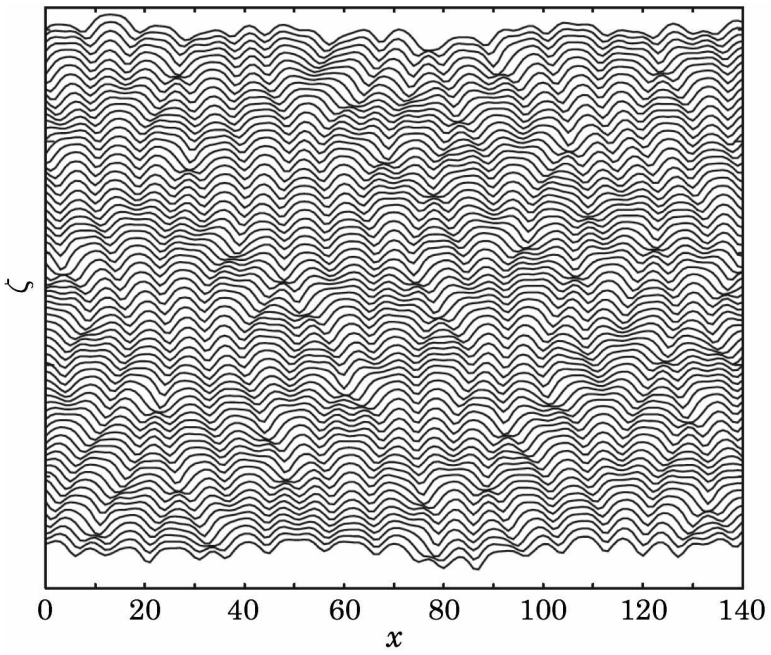

FIGURE 2.13 Solution typique de l'équation de KS [équation (2.8)] illustrant le chaos spatiotemporel. L'amplitude $\zeta(x)$ (où x et ζ sont donnés en unités de a) a été remise à l'échelle et chaque courbe illustre le méandre à un moment différent, le temps augmentant vers le haut de la figure. Cette figure est issue de la référence [122].

Compétition entre le bruit stochastique et le bruit déterministe

L'étape logique qui suit est de combiner l'étude non linéaire qui prédit un bruit déterministe avec du bruit stochastique. Pour la croissance sur des surfaces vicinales, les sources de bruits [53] sont (i) un bruit dû à l'adsorption et la désorption des atomes sur la surface (bruit non conservé dit *shot noise*), (ii) un bruit dû à la diffusion stochastique des atomes sur les terrasses, de même qu'à leur attachement et détachement (bruit conservé) et (iii) un bruit dû à la germination. Dans un régime SF, seuls (i) et (ii) sont pertinents. Une inclusion minimale de ces bruits se fait par le biais de l'équation de diffusion sans considérer qu'à l'équilibre thermodynamique, l'effet du bruit doit être cohérent avec le phénomène de *wandering* [118]. Lorsque le bruit est inclus pour être cohérent avec les observations à l'équilibre thermodynamique [62, 117], l'équation qui décrit l'évolution des méandres prend la forme [123]

$$\partial_t \zeta = -C_1 \partial_{xx} \zeta - C_2 \partial_{xxxx} \zeta + C_3 \left(\partial_x \zeta\right)^2 + C_4 R,$$

où $R = R(x,t)$ contient le bruit. Lorsque $F < F_c$, C_1 est négatif et le terme $\partial_{xx}\zeta$ est stabilisant. Si F est assez petit, le terme $\partial_{xxxx}\zeta$ peut être négligé et on retrouve alors

l'équation de Kardar-Parisi-Zhang (KPZ) [124]. Lorsque F s'approche de F_c, ce terme ne peut plus être négligé. Lorsque $F > F_c$, C_1 est positif et le terme $\partial_{xx}\zeta$ est déstabilisant. On retrouve alors l'équation KS lorsque $C_4 = 0$. Lorsque $C_4 \neq 0$, Karma et Misbah [123] considèrent qu'il est encore possible, par renormalisation, de retrouver le comportement de l'équation KPZ en considérant qu'il faut ajouter le bruit déterministe de l'équation KS au bruit stochastique. En bref, les méandres observés lorsque $F > F_c$ sont une combinaison d'un phénomène déterministe et d'un phénomène stochastique.

Anisotropie en bordure des marches

Un élément négligé jusqu'à ce point est l'anisotropie de l'énergie libre de la marche γ qui affecte l'apparition de perturbations à partir de différentes orientations locales de la marche. L'énergie libre requise pour déformer une marche d'un angle moyen $\bar{\theta}$ [8] à un angle θ est [28]

$$\mathcal{F} = \int \left[\gamma(\theta)\sqrt{1+(\partial_x\zeta)^2} - \gamma(\bar{\theta})\right] dx \simeq \frac{\left[\gamma(\bar{\theta}) + \partial_{\theta\theta}\gamma(\bar{\theta})\right]}{2} \int (\partial_x\zeta)^2\, dx. \tag{2.9}$$

Il est alors commode d'introduire le paramètre $\tilde{\gamma}(\theta) = \gamma(\theta) + \partial_{\theta\theta}\gamma(\theta)$ qui est la tension de ligne (*step edge stiffness*) [125, 126]. Si l'orientation cristalline des marches était sans importance pour l'apparition des méandres, $\gamma(\theta)$ serait constant et $\partial_{\theta\theta}\gamma(\bar{\theta})$ serait nul. Autrement, pour tenir compte de l'impact de l'orientation des marches sur l'apparition des méandres, il faut utiliser $\tilde{\gamma}$ plutôt que γ dans l'équation (2.4), de sorte que $\Gamma = a^2\tilde{\gamma}/k_BT$.

Une forme simple de $\tilde{\gamma}$ (dont il sera question plus en détail dans la section 2.2.2) est [127, 128]

$$\tilde{\gamma} = 1 + \cos(4\theta).$$

Cette tension de ligne pourrait entre autres être associée à l'énergie libre de surface

$$\gamma = 1 - \frac{\cos(4\theta)}{15}.$$

Ces formes de γ et $\tilde{\gamma}$ sont illustrées respectivement sur les figures 2.14(A)-2.14(B). Les valeurs de θ qui minimisent γ sont aussi celles qui maximisent $\tilde{\gamma}$, soient $\theta = 0$, $\pi/2$, π et $3\pi/2$.

8. Selon le système d'axes défini à la figure 2.7, $\bar{\theta} = 0$ puisque les axes sont posés de telle sorte que l'axe des x (z) est parallèle (normal) à l'orientation moyenne de la marche. L'utilisation de l'angle $\bar{\theta}$ a pour seul but de permettre de distinguer les différentes orientations cristallographiques.

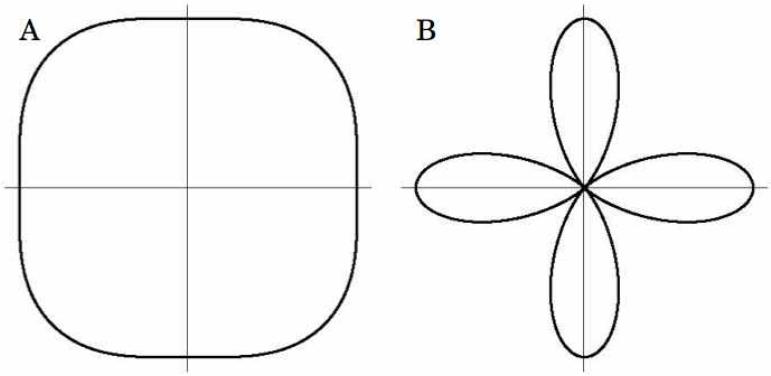

FIGURE 2.14 (A) Exemple (A) d'énergie libre d'une marche γ associée à (B) une tension de ligne $\tilde{\gamma}$. Les figures sont illustrées dans un système de coordonnées polaires et les axes ne sont tracés qu'à titre de guide. La forme de $\tilde{\gamma}$ est issue des références [127, 128].

Du point de vue de l'équilibre thermodynamique, les facettes associées à un γ minimal sont plus favorisées que les autres [129]. Du point de vue de l'instabilité des méandres, l'équation (2.9) indique que plus une marche a un $\tilde{\gamma}$ grand, plus il est difficile de la déformer. Il faut alors une plus grande asymétrie dans le courant d'atomes, ce qui signifie un plus grand F_c [62] tel qu'indiqué par l'éqaution (2.7). De plus, la direction de croissance (à un angle θ) qui a la valeur la plus faible de $\tilde{\gamma}$ devrait être favorisée par rapport aux autres. Ceci est observé dans des simulations KMC de la croissance sur une surface cubique simple (0 0 1) avec des marches qui avancent dans la direction [1 0 0] où $\tilde{\gamma}$ est maximal et la marche est dite fermée et dans la direction [1 1 0] où $\tilde{\gamma}$ est minimal et la marche est dite ouverte [62]. Ainsi, les marches dans la direction [1 0 0] présentent des méandres moins réguliers à fort flux que les marches dans la direction [1 1 0] puisque toutes les perturbations ζ se font à un angle où $\tilde{\gamma}$ est inférieur à celui de la marche plane. Fait important : les méandres obtenus pour une surface vicinale composée de marches orientées dans la direction [1 0 0] en moyenne n'évoluent pas en phase ($\Phi \neq 0$) lorsque $F > F_c$, contrairement aux méandres observés pour les marches orientées dans la direction [1 1 0]. Ceci indique que le mode dominant ($\Phi = 0$) n'est pas nécessairement celui observé lorsque $F > F_c$. D'ailleurs, l'équation de KS présente des solutions avec des instabilités de phase pour lesquelles les perturbations se déplacent le long de l'axe des x tel qu'illustré sur la figure 2.13.

Près de l'apparition de l'instabilité, c'est-à-dire lorsque $F \to F_c$, l'anisotropie de la tension de ligne peut être incorporée dans des termes non linéaires supplémentaires dans l'équation (2.8) [130, 131]. Lorsque la marche affiche une haute symétrie telle que $\tilde{\gamma}$ est minimal, l'effet d'une forte anisotropie est de stabiliser les méandres qui sont alors en phase [130, 131]. Lorsque la marche n'est pas orientée dans une direction de haute symétrie, l'effet de l'anisotropie est

d'engendrer un déplacement des méandres selon l'axe des x qui ont alors une phase non nulle [131].

Interaction élastique entre les marches

Comme la présence d'une marche déforme élastiquement la surface sous-jacente, plus les marches voisines sont rapprochées, plus l'interaction entre ces marches est forte. Pour une surface vicinale et dans le cas d'une homoépitaxie, l'interaction entre des marches voisines est de type répulsif dipôle-dipôle et son énergie par unité de longueur de marche varie en W^{-2} [132, 133], au moins lorsque $W > 3a$ [134]. Cette interaction élastique peut d'ailleurs affecter les facettes observées pour les marches d'une surface vicinale [133, 135]. Outre un modèle simpliste qui considère les perturbations sur une marche voisine de deux marches planes [115], l'inclusion d'un tel phénomène dans l'étude des méandres sur une surface vicinale peut se faire via le potentiel chimique μ en utilisant la relation de Gibbs-Thomson [136]. Si les marches voisines sont considérées comme des dipôles (interaction à courte portée) l'interaction de répulsion due à un champ de diffusion,[9] qui varie comme $W \ln W$, domine la répulsion élastique lorsque F et W sont suffisamment grands [136]. En fait, la répulsion due au champ de diffusion est assez grande pour modifier significativement la rugosité de marches w qui suit alors la tendance $w \sim (F_c - F)^{-1/4}$ [136] plutôt que la tendance $w \sim (F_c - F)^{-1/2}$ obtenue pour une marche isolée [117]. Bien que l'équation donnant F_c varie lorsque l'interaction élastique est considérée, le même symbole est utilisé pour dénoter le flux critique à partir duquel $\omega \geq 0$.

Il est aussi possible d'inclure des interactions élastiques supplémentaires dues à une contrainte [137]. Ces interactions ont un effet sur la phase entre les méandres des marches voisines, mais un tel cas ne sera pas traité ici en détail puisqu'il n'est pas pertinent dans une situation d'homoépitaxie.

Interaction des champs de diffusion

Dans une étude sur la vitesse de propagation des marches (sans considération de la possibilité de méandres) pour de grandes valeurs de F, il a été démontré que l'approximation quasistatique n'était pas valide et que les marches se propageaient principalement par

9. Si le flux est uniforme dans l'espace, les grandes terrasses reçoivent davantage d'atomes que les petites terrasses. Lorsque $D_{\text{att}} > D_{\text{ES}}$, il y a un courant net vers les marches ascendantes. Les terrasses en amont des grandes terrasses vont alors avoir tendance à croître plus rapidement que les autres. Par conséquent, il est difficile pour une terrasse de devenir très large. Le contraire est aussi vrai : il est difficile pour une petite terrasse de devenir encore plus petite car peu d'atomes y sont déposés. Ceci peut être interprété comme une interaction entre les marches voisines. Cette interaction est alors attractive entre les marches plus éloignées que la moyenne et répulsive entre les marches plus rapprochées.

convection [113]. D'ailleurs, lorsque l'approximation quasistatique n'est pas utilisée, la relation de dispersion est différente de celle obtenue lorsqu'elle l'est [138, 139]. Toutefois, il convient de remarquer que lorsque F est très grand, le régime SF cède progressivement sa place au régime de germination bidimensionnelle, ce qui signifie qu'il est logique de croire que l'approximation quasistatique est valide pour étudier l'apparition de méandres sur une surface vicinale dans un régime SF [140].

Par ailleurs, si l'intérêt est de savoir si les conditions de croissance mèneront à une instabilité de méandres plutôt que de quantifier l'évolution des méandres, Mullins et Sekerka justifient partiellement l'utilisation de l'approximation quasistatique. En effet, cette approximation permet de trouver k_{cut}, le plus grand nombre d'onde pour lequel l'instabilité est possible. Comme $\omega(k_{\text{cut}}) = 0$, ce mode ne présente pas d'évolution temporelle et subsiste donc suffisamment longtemps pour que les atomes puissent atteindre le régime permanent [56].

Modèle évolué utilisant le formalisme des fonctions de Green

Avant de poursuivre la description des connaissances sur l'apparition des méandres sur les surfaces vicinales, un bref résumé s'impose. Selon les résultats présentés précédemment, pour étudier l'apparition de méandres sur les marches d'une surface vicinale, il faut considérer la contribution de termes non linéaires, les interactions entre les marches voisines (interactions due au champ de diffusion et de nature élastique), l'anisotropie de la tension de ligne et le bruit stochastique, ce qui complexifie d'autant le modèle analytique.

L'incorporation de la plupart de ces contributions, excluant l'anisotropie de la tension de ligne dans un même modèle a été faite pour la première fois par Pierre-Louis dans sa thèse de doctorat en 1997 [141] et repris par Pierre-Louis et Misbah en 1998 [102] en utilisant le formalisme des fonctions de Green, ce qui permet de décrire la concentration des atomes ρ en n'importe quel point de la surface en fonction de la concentration en bordure des marches. Ceci permet d'éviter de faire des approximations grossières, et de donner seulement l'équation valide près du seuil où l'instabilité apparaît, mais complique significativement les équations à solutionner. La formulation utilisée est même valide lorsque l'approximation quasistatique ne s'applique pas. Les fonctions de Green avaient déjà été utilisées auparavant pour étudier les méandres sur une surface vicinale [139, 140], mais jamais de façon aussi complète.

Après avoir fait une étude préliminaire utilisant l'approximation linéaire [141, 142], il a été montré que lorsqu'il y a une phase non nulle entre les perturbations des marches, la relation de dispersion inclut un terme complexe de la forme $\omega' = \omega + i\tilde{\omega}$, où ω et $\tilde{\omega}$ sont réels. Pour $\Phi \ll 1$, ω diminue proportionnellement à Φ^2 — ce qui confirme que le mode dominant est associé à $\Phi = 0$ — et un phénomène d'advection est observé de telle sorte que la marche en aval force un mouvement selon l'axe des x de la marche en amont.

2.2.2 Instabilité de méandres en absence de désorption

Fondement de l'instabilité de méandres

La croissance épitaxiale par jet moléculaire (MBE) se fait généralement dans des conditions où la désorption est négligeable [143]. Dans un tel cas, $x_s \to \infty$, ce qui peut affecter significativement la croissance d'une surface [144]. Dans de telles conditions, l'équation de diffusion des atomes (eq. (2.3)) devient (voir annexe B où l'équation de diffusion est développée)

$$\partial_t \rho = D\nabla^2 \rho + F. \tag{2.10}$$

Lorsque $D_{\mathrm{ES}} = 0$ et $D_{\mathrm{att}} \to \infty$, les méandres ayant un grand nombre d'onde ($kW \ll 1$) ont la relation de dispersion suivante [93, 116]

$$\omega = \frac{a^2 F W^2}{2} k^2 - a^2 \left(\frac{FW^4}{8} + D\rho_{\mathrm{eq}}^0 \Gamma W \right) k^4, \tag{2.11}$$

ce qui donne

$$k_{\mathrm{cut}} = \sqrt{\frac{FW}{FW^3/4 + 2D\rho_{\mathrm{eq}}^0 \Gamma}}. \tag{2.12}$$

Une telle relation de dispersion est associée à l'équation

$$\partial_t \zeta = -C_1 \partial_{xx} \zeta - C_2 \partial_{xxxx} \zeta, \tag{2.13}$$

où $C_1 = a^2 F W^2/2$ et $C_2 = a^2 \left(FW^4/8 + D\rho_{\mathrm{eq}}^0 \Gamma W \right)$ et la similitude avec l'équation (2.8) obtenue en présence de désorption est flagrante, outre le fait que la déstabilisation apparaît dès que $F > 0$, ce qui revient à dire que $F_c = 0$. Ainsi, lorsque la désorption est négligeable, les surfaces vicinales sont toujours instables en ce qui a trait à l'apparition de méandres

de grande longueur d'onde. Une étude plus approfondie considérant des valeurs quelconques de D_{ES} et D_{att} montre que la condition suffisante pour l'apparition de méandres lorsque la désorption est négligeable est $D_{\mathrm{ES}} < D_{\mathrm{att}}$ [143]. Lorsqu'un modèle plus raffiné [116] est utilisé pour déterminer la vitesse v_n, suivant l'équation (C.6) donnée dans l'annexe C, on trouve [61, 143]

$$k_{\mathrm{cut}} = \sqrt{\frac{aFW^2 f_s}{2\Gamma\left(aD\rho_{\mathrm{eq}}^0 W + D_{\mathrm{edge}}\right)}}, \tag{2.14}$$

avec

$$f_s = \frac{Da\left(D_{\mathrm{att}} - D_{\mathrm{ES}}\right)}{Da\left(D_{\mathrm{att}} + D_{\mathrm{ES}}\right) + WD_{\mathrm{att}}D_{\mathrm{ES}}}.$$

Le mode le plus instable se trouve en calculant $k_{\max} = k_{\mathrm{cut}}/\sqrt{2}$.

Étude non linéaire

En raison de la similitude entre les équations (2.13) et (2.8), il serait logique de croire que le terme non linéaire le plus important est aussi un multiple de $(\partial_x\zeta)^2$ comme lorsque la désorption est permise. Toutefois, il convient de remarquer que cette situation n'est pas possible puisqu'on s'attend à ce que $\langle\partial_t\zeta\rangle = 0$ si on se rappelle que ζ est mesuré par rapport à la position moyenne de la marche. Par conséquent, comme $\langle\partial_{xx}\zeta\rangle = \langle\partial_{xxxx}\zeta\rangle = 0$, il faut que tout terme $\tilde{f}(\zeta)$ non linéaire satisfasse $\langle\tilde{f}(\zeta)\rangle = 0$, ce qui n'est pas le cas si $\tilde{f}(\zeta) = (\partial_x\zeta)^2$ [28].

Si l'on introduit le paramètre $\epsilon = (k_{\mathrm{cut}}W)^2$ similaire au paramètre $\epsilon = (k_{\mathrm{cut}}x_s)^2$ posé lors de l'analyse en présence de désorption, l'analyse des modes instables montre (tout comme lorsque la désorption était possible) que $x \sim \epsilon^{-1/2}$ et $t \sim \epsilon^{-2}$. Toutefois, au contraire de l'échelle $\zeta \sim \epsilon$ obtenue en présence de désorption, l'échelle des méandres est désormais $\zeta \sim \epsilon^{-1/2}$. Ceci a un lourd impact sur les termes non linéaires pertinents. En effet, les termes non linéaires incluent des puissances de $\partial_x\zeta \sim 1$, [10] ce qui fait qu'il n'est pas possible de rejeter les termes non linéaires de plus grandes puissances sous le prétexte que leur contribution est négligeable. Le résultat est que l'équation décrivant l'évolution des méandres est fortement non linéaire lorsque ceux-ci ont une pente $m = \partial_x\zeta$ dont la valeur absolue est de l'ordre de l'unité [141, 143, 145].

10. En présence de désorption, $\partial_x\zeta \sim \epsilon^{3/2}$, ce qui fait que les termes non linéaires les plus importants sont ceux contenant les plus petites puissances, donc les termes quadratiques en $\partial_x\zeta$.

Lorsque $D_{\mathrm{ES}} = 0$, $D_{\mathrm{att}} \to \infty$ et $\Phi = 0$, le développement de ρ et ζ en séries de puissances (demi-entières) de ϵ (similairement aux développements en présence de désorption [115]) donne, pour les termes dominants et lorsque la diffusion de ligne est négligée [141, 145]

$$\partial_t \zeta = -\partial_x j. \tag{2.15}$$

Cette équation a la forme d'une équation conservée [146], ce qui n'est pas surprenant puisque la condition $D_{\mathrm{ES}} = 0$ empêche les échanges d'atomes entre les terrasses. Dans l'équation (2.15), j peut être considéré comme un courant dont l'équation est

$$j = \frac{a^2 F W^2}{2}\left[\frac{\partial_x \zeta}{(1+(\partial_x\zeta)^2}\right] - a^2 W D c^0_{\mathrm{eq}} \Gamma \left[\frac{\partial_x \kappa}{(1+(\partial_x\zeta)^2}\right]. \tag{2.16}$$

Lorsque la diffusion de ligne est considérée [116, 143], un terme supplémentaire s'ajoute à j donné dans l'équation (2.16), de sorte que

$$j = \frac{a^2 F W^2}{2}\left[\frac{\partial_x \zeta}{(1+(\partial_x\zeta)^2}\right] - \left[\frac{a^2 W D c^0_{\mathrm{eq}}}{(1+(\partial_x\zeta)^2} + \frac{D_{\mathrm{edge}} a}{\sqrt{1+(\partial_x\zeta)^2}}\right] \Gamma \partial_x \kappa. \tag{2.17}$$

L'application numérique et l'étude analytique de l'équation (2.15) incluant ou non la diffusion de ligne [143, 145, 147] montrent que le mode le plus instable ($k = k_{\max}$) s'établit rapidement et qu'il n'y a pas de *coarsening* — c'est-à-dire pas d'augmentation de la longueur d'onde des méandres avec le temps — que l'amplitude des méandres croît suivant $t^{1/2}$, qu'ils s'aiguisent avec le temps (pente de plus en plus prononcée) tout en montrant des plateaux, et qu'ils sont symétriques — c'est-à-dire que les saillies et les vallées sont symétriques par rapport à la position moyenne de la marche [143]. Ces caractéristiques sont illustrées sur la figure 2.15 et ont été confirmées par des simulations de l'équation de diffusion des atomes [148] et de PP [111]. Le portrait est très similaire lorsque D_{ES} et D_{att} sont quelconques [143].

Lorsque les termes d'ordre suivant le terme dominant sont inclus dans la série de puissance [116], les résultats précédents sont encore valides outre la symétrie entre les saillies et les vallées qui est alors brisée [143].

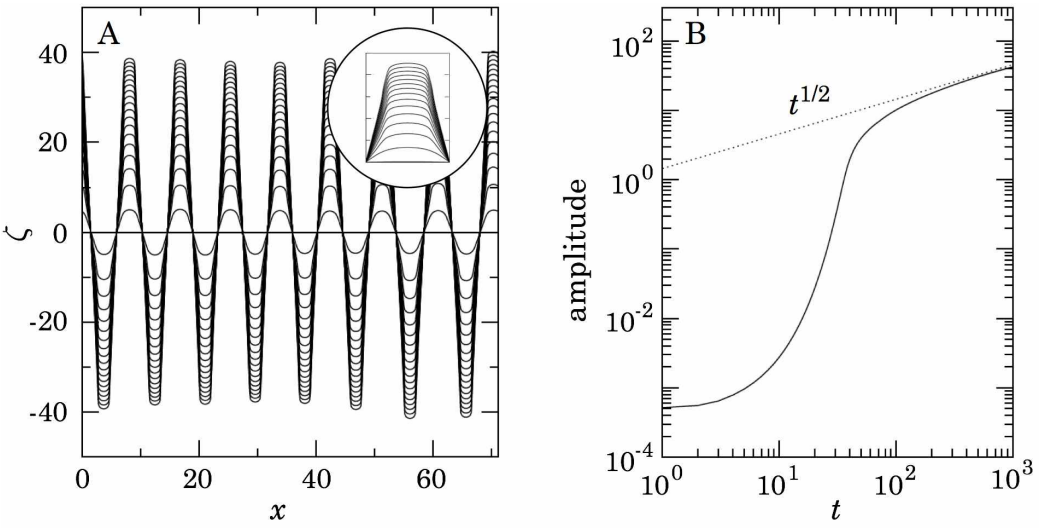

FIGURE 2.15 Évolution des méandres pour une diffusion isotrope lorsque les équations (2.15) et (2.17) sont appliquées. (A) Les méandres sont symétriques par rapport à la position moyenne, présentent des plateaux (illustré par l'agrandissement d'un méandre dans le coin droit) et des portions où la pente est de plus en plus prononcée, ne montrent pas de *coarsening* et (B) leur amplitude croît suivant $t^{1/2}$. Cette figure est issue de la référence [127].

Les équations (2.16) et (2.17) donnant le courant j de l'équation (2.15) ont été obtenues en supposant que les méandres ont une pente qui est de l'ordre de l'unité. Lorsqu'on relaxe cette condition, il est possible d'obtenir une équation plus faiblement non linéaire [149]. Cette équation est de la forme

$$\partial_t \zeta = -C_1 \partial_{xx} \zeta - C_2 \partial_{xxxx} \zeta + C_3 \partial_{xx} \left(\partial_x \zeta\right)^2 . \tag{2.18}$$

En régime permanent, cette équation a pour solution des paraboles. L'application numérique montre d'ailleurs que les méandres évoluent en suivant une tendance parabolique, que leur amplitude croît suivant t^1, que $w \sim t^{1/2}$ et que le *coarsening* n'est pas limité dans le temps. Il est toutefois à noter que des simulations KMC montrent plutôt que $w \sim t^1$ [96].

Il est donc clair que l'évolution des méandres se fait de façon non linéaire. Toutefois, il est très difficile de prédire en tout temps l'évolution de ces méandres, c'est-à-dire le passage du régime linéaire aux régimes non linéaire et fortement non linéaire. Dans une étude numérique où les paramètres de simulation ont été adaptés pour modifier le ratio $\lambda_{\max}/W$, trois tendances différentes ont été observées [148]. (i) Lorsque $\lambda_{\max} > W$ le modèle hautement non linéaire paraît valide avec des méandres qui montrent des plateaux et qui semblent croître indéfiniment avec t [figure 2.16(A)]. (ii) Lorsque $\lambda_{\max} \simeq W$, les méandres

semblent croître indéfiniment avec t et la portion en vallée prend la forme d'un champignon, la base se rétrécissant de plus en plus jusqu'à ce que les parois se rejoignent, laissant un îlot vacant [figures 2.16(B)-2.16(C)]. (iii) Lorsque $\lambda_{\max} < W$, les méandres ont une forme plus régulière (presque parabolique) et leur amplitude semble saturer avec t [figure 2.16(D)].

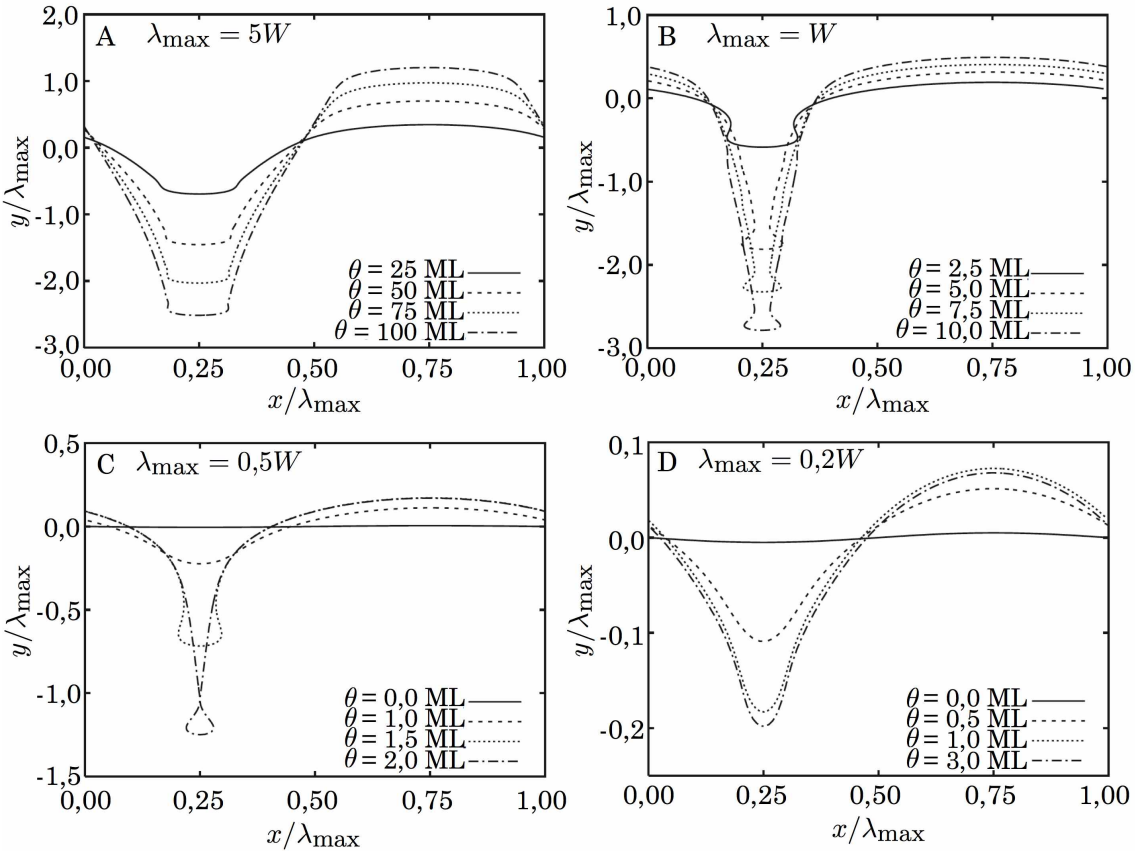

FIGURE 2.16 Évolution des méandres en fonction de la largeur des marches. Les méandres (A) montrent des plateaux, (B) et (C) se pincent et peuvent mener à la formation d'îlots vacants et (D) adoptent une forme constante en régime permanent. Dans tous les cas, les méandres sont asymétriques par rapport à la position moyenne de la marche (l'avancement se fait vers le haut de la figure). Cette figure est issue de la référence [148].

Il sera question des îlots vacants de façon plus détaillée dans la section 2.2.4.

Anisotropie à la bordure des marches

Lorsqu'on inclut l'anisotropie en bordure des marches via Γ (ou de façon équivalente $\tilde{\gamma}$) ou D_{edge}, les méandres ne suivent plus nécessairement les tendances décrites à la section précédente. En effet, lorsque $\Gamma = \Gamma(\theta)$ et $D_{\text{edge}} = D_{\text{edge}}(\theta)$, l'équation (2.17) est légèrement

changée par le fait que $\Gamma\partial_x\kappa$ devient $\partial_x(\Gamma\kappa)$ [127, 128].

Ce changement, bien que mineur en apparence, a des conséquences très importantes sur l'évolution des méandres. En effet, contrairement à l'établissement rapide et au maintien de la longueur d'onde du mode dominant lorsqu'il n'y a pas d'anisotropie, la présence d'une anisotropie à la bordure des îlots montre qu'il peut y avoir une instabilité de *coarsening* suivant l'apparition de méandres à la longueur d'onde $\lambda_{\max}$. Pour étudier l'anisotropie de D_{edge} et Γ, la forme suivante peut être adoptée [127, 128]

$$\begin{aligned} \Gamma(\theta) &= \Gamma_{\text{ref}}\Big\{1 + \varepsilon_\Gamma \cos\big[4\,(\theta - \theta_\Gamma)\big]\Big\} \qquad \text{et} \\ D_{\text{edge}}(\theta) &= D_{\text{edge,ref}}\Big\{1 + \varepsilon_{\text{edge}} \cos\big[4\,(\theta - \theta_{\text{edge}})\big]\Big\}. \end{aligned} \tag{2.19}$$

Une forme similaire d'anisotropie a aussi été proposée pour Γ dans la référence [130]. Dans l'équation (2.19), $\theta = 0$ donne la direction parallèle à l'orientation moyenne des marches, ε_Γ et $\varepsilon_{\text{edge}}$ caractérisent l'ampleur de l'anisotropie, et θ_Γ et θ_{edge} donnent l'angle θ auquel Γ et D_{edge} sont maximaux.[11] La forme de l'équation (2.19) fait en sorte que l'anisotropie est périodique avec une période de $\pi/4$ tel qu'illustré sur la figure 2.17. Pour simplifier la notation, $\theta_{\max} = \theta_\Gamma + n\pi/4$ ($\theta_{\max} = \theta_{\text{edge}} + n\pi/4$) — avec n entier — dénotera les directions où Γ (D_{edge}) est maximum.

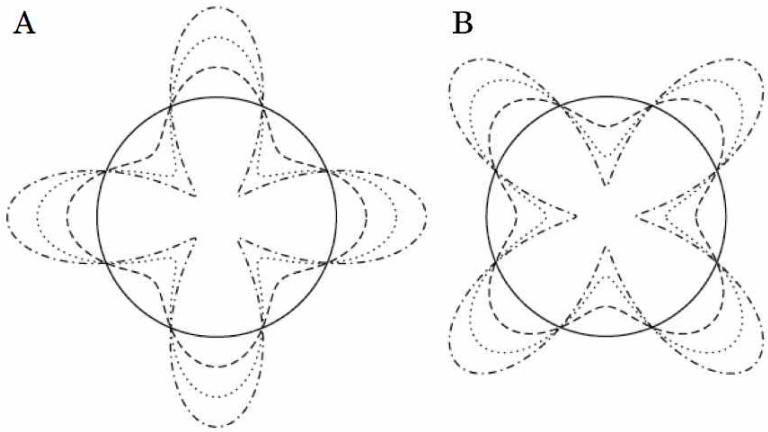

FIGURE 2.17 Formes de l'anisotropie de $\Gamma(\theta)$ et $D_{\text{edge}}(\theta)$ données dans l'équation (2.19) pour (A) $\theta_{\max} = 0$ et (B) $\theta_{\max} = \pi/4$. Les différentes courbes correspondent à différentes valeurs de ε_Γ ou $\varepsilon_{\text{edge}}$. Cette figure est issue de la référence [127].

11. On suppose ici que $0 \leq \varepsilon_\Gamma,\ \varepsilon_{\text{edge}} \leq 1$, sans quoi θ_Γ et θ_{edge} sont des directions où le profil d'anisotropie est minimal.

Lorsque $\theta_{\max} = \pi/4$ pour D_{edge} ou Γ, des solutions stationnaires sont possibles pour des longueurs d'onde supérieures à λ_{cut}. En particulier, si $\tilde{\lambda}$ est la valeur maximale de la longueur d'onde de ces états stationnaires et que $\tilde{\lambda} > \lambda_{\max}$, le phénomène de *coarsening* se produit alors que la longueur d'onde des méandres évolue de $\lambda_{\max}$ à $\tilde{\lambda}$, après quoi la longueur d'onde reste fixe. Ce *coarsening* peut alors être qualifié d'interrompu. D'autre part, l'amplitude des méandres croît suivant la tendance $t^{1/2}$ [127, 128, 150]. Ces caractéristiques sont illustrées sur la figure 2.18.

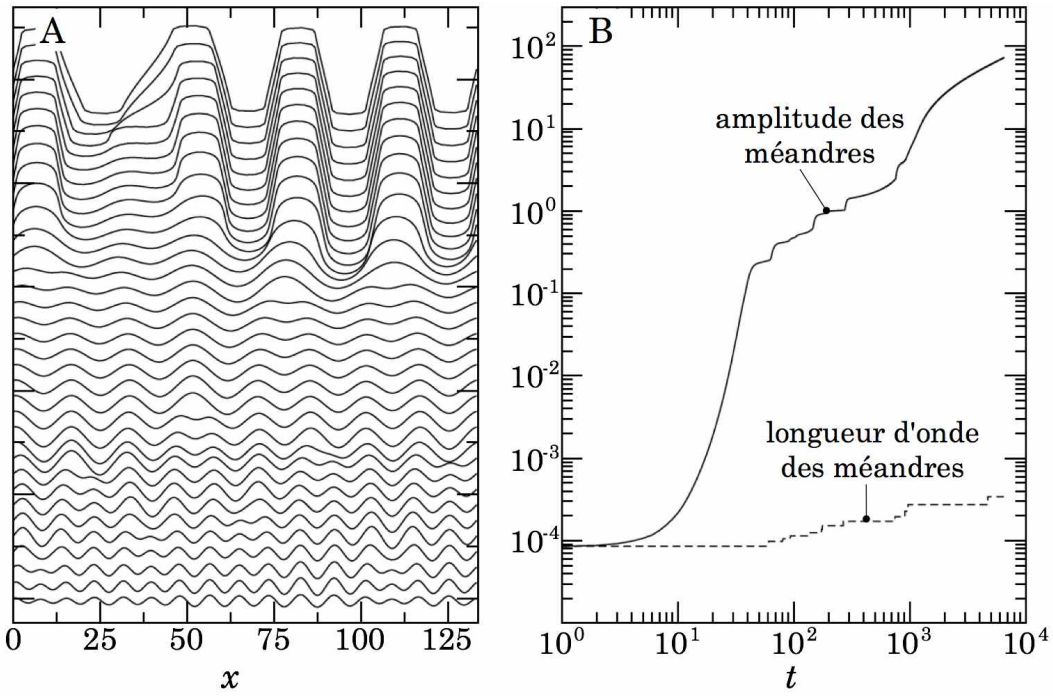

FIGURE 2.18 Évolution d'un méandre en présence d'anisotropie de $D_{\text{edge}}(\theta)$ telle que décrite par l'équation (2.19) avec $\theta_{\text{edge}} = \pi/4$ et $\varepsilon_{\text{edge}}$ =0,92. (A) Le même méandre (donné en unités de a) est illustré à différents instants alors que le temps progresse vers le haut de la figure et que l'amplitude du méandre à été mise à l'échelle. (B) Évolution de l'amplitude et de la longueur d'onde du méandre dans le temps. Cette figure est issue de la référence [127].

La figure 2.18 a été obtenue lorsque l'anisotropie de D_{edge} est prononcée (car $\varepsilon_{\text{edge}}$ est près de 1). La figure 2.18(B) permet de constater qu'il y a du *coarsening* interrompu alors que les méandres adoptent d'abord la longueur d'onde $\lambda_{\max}$ avant d'évoluer vers $\tilde{\lambda}$.

Lorsque $\theta_{\max} = 0$ pour D_{edge} ou Γ, le phénomène de *coarsening* n'est pas observé. Cette différence entre les deux profils d'anisotropie vient du fait qu'il y a compétition entre i) la diffusion de surface et ii) l'anisotropie de D_{edge} et Γ. En effet, i) tend à faire augmenter

l'amplitude des méandres et donc la pente de ceux-ci, alors que ii) tend à faire apparaître les facettes correspondant aux directions où Γ est maximale. Lorsque $\theta_{\max} = 0$, les deux phénomènes sont cohérents (en ce sens que les facettes les plus favorables sont aussi celles qui apparaissent lorsque la pente des méandres augmente), ce qui fait qu'il n'y a pas de différence significative avec la situation isotrope. D'autre part, lorsque $\theta_{\max} = \pi/4$, les deux phénomènes sont opposés. Par conséquent, l'amplitude des méandres peut augmenter si deux ventres voisins se combinent pour n'en former qu'un seul, augmentant par le fait même la longueur d'onde du méandre [28, 127]. Cette explication simple est présentée dans la figure 2.19).

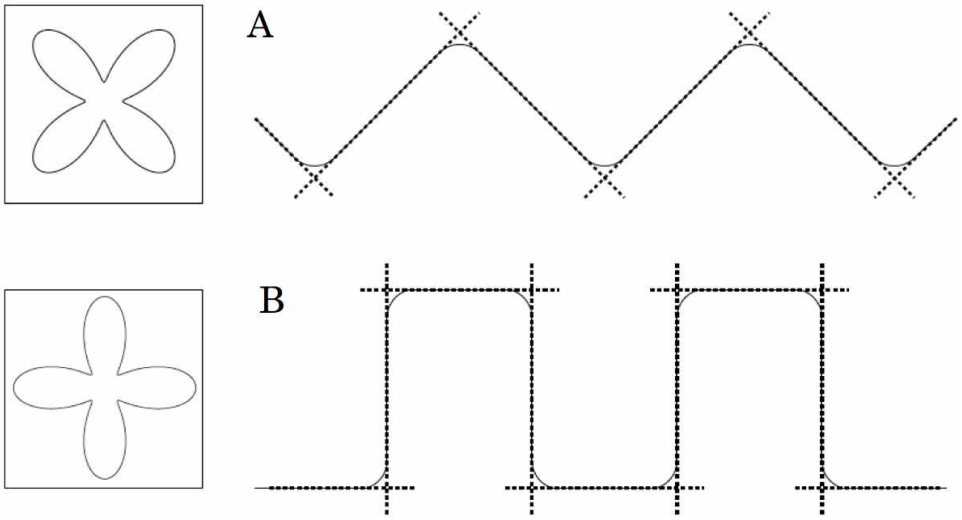

FIGURE 2.19 Explication simple de l'effet de l'orientation de la marche sur le phénomène de *coarsening* dû à l'anisotropie de la diffusion ou de la tension de ligne. En (A), $\theta_{\max} = \pi/4$ et en (B), $\theta_{\max} = 0$. Voir le texte pour plus de détails. Cette figure est tirée de la référence [127].

Lorsque $\theta_{\max} = \pi/4$, la compétition entre l'élargissement de la base des méandres et l'augmentation de leur amplitude est similaire à celle observée lors de l'apparition de monticules sur une surface singulière. En effet, pour ces monticules, il y a compétition entre la tendance à l'élargissement de leur base (*coarsening*) et l'augmentation de leur amplitude (*steepening*). Il est alors observé que les deux phénomènes ont cours en même temps [151].

En présence d'anisotropie à la bordure des marches, les méandres peuvent aussi présenter un déplacement latéral (le long de la bordure des marches) observé seulement lorsque les termes suivant les termes dominants sont considérés dans le développement en série de puissance demi-entière de ϵ [127, 128] (voir les équations (2.15), (2.16) et (2.17) obtenues en l'absence d'anisotropie).

Considérant le fait qu'en raison, entre autres, de mécanismes d'échange, certaines surfaces de métal fcc(0,0,1) présentent une anisotropie de D_{ES} et D_{att} en fonction de θ [3, 152] — où D_{ES} peut être supérieur à D_{att} — il devient intéressant d'étudier l'impact de cette anisotropie. Une telle étude montre que l'amplitude des méandres ne suit plus la tendance $t^{1/2}$ [127].

Anisotropie de diffusion de surface

Pour décrire l'anisotropie de diffusion de surface, il faut remplacer le coefficient de diffusion D par un tenseur, [12]

$$\underline{D} = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{bmatrix}.$$

Dans un tel cas, $D\nabla^2\rho$ dans l'équation de diffusion des atomes doit être remplacé par $\vec{\nabla} \cdot \underline{D}\vec{\nabla}\rho$. Il est possible de montrer que les équations présentées précédemment sont encore valides dans la mesure où un changement de variables linéaire approprié est effectué pour x et z. En raison de ce changement de variables, les méandres peuvent adopter une configuration inclinée (si l'orientation selon laquelle D est maximum n'est pas parallèle ou perpendiculaire à l'orientation moyenne de la marche, ou de façon équivalente lorsque $D_{12}, D_{21} \neq 0$). Pour $D_0 = \sqrt{D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21}}$ constant, l'augmentation du coefficient de diffusion parallèlement à la position moyenne de la marche (augmentation de D_{11} par rapport à D_{22}) favorise l'apparition des méandres et il y a du *coarsening* interrompu alors que dans la situation contraire (D_{22} augmente par rapport à D_{11}), les méandres sont défavorisé et le phénomène de *coarsening* s'atténue [127, 150].

Anisotropie de diffusion entre les terrasses voisines

Certaines surfaces vicinales présentent des terrasses dont les propriétés sont en alternance. C'est le cas de la surface vicinale Si(0 0 1) avec des reconstructions [2×1] et [1×2] en alternance d'une terrasse à l'autre tel que présenté sur la figure 2.20.

12. Il est montré en annexe D que lorsque la diffusion peut être décrite pas deux axes principaux, $D_{12} = D_{21}$.

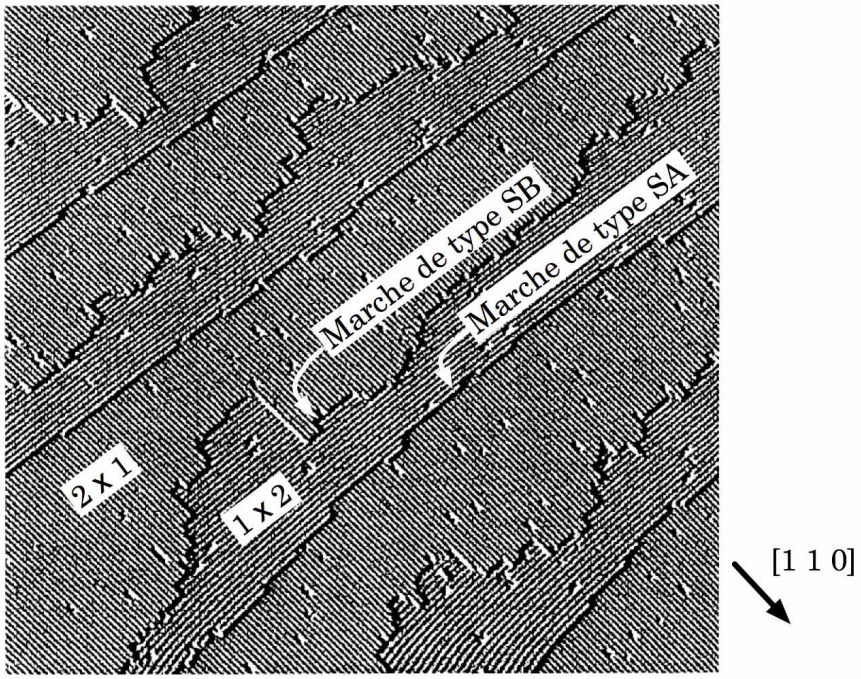

FIGURE 2.20 Surface vicinale Si(0 0 1) [2×1] avec les deux types de marches SA et SB [153] délimitées par des terrasses ayant des reconstructions [2×1] et [1×2] en alternance. Cette figure provient de la référence [154].

Sur de telles surfaces, le coefficient de diffusion varie d'une terrasse à l'autre et les simulations KMC [101] tout comme les observations expérimentales [155–157] semblent montrer des méandres (voir la figure 2.21). L'étude théorique de cette situation montre que des méandres peuvent apparaître, même en absence d'une barrière ES et que ces méandres suivent l'équation faiblement non linéaire (2.18) [158]. L'anisotropie de diffusion sur deux terrasses voisines remplace alors l'anisotropie de l'attachement à une marche ascendante ou descendante, alors que les atomes n'arrivent pas à franchir la marche aussi aisément de part et d'autre de celle-ci [158].

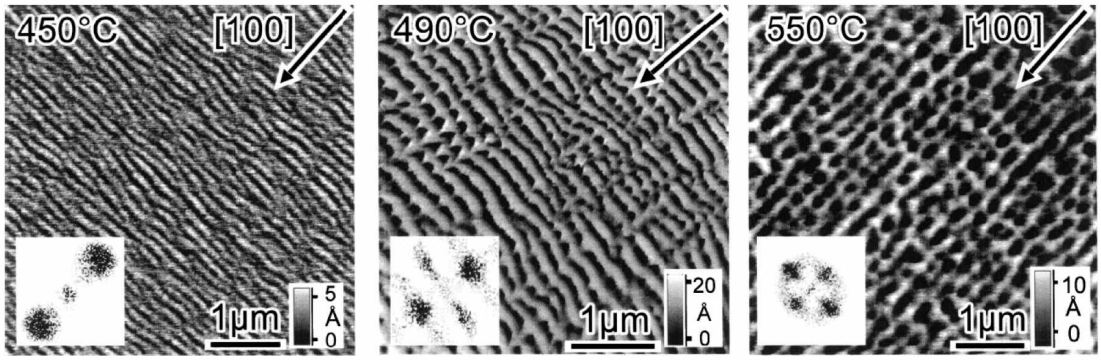

FIGURE 2.21 Instabilité de méandres observée lors de la croissance sur une surface vicinale de Si(0 0 1) [2×1] avec des marches perpendiculaires à la direction [1 0 0]. Les méandres, déjà présents à 450°C, adoptent une forme triangulaire à 490°C avant de se transformer en vallées et saillies s'étalant sur plusieurs marches à 550°C. Dans le bas de chaque figure, la transformée de Fourier (*fast Fourier transform*) permet de voir apparaître la périodicité des méandres parallèlement aux marches lorsque la température croît. Cette figure est tirée de la référence [155].

Interaction élastique des marches

Puisque l'amplitude des méandres augmente dans le temps, la distance minimale entre les marches voisines diminue avec le temps. Comme la pente des méandres est $\partial_x \zeta$, la distance minimale entre deux méandres en phase est [143]

$$W_\perp = \frac{W}{1 + (\partial_x)^2}.$$

Cette distance minimale est illustrée sur la figure 2.22.

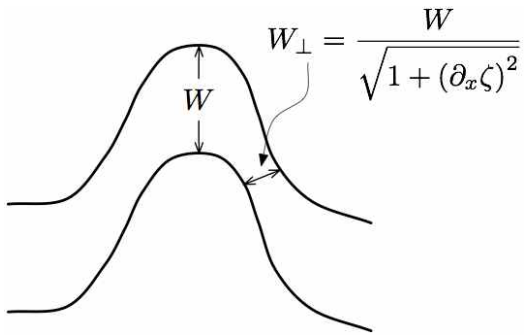

FIGURE 2.22 Distance minimale $W_\perp$ entre deux méandres en phase séparés d'une distance W dans la direction de progression des méandres. Plus la pente locale des méandres augmente, plus $W_\perp$ diminue.

Tel que mentionné précédemment, l'énergie d'interaction par unité de longueur ($\mathcal{U}$) entre deux marches voisines varie en W^{-2}. Plus précisément, $\mathcal{U} = \mathcal{A}/W^2$, ce qui fait que l'énergie élastique totale d'interaction entre deux méandres en phase séparés d'une distance minimale $W_\perp$ est, pour $L \to \infty$

$$\mathcal{F}_{el} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathcal{A}}{W_\perp^2} ds,$$

où ds est un élément de longueur infinitésimal le long du méandre de sorte que

$$ds = \sqrt{dx^2 + d\zeta^2} = \sqrt{1 + (\partial_x \zeta)^2}\, dx.$$

Ainsi,

$$\mathcal{F}_{el} = \frac{\mathcal{A}}{W^2} \int_{-\infty}^{\infty} \left[1 + (\partial_x \zeta)^2\right]^{3/2} dx.$$

Ceci permet d'inclure l'effet de l'interaction élastique entre les marches par l'ajout de termes dans l'équation (2.15) par le biais du potentiel chimique $\mu = a^2 \gamma \kappa$ auquel doit être ajouté le terme [159]

$$\mu_{\text{el}} = \frac{3a^2 \mathcal{A} \kappa \left[1 + 2\left(\partial_x \zeta\right)^2\right]}{W_\perp^2}. \tag{2.20}$$

Alors que l'évolution de l'amplitude des méandres suivant $t^{1/2}$ demeure la même qu'en l'absence d'interaction entre les marches, le phénomène de *coarsening* est désormais évident. Ainsi, la longueur d'onde des méandres augmente progressivement suivant t^α, où α est un exposant qui dépend entre autres de l'importance de la diffusion de ligne [159] par rapport à la diffusion de surface. Cet exposant varie entre 1/4 et 1/6 lorsque $D_{\text{edge}}/aD\rho_{\text{eq}}^0 W$ passe de 0 à $+\infty$ [159, 160]. De même, $W_\perp \sim t^{\alpha - 1/2}$, ce qui signifie que même en présence de répulsion élastique entre les marches, celles-ci tendent à se rapprocher si l'on considère la plus petite distance qui les sépare $W_\perp$ et non pas la distance dans la direction de l'avancement des marches W.

Lorsque l'anisotropie en bordure des marches — qui menait à un phénomène de *coarsening* interrompu — est considérée en même temps qu'une interaction élastique entre les marches, l'interaction élastique domine en ce sens que le phénomène de *coarsening* se poursuit indéfiniment [127] tel qu'illustré sur la figure 2.23.

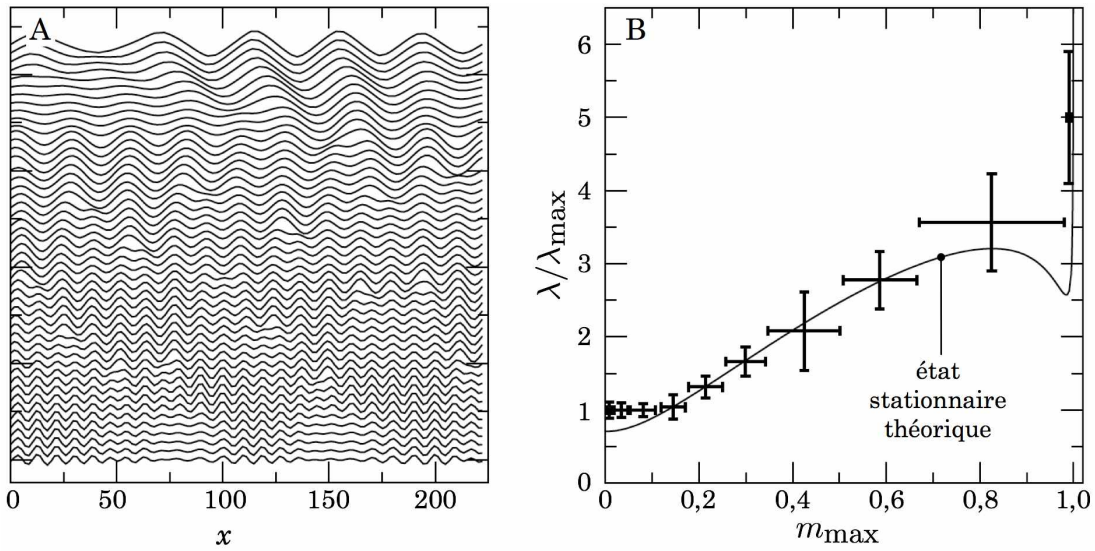

FIGURE 2.23 Évolution d'un méandre dans un régime d'agrégation irréversible en présence d'anisotropie de $D_{\text{edge}}(\theta)$ telle que décrite par l'équation (2.19) — avec $\theta_{\text{edge}} = \pi/4$ et $\varepsilon_{\text{edge}}$ =0,5 — et d'interaction élastique entre les marches voisines considérée dans l'équation (2.20) — avec $\mathcal{A} = \Gamma_{\text{ref}} k_B T W^2/30a^2$. (A) Le même méandre (donné en unités de a) est illustré à différents instants alors que le temps progresse vers le haut de la figure et que l'amplitude du méandre à été mise à l'échelle. (B) Évolution de la longueur d'onde du méandre. Cette figure est issue de la référence [127].

Dans la figure 2.23(B), la longueur d'onde des méandres a été normalisée par rapport à la longueur d'onde du mode le plus instable ($\lambda_{\max}$). La courbe représente les états stationnaires calculés théoriquement alors que les données avec barres d'erreurs ont été tirées de simulations. L'axe des abscisses est la pente maximale du méandre. Puisque cette amplitude croît avec le temps, cette figure illustre que les méandres présentent un phénomène de *coarsening* continu, visible par la discontinuité de la courbe théorique lorsque $m_{\max} \to 1$.

2.2.3 Instabilité de méandres pour un courant anisotrope en bordure des marches

Les développements précédents considèrent que le courant atomique qui déstabilise la surface a une composante perpendiculaire et parallèle aux marches (premier et second termes de droite de l'équation (C.6) de l'annexe C, respectivement). Toutefois, le courant parallèle aux marches est considéré isotrope de telle sorte que le coefficient de diffusion n'est pas dépendant de la configuration locale de la marche qui comporte des crans (*kinks*). Par analogie à la barrière ES présente pour les marches descendantes d'une surface vicinale, il est

possible de concevoir qu'une barrière (nommée KES pour *kink* ES) s'applique pour la portion descendante des crans, ce qui pourrait déstabiliser les marches. Par ailleurs, lorsqu'un atome s'attache à une marche, cet événement peut être considéré comme une germination de ligne qui peut mener à une germination de crans. Une première étape dans l'étude de l'impact des crans sur l'instabilité de méandres a été réalisée par Aleĭner et Suris [161] qui considèrent que le nombre de crans est constant et suit une distribution uniforme sur une marche donnée. Ces auteurs démontrent qu'au-dessus d'une distance minimale de séparation, les crans stabilisent les marches en s'opposant à l'apparition des méandres. Cette stabilité est due à l'asymétrie d'incorporation des atomes qui s'attachent plus facilement à un cran qu'à tout autre site.

Les sections suivantes considèrent l'impact des contributions hors équilibre du courant en bordure des marches sur l'instabilité de méandres en présence ou non d'une barrière KES. Pour distinguer les instabilités de méandres qui sont dues au phénomène décrit par Bales et Zangwill [58] de celles dues à un diffusion de ligne hors équilibre, les instabilités seront qualifiées par leur type : BZ (pour Bales et Zangwill), KESE (pour diffusion hors équilibre en bordure des marches avec barrière KES) ou NKESE (pour diffusion hors équilibre en bordure des marches sans barrière KES).

Instabilité de méandres en présence d'une barrière ES pour les crans

La même asymétrie de courant sur les terrasses (due au fait que $D_{\mathrm{ES}} < D_{\mathrm{att}}$) qui est responsable de l'apparition des méandres a aussi comme effet de stabiliser les surfaces vicinales par rapport à la mise en paquet des marches (*step bunching*) en situation de croissance [54]. Une façon simple de constater cet effet stabilisant est de prendre le cas limite $D_{\mathrm{ES}} = 0$. Dans un tel cas, tous les atomes qui s'attachent à une marche le font sur la marche ascendante (et non sur la marche descendante). Si le flux est uniforme, le nombre d'atomes par unité de temps qui s'attachent à une marche ascendante en régime permanent est proportionnel à la taille de la terrasse (W) au bas de la marche. Ceci signifie que la marche en amont croît d'autant plus rapidement que la marche en aval est grande, ce qui fait que la taille moyenne des terrasses a tendance à s'uniformiser au fil du temps. De la même manière, cette asymétrie fait aussi en sorte que les îlots formés sur une surface plane sont instables et croissent en régime 3DLBL [162, 163]. Ainsi, si le passage d'une barrière descendante n'est pas favorable, les atomes déposés sur le dessus d'un îlot peuvent devenir assez nombreux pour germer et faire croître l'îlot originel verticalement, suivant quoi la situation se reproduit pour les atomes déposés au-dessus du second îlot, tel qu'observé expérimentalement pour la croissance de Pt sur une surface de Pt(1 1 1) (voir la figure 2.24).

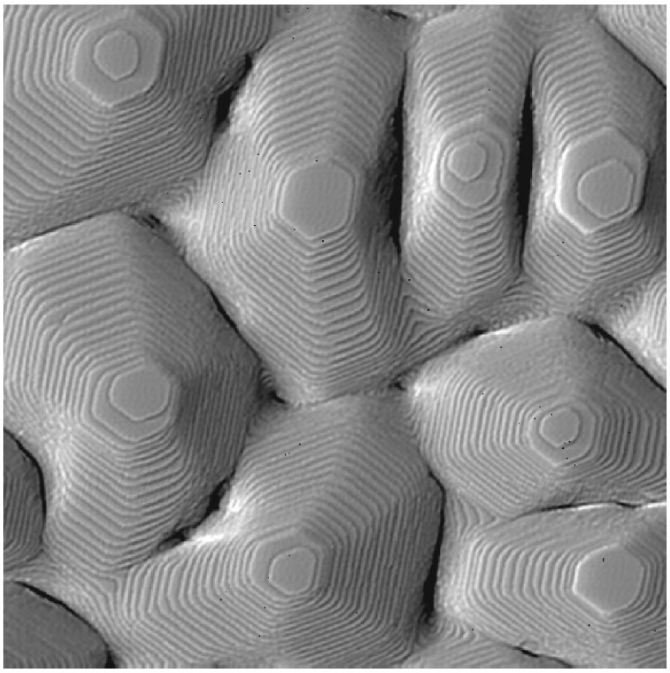

FIGURE 2.24 Instabilité de croissance 3DLBL observée par STM pour la croissance de Pt/Pt(1 1 1). La bordure de la base des îlots contient une moyenne de 212 atomes, ce qui donne une taille approximative de la surface de 100 nm × 100 nm. Cette figure est tirée de la référence [164].

Les phénomènes de mise en paquet de marches et de croissance tridimensionnelle couche par couche, bien qu'en apparence étrangers à l'instabilité de méandres sur une surface vicinale, y sont intimement associés de deux façons. Il est tout d'abord possible d'observer simultanément (i) l'instabilité de mise en paquet et (ii) l'instabilité de méandres [60, 76, 86, 89, 95, 109, 110] ou l'instabilité de croissance tridimensionnelle couche par couche et l'instabilité de méandres [79, 91, 165, 166]. Le deuxième lien entre ces instabilités est plus subtil. Il convient d'abord de considérer une marche individuelle comme étant une surface unidimensionnelle quelconque comportant des terrasses séparées de marches (ascendantes ou descendantes) que sont les crans. Dans un tel cas, la surface (unidimensionnelle) considérée est en fait un méandre. S'il existe une asymétrie entre le taux de passage d'un cran descendant et celui d'un cran ascendant, les portions d'un méandre qui ont des marches du même type ont tendance à avoir des crans uniformément espacés alors que les régions comportant deux crans descendants voisins ont tendance à augmenter en amplitude par *germination de crans* [167]. D'ailleurs, l'étude à l'aide d'un modèle 1D de l'instabilité de croissance 3DLBL permet de concevoir que ce phénomène peut être associé à l'apparition de méandres sur les marches d'une surface vicinale [168–172] tel qu'illustré sur la figure 2.25.

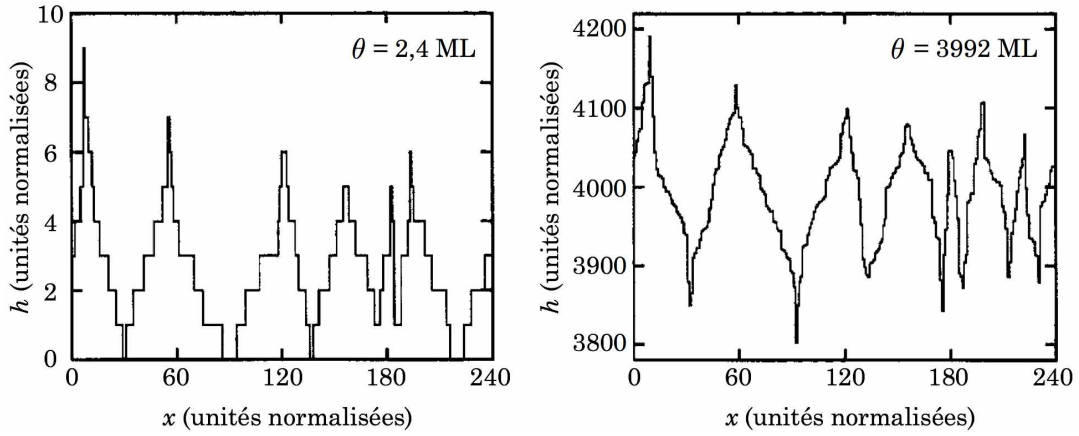

FIGURE 2.25 Simulations 1D de l'instabilité de croissance couche par couche d'îlots 2D (l'équivalent 2D est l'instabilité de croissance 3DLBL) tirées de la référence [171]. h est la hauteur et x la position sur la surface. Des monticules apparaissent dès le début de la simulation et persistent au fil du temps (absence de *coarsening*) puisque la barrière ES est infinie.

Par conséquent, une instabilité de méandres due à la diffusion de ligne hors-équilibre pourrait se produire si (i) les atomes en bordure des marches ne peuvent s'attacher aisément à un cran descendant et que (ii) la germination de crans est suffisamment fréquente pour conserver, voire amplifier, la perturbation de la marche tel qu'illustré à la figure 2.26.

Une autre façon de comprendre les causes de cette instabilité est de remarquer que comme les atomes se détachent difficilement d'un cran, un tel site est absorbant, contrairement à un site voisin d'un cran descendant qui est plutôt réflecteur [173]. Ceci signifie qu'il y a un courant d'atome net de type ascendant (*uphill*). Il a été démontré qu'un courant ascendant sur une surface vicinale peut déstabiliser celle-ci en favorisant une certaine pente $m = \Delta h/W$, où Δh est la hauteur d'une marche [163, 174–177]. En considérant qu'une marche est comme une surface vicinale en une dimension, un courant ascendant devrait aussi favoriser l'apparition d'une pente particulière, et donc donner place à des méandres réguliers.

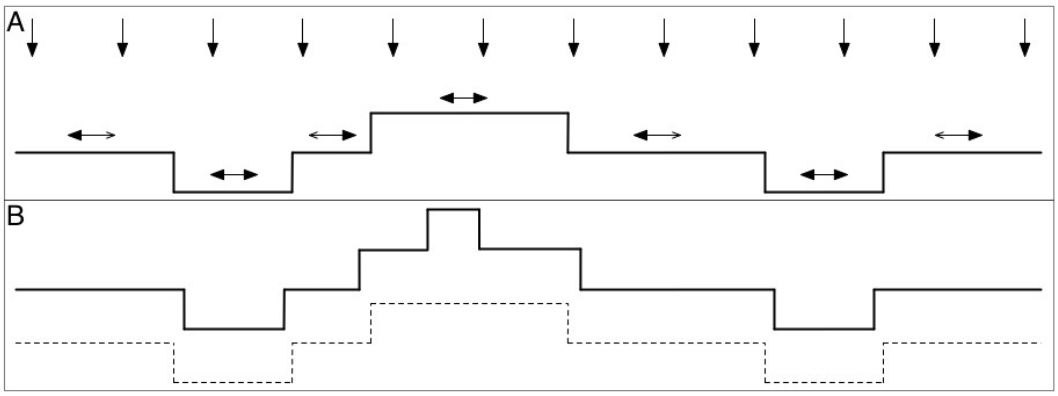

FIGURE 2.26 Illustration de l'instabilité de méandres de type KESE pour une marche fermée. En (A), le courant d'atomes le long de la marche est asymétrique en raison de la barrière KES. Il y a aussi un courant supplémentaire provenant de la terrasse (courant de germination de crans). Après un certain temps, la marche illustrée en (A) [et reproduite en pointillés en (B)] pourrait prendre l'allure de celle illustrée en (B).

Pour aller plus loin dans l'analyse, il convient d'introduire trois longueurs caractéristiques. (i) La première est la longueur KES (ℓ_{KES}) qui donne une indication du comportement d'un atome qui diffuse en bordure d'une marche. Pour une marche de largeur w_{edge} entre un cran ascendant et un cran descendant, la majorité des atomes s'attachant à la marche diffuseront jusqu'au cran ascendant si $w_{\mathrm{edge}} < \ell_{\mathrm{KES}}$. Plus ℓ_{KES} augmente, plus nombreux sont les atomes qui diffusent en direction de la marche descendante, le cas limite (lorsque $w_{\mathrm{edge}} \to \infty$) étant que la moitié des atomes atteigne chaque cran. Cette longueur KES détermine alors si les atomes ont de la difficulté à s'attacher à la marche descendante, ce qui favorise l'apparition de l'instabilité de méandres de type KESE. (ii) La deuxième est la longueur de germination pour un modèle 1D (ℓ_{n}) [167] qui donne la distance typique entre deux germes. Cette longueur permet de déterminer si de nombreux crans germeront pour ainsi favoriser l'apparition de méandres. (iii) La troisième est la longueur de diffusion unidimensionnelle (ℓ_{d}) qui est la distance typique sur laquelle un atome diffuse sur une surface singulière avant de germer. [13] Bien que ℓ_{d} ne soit pas directement associée à la longueur d'onde des méandres de l'instabilité KESE, cette longueur caractéristique est intimement associée à ℓ_{KES} et ℓ_{n} tel que présenté plus loin.

13. ℓ_{n} et ℓ_{d} sont toutes les deux des distances de diffusion avant qu'une germination se produise. La distinction est seulement due à la nature de la surface considérée. Sur une surface singulière, on parle de ℓ_{d} ($\ell_{\mathrm{n}} = \ell_{\mathrm{d}}$) alors que sur toute autre surface, il est question de ℓ_{n} (ℓ_{n} n'est pas nécessairement égale à ℓ_{d}).

La longueur KES est [178]

$$\ell_{\mathrm{KES}} = a\left(\frac{D_{\mathrm{edge}}}{D_{\mathrm{KES}}} - 1\right),$$

alors que le terme -1 est parfois omis, ce qui est sans impact en présence d'une forte barrière KES ($D_{\mathrm{KES}} \ll D_{\mathrm{edge}}$). Il est à noter que ℓ_{KES} est l'analogue unidimensionnel de la longueur ES, soit $\mathcal{L}_{\mathrm{ES}} = a[(D/D_{\mathrm{ES}}) - 1]$, définie pour une surface bidimensionnelle.

La longueur ℓ_{n} varie en fonction de la densité d'atomes et donc des conditions aux frontières des marches [53]. Pour une surface vicinale, ℓ_{n} peut être trouvée à l'aide d'une équation implicite [172]

$$\ell_{\mathrm{n}}^5 + 4\ell_{\mathrm{KES}}\ell_{\mathrm{n}}^4 - \ell_{\mathrm{d}}^4\left(\ell_{\mathrm{n}} + \ell_{\mathrm{KES}}\right) = 0. \tag{2.21}$$

Cette équation montre que ℓ_{n} décroît de ℓ_{d} à $\ell_{\mathrm{d}}/\sqrt{2}$ lorsque ℓ_{KES} passe de 0 à $+\infty$.

Une autre équation implicite est parfois utilisée pour ℓ_{n}, soit [167]

$$\ell_{\mathrm{n}}^4 + 6\ell_{\mathrm{KES}}\ell_{\mathrm{n}}^3 = 12\frac{D_{\mathrm{edge}}}{FW}. \tag{2.22}$$

Toutefois, cette équation est valide pour une terrasse bordée par deux marches descendantes [172, 178].

Si le détachement est négligeable, ℓ_{d} peut s'exprimer comme [53]

$$\ell_{\mathrm{d}} \simeq \left(\frac{D_{\mathrm{edge}}}{FW}\right)^{1/4}, \tag{2.23}$$

L'équation (2.23) est valide pour un régime SF avec une barrière ES infinie. Dans de telles conditions, le nombre d'atomes déposés sur une terrasse par unité de temps est égal au nombre d'atomes qui s'attachent à la marche en amont par unité de temps, ce qui explique la présence du terme W dans l'équation. Cette même relation peut être retrouvée à partir de l'équation (2.22). En effet, en posant $\ell_{\mathrm{n}} = \ell_{\mathrm{d}}$ (valide pour une surface singulière) et $\ell_{\mathrm{KES}} \to 0$, l'équation (2.23) est retrouvée à une constante près.

Lorsque le détachement n'est pas négligeable, la taille critique des îlots varie, ce qui fait que $\ell_{\mathrm{d}} \neq \ell_{\mathrm{n}}$ [179]. De plus la probabilité de rencontrer un autre atome est modifiée car les atomes peuvent quitter la marche et se rattacher. Dans un tel cas, une estimation de ℓ_{n} donne [96]

$$\ell_{\mathrm{n}} \simeq \frac{1}{\tilde{x}_s}\sqrt{\frac{D_{\mathrm{edge}}a}{FW}},$$

où $\tilde{x}_s$ est la distance que parcourt un atome en bordure d'une marche avant de se détacher. Cette distance est l'équivalent 1D de la longueur de désorption x_s en 2D et a pour borne inférieure [96]

$$\tilde{x}_s^{\mathrm{min}} = a\sqrt{\frac{D_{\mathrm{edge}}}{D_{\mathrm{det}}}}.$$

Il est désormais possible de distinguer deux régimes KESE. Dans le régime KESE fort — tel que $\ell_{\mathrm{KES}} \gg \ell_{\mathrm{n}}$ — la longueur d'onde de l'instabilité de méandres de type KESE est

$$\lambda \simeq \ell_{\mathrm{n}}.$$

Dans le régime KESE faible — tel que $\ell_{\mathrm{KES}} \ll \ell_{\mathrm{n}}$ — si le détachement des atomes est négligeable, la longueur d'onde de l'instabilité est plutôt [96, 167, 178]

$$\lambda \simeq \sqrt{\frac{\ell_{\mathrm{n}}^3}{\ell_{\mathrm{KES}}}}.$$

Si le détachement n'est pas négligeable et que le régime est KESE faible ($\tilde{x}_s \ll \ell_{\mathrm{KES}} \ll \ell_{\mathrm{n}}$) [96],

$$\lambda \simeq \frac{\ell_{\mathrm{n}}^2}{\tilde{x}_s}.$$

Bien que d'autres estimations de la longueur d'onde de l'instabilité de méandres de type KESE soient possibles [61], le résultat général à retenir est que [96]

$$\lambda \sim F^{\alpha}. \tag{2.24}$$

Des analyses théoriques prédisent, pour l'équation (2.24), qu'en présence d'une forte barrière ES ($\ell_{\mathrm{KES}} \gtrsim \ell_{\mathrm{n}}$), $\alpha = -1/4$ [180] alors qu'en présence d'une faible barrière ES ($\ell_{\mathrm{KES}} < \ell_{\mathrm{n}}$), $\alpha = -3/8$ [178]. Il convient ici de rappeler que l'équation (2.14) pour les

méandres de type BZ donne $\alpha = -1/2$ dans la mesure où ρ_{eq}^0 n'a pas une forte dépendance par rapport à F. Ceci est le cas dans un régime d'agrégation fortement réversible ou avec les conditions d'attachment asymétrique généralement considérées : $D_{\text{att}} \to \infty$ et $D_{\text{ES}} = 0$. Il est alors possible de discerner quel type d'instabilité a cours pour une surface donnée dans des conditions de croissance données.

Des simulations KMC basées sur un modèle simpliste où les barrières ES et KES sont infinies ont montré que des méandres très prononcés sont observés [181]. Dans des simulations KMC plus réalistes utilisant un modèle basé sur le nombre de liens entre voisins (*bond counting model*), Kallunki et Krug ont montré qu'il était possible d'activer alternativement l'instabilité de méandres sur une surface vicinale de type BZ et de type KESE en modifiant l'énergie requise pour qu'un atome en bordure d'une marche passe d'un site avec n_i plus proches voisins à un site avec $n_f < n_i$ plus proches voisins dans le plan de la terrasse [96]. De telles simulations sont présentées à la figure 2.27.

Dans la figure 2.27, la tendance suivie par la longueur d'onde est caractérisée par $\alpha = -0{,}47 \pm 0{,}06$ pour l'instabilité de méandres de type BZ et $\alpha = -0{,}27 \pm 0{,}05$ pour celle de type KESE [61, 96]. Expérimentalement les méandres obtenus pour les surfaces vicinales Cu(1 1 17) sont caractérisés par $\alpha = -0{,}21$ [51], résultat reproduit par simulation KMC ($\alpha = $ -0,23 $\pm$ 0,03) [99]. D'ailleurs, les simulations KMC pour les conditions typiques de croissance du Cu(1 1 m), où m est un entier, montrent que l'instabilité est de type KESE plutôt que de type BZ et que cette situation pourrait s'appliquer pour plusieurs autres surfaces métalliques cubiques faces centrées (0 0 1) vicinales [99]. De telles surfaces vicinales présentent des marches compactes (ou fermées) favorables à l'apparition de l'instabilité de type KESE. Comme la germination de cran requiert qu'un atome de la terrasse s'attache à la marche à un endroit exempt de cran, sans quoi aucun cran n'est créé, ce type d'instabilité n'est observable que lorsque la densité de crans est faible pour l'orientation moyenne de la marche, soit pour des marches fermées.[14] Cette situation prédite théoriquement par une analyse des courants atomiques en bordure des marches [167] a été confirmée par des simulations KMC [99], tel qu'observé sur la figure 2.28.

14. Il faut aussi que la croissance se fasse à relativement basse température, sans quoi la rugosité thermique augmente la densité de crans des marches fermées.

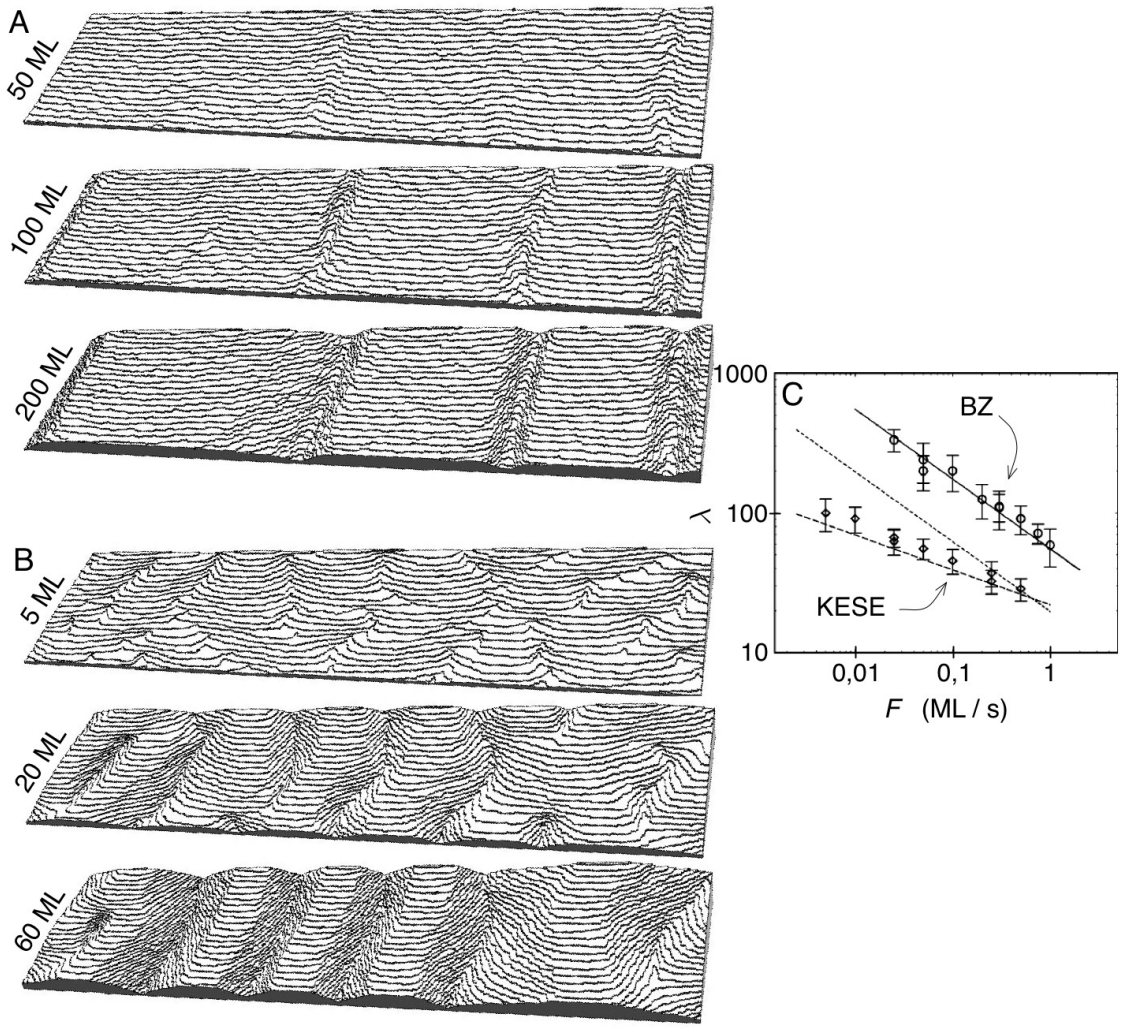

FIGURE 2.27 Observation de l'instabilité de méandres de types (A) BZ et (B) KESE par simulation KMC pour une surface vicinale contenant 20 marches de largeur $W = 6$. Seulement une portion de 120×500 (en unités normalisées) des surfaces de 120×1000 est présentée. (C) Longueur d'onde des méandres pour les instabilités de méandres de types BZ et KESE. Les courbes en trait plein et en pointillés illustrent la longueur d'onde de l'instabilité de BZ soit $\lambda_{\max} = 2\pi/k_{\max} = 2\pi\sqrt{2}/k_{\text{cut}}$ [équation (2.14)] alors que la courbe tiretée présente la longueur KES [équation (2.23) à une constante multiplicative près]. Ces figures sont issues de la référence [61].

Outre la densité de crans, la nature de la diffusion qui diffère entre les marches ouvertes et fermées explique que l'instabilité de méandres de type KESE est observée pour les marches fermées et non pour les marches ouvertes sur la figure 2.28. En effet, pour réduire l'amplitude d'un méandre d'une marche fermée, les atome doivent franchir une barrière KES. Pour une marche ouverte, la diminution de l'amplitude d'un méandre se fait par diffusion de ligne [99, 177]. Cette situation est illustrée sur la figure 2.29. D'ailleurs, les résultats de simulations

présentés sur la figure 2.28 considéraient que l'énergie d'activation pour franchir une barrière KES était le double de celle d'une diffusion de ligne, tel que prédit pour le Cu(0 0 1) [99].

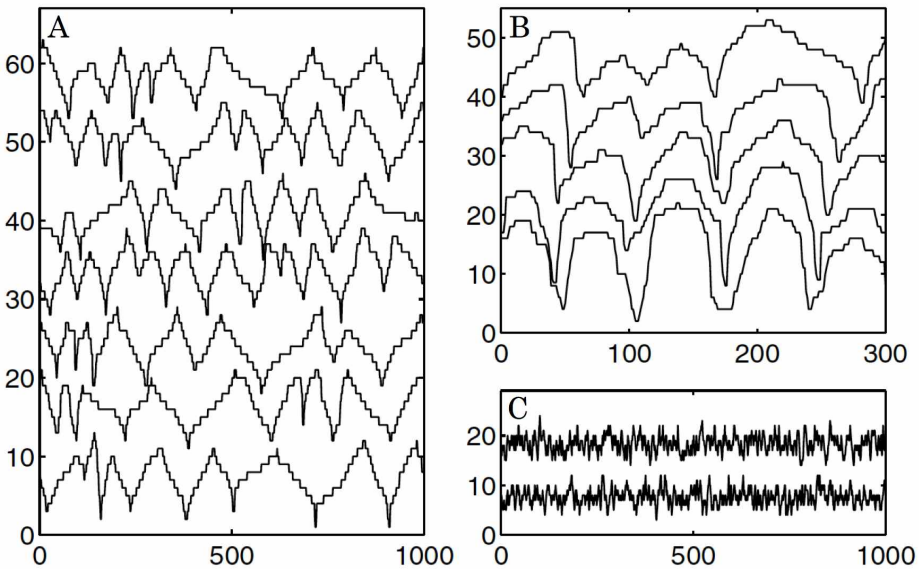

FIGURE 2.28 Effet de l'orientation de la marche sur l'instabilité de méandres de type KESE tel qu'observé par simulations KMC d'une surface Cu(0 0 1) dans la référence [99]. (A-B) Portion des méandres observés pour une marche parallèle (A) et (B) à la direction [1 1 0] (marche fermée) et (C) à la direction [1 0 0] (marche ouverte). Chaque courbe d'une sous-figure représente le même méandre à des instants différents, le temps augmentant vers le haut de la figure. Les paramètres de simulation sont $F = 6 \times 10^{-3}$ ML/s, $T = 240$ K, et θ =1,0, 5,0 et 4,0 pour les simulations (A), (B) et (C), respectivement.

Contrairement aux instabilités de type BZ qui sont dues à un courant entre les marches voisines, ce qui fait que les méandres ont tendance à être en phase tel que vu précédemment, les instabilités de type KESE sont dues à un effet local à chaque marche, ce qui fait que tous les décalages (en x) des méandres des paires de marches voisines sont possibles, du moins au début de la croissance [96, 182] [voir les figures 2.27(A)-2.27(B)]. L'évolution en phase est toutefois observée après un certain temps dans la plupart des cas [96, 99, 182]. Lorsque les deux types d'instabilités sont considérés simultanément dans un modèle (en ajoutant un courant supplémentaire dû à la germination de cran à l'équation (2.5)), il est observé par simulations numériques que les méandres de la surface Cu(0 2 24) sont en phase alors que ceux de la surface Cu(1 1 17) présentent des défauts de phase, c'est-à-dire que des portions de la surface sont en phase alors que d'autres ont une phase variable (voir la figure 2.9) [183]. Ceci est en accord avec les observations expérimentales [51]. Il est à noter que dans le modèle utilisé par Emmerich [183], pour décrire la croissance des surfaces Cu(1 1 17) et

Cu(0 2 24), l'interaction entropique des marches — soit le fait qu'une marche en amont ne puisse dépasser une marche en aval — a aussi été considérée via le potentiel chimique. De surcroît, cet auteur a inclus l'anisotropie de la tension de ligne de l'équation (2.19) à son modèle, fixant θ_Γ de telle sorte que la direction de tension de ligne minimale se trouve pour la direction $\langle 1\ 3\ 0 \rangle$ [184]. Ceci permet de constater que l'interaction entropique s'oppose à l'apparition de méandres et que ce phénomène n'est pertinent que lorsque $W \lesssim \ell_{\mathrm{KES}}$ [183].

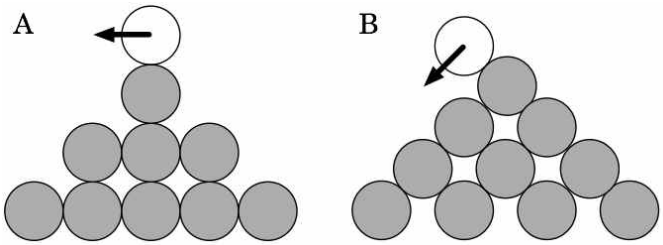

FIGURE 2.29 Pour une marche (A) fermée [1 1 0] et (B) ouverte [1 0 0] sur une surface cubique face centrée (0 0 1), l'attachement typique d'un atome (illustré en blanc) à une portion de méandre (illustrée en gris). Pour diminuer l'amplitude du méandre, l'atome blanc doit (A) passer une barrière KES et (B) faire de la diffusion de ligne. Cette figure est inspirée de la référence [99].

Finalement, l'évolution temporelle de $w \sim t^\beta$ de l'instabilité de méandres de type KESE semble être fortement dépendante du modèle utilisé [99] et les méandres ne semblent pas présenter de *coarsening* [182].

Instabilité de méandres en absence d'une barrière ES pour les crans

Une instabilité de type KESE ne semble pas pouvoir expliquer la tendance observée pour les surfaces vicinales Cu(0 2 24) puisque les marches sont ouvertes et ne permettent donc pas une germination assez efficace de crans. Contre toute attente, l'instabilité de type BZ ne peut non plus expliquer les résultats expérimentaux obtenus puisque $\alpha = -0{,}17$ [51].

Un autre mécanisme permet d'expliquer une telle tendance [185]. Ainsi, s'il n'existe pas de barrière supplémentaire pour le passage d'un cran descendant, la diffusion le long d'une marche se fait isotropiquement entre les crans. Pour une marche fermée, le courant parallèle à l'orientation moyenne de la marche est donc nul, contrairement au courant perpendiculairement à cette orientation moyenne. En effet, lorsqu'un atome s'attache à un cran descendant, il y a mouvement d'un atome perpendiculairement à l'orientation moyenne de la marche. Ceci crée donc un courant d'atome dans cette direction. Si le détachement

d'un atome à un cran se fait à un très faible taux, aucun courant dans la direction opposée ne vient contrebalancer le premier courant, ce qui fait que la surface est déstabilisée tel qu'illustré sur la figure 2.30(A)-2.30(C). Ainsi, en (A), un flux net d'atomes (flèches verticales) est en direction de la marche. Comme les atomes en bordure de la marche diffusent de façon isotrope, seul l'attachement à un cran descendant contribue à un courant non nul supplémentaire tel qu'illustré en (B) par les flèches en bordure de la marche. Le courant illustré étant de type ascendant, l'amplitude du méandre pourrait croître tel qu'illustré en (C).

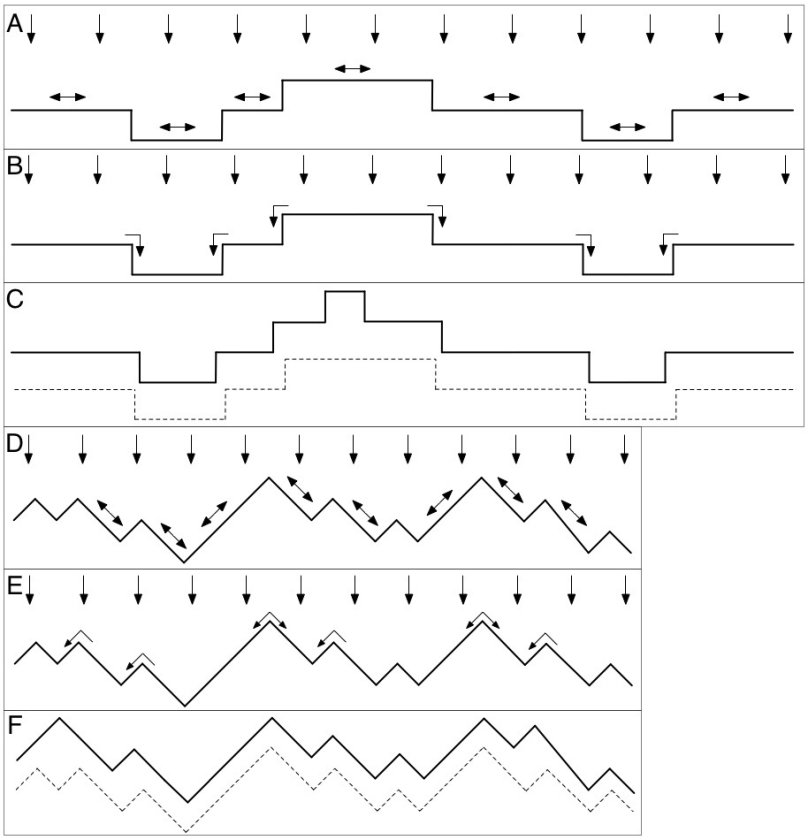

FIGURE 2.30 Illustration de l'instabilité de méandres de type NKESE pour des marches fermée (A) à (C) et ouverte (D) à (F). (A), (D) En plus de l'attachement d'atomes provenant de la terrasse voisine, le courant d'atomes le long de la marche fermée est symétrique en raison de l'absence d'une barrière KES. (B), (E) Il y a alors un courant ascendant net créé par l'attachement aux crans descendants. Il y a aussi un courant supplémentaire provenant de la terrasse (courant de germination de crans). (C), (F) Allure typique de la marche après un certain temps alors que la marche initiale est reproduite en pointillés.

Ce même courant s'applique aussi pour les marches ouvertes tel qu'illustré sur la figure 2.30(D)-2.30(F). En (D), le flux net d'atomes (illustré par les flèches verticales) est combiné à une diffusion de ligne isotrope (flèches obliques). Lorsqu'un atome s'attache à un cran, il ne

peut s'en détacher. Ceci explique pourquoi certaines portions de la marche sont illustrées sans flèche oblique. Le courant résultant en bordure de la marche est présenté en (E). Ce courant net asymétrique (de type ascendant) mène à l'augmentation de l'amplitude du méandre tel qu'illustré en (F). Bref, un courant ascendant similaire à celui observé pour l'instabilité de type KESE, favorise l'apparition d'une pente particulière pour les méandres [163, 174–176]. Cette instabilité sera qualifiée du type NKESE.

Cette situation est fondamentalement différente de celle prévue pour l'instabilité de type KESE puisque les marches ouvertes sont aussi instables par rapport à l'apparition de méandres. Des simulations KMC dont les paramètres ont été adaptés pour une surface vicinale de Cu alors que les barrières KES ont été éliminées, montrent que $\alpha = -0{,}20$ pour les marches fermées, alors que $\alpha = -0{,}14$ pour les marches ouvertes [185], tel qu'illustré sur la figure 2.31. Ces tendances sont cohérentes avec les observations expérimentales pour le Cu(1 1 17) ($\alpha = -0{,}21$) et le Cu(0 2 24) ($\alpha = -0{,}17$) [51]. Les simulations KMC montrent que lorsqu'une barrière KES est appliquée, même faible, les méandres disparaissent pour les marches ouvertes [185].

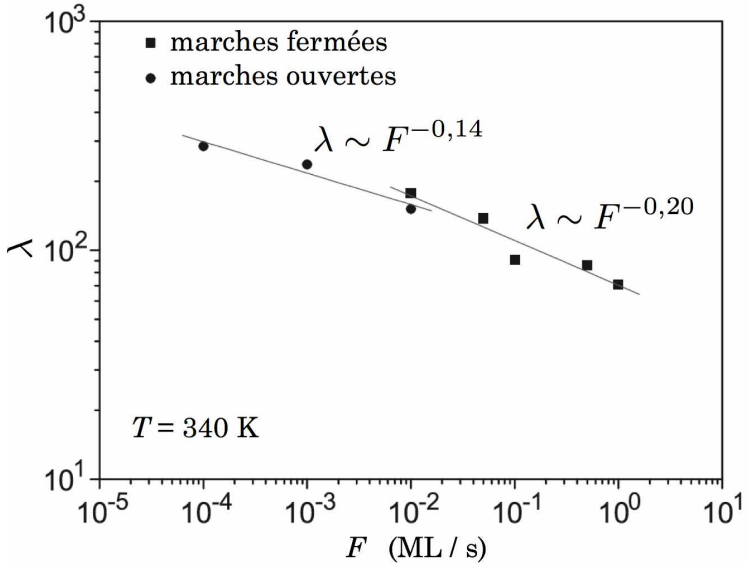

FIGURE 2.31 Évolution de la longueur d'onde des méandres en absence d'une barrière KES (instabilité de type NKESE) pour des marches fermées et ouvertes. Les données proviennent de simulations KMC. Cette figure est tirée de la référence [185].

Les méandres observés pour l'instabilité de type NKESE ont une longueur d'onde stable et il ne semble pas y avoir de *coarsening* pour des temps suffisamment grands. Alors que la source de l'instabilité est claire (présence d'un courant ascendant pour n'importe quelle orientation moyenne de la marche), le mécanisme qui fixe la longueur d'onde de l'instabilité reste inconnu.

Bien que le mécanisme présenté dans cette section permette de décrire relativement bien les résultats expérimentaux obtenus lors de la croissance des surfaces Cu(1 1 17) et Cu(0 2 24), ceux-ci ne sont valides que si la barrière KES est très petite, ce qui n'est pas cohérent avec des études faites ultérieurement [186]. Bref, il n'existe pas à ce jour d'explication satisfaisante des résultats expérimentaux obtenus pour de telles surfaces de Cu [51]. Une autre explication possible est la modification de la longueur d'onde due à la présence d'impuretés. En effet, pour des surfaces de Cu(1 1 5) et Cu(1 1 9), la présence d'oxygène lors de la croissance épitaxiale cause l'apparition de monticules, de même que de facettes en bordure des marches [187]. Des simulations KMC montrent que si $c_{\text{imp}} = F_{\text{imp}}/F$, où F_{imp} est le flux de O_2, α passe de $-0{,}48 \pm 0{,}02$ à $-0{,}20 \pm 0{,}01$ lorsque c_{imp} passe de 0 à 10 % [98]. D'ailleurs, la présence d'impuretés permet aussi une meilleure cohérence entre les simulations KMC et les expériences sur le Cu(1 1 17) : les simulations sans impureté reproduisent les méandres observés expérimentalement, mais seules les simulations avec impuretés permettent d'observer des monticules tel qu'illustré sur la figure 2.32.

Suite aux scénarios présentés ci-dessus, il devient clair que d'autres études seront nécessaires pour élucider quel phénomène est responsable de la valeur de α, particulièrement celle observée pour les surfaces de Cu(0 2 24).

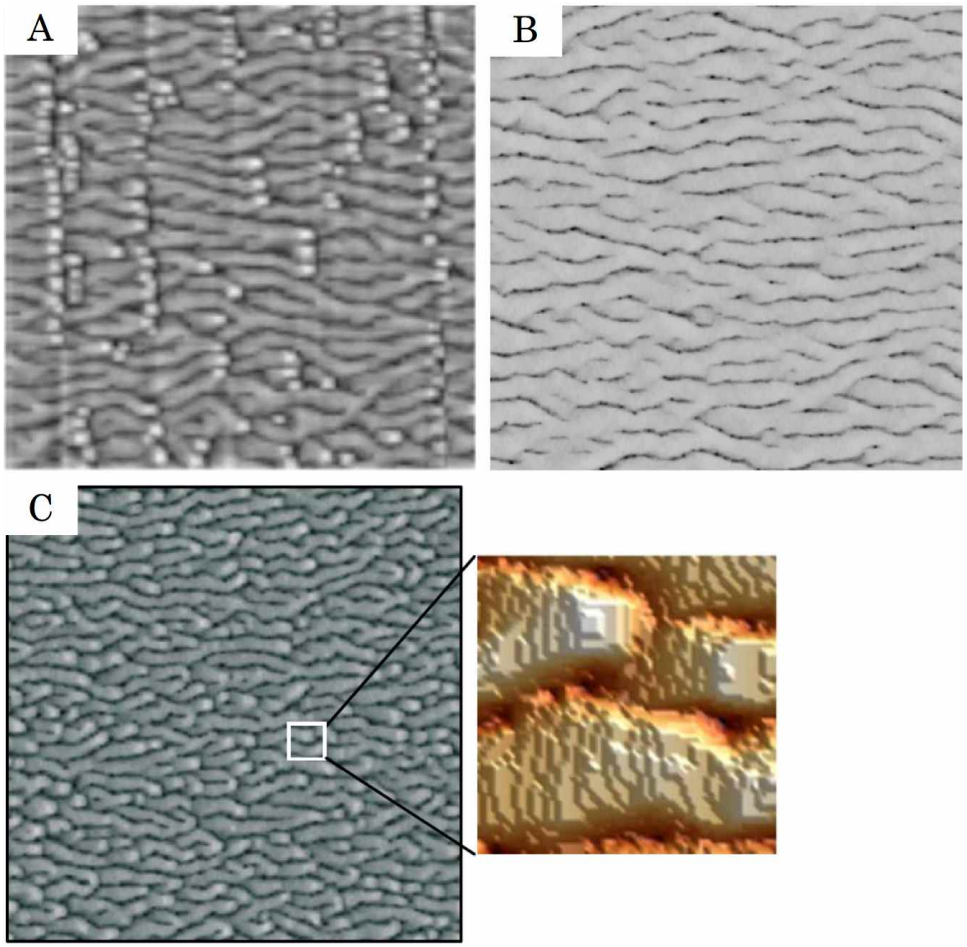

FIGURE 2.32 Topographie de la surface Cu(1 1 17) telle qu'observée (A) expérimentalement et par simulation KMC (B) sans et (C) avec des impuretés de O_2. Les simulations ont été faites pour 800 sites× 800 sites avec les mêmes paramètres outre $c_{\text{imp}} = 3$ % en (C). Ces paramètres ont été choisis de telle sorte que la longueur d'ondes des méandres soit cohérente avec (A) qui a des dimensions approximatives de 350 nm × 350 nm. Un agrandissement des monticules observés en (C) est aussi présenté. Cette figure est issue de la référence [98].

2.2.4 Instabilité de méandres avec formation de monticules et d'îlots vacants

Alors que la croissance épitaxiale des surfaces singulières (par opposition à vicinales) implique nécessairement l'apparition de germes il est possible de faire croître les surfaces vicinales dans un régime SF où la germination n'a pas d'effet significatif. En régime SF et si $D_{\text{att}} > D_{\text{ES}}$, un courant net d'atomes (j) [15] existe sur la surface [163, 175]. La compréhension de cette distinction entre les surfaces singulières et vicinales s'explique par la comparaison de W et de $\mathcal{L}_{\text{n}}$, où $\mathcal{L}_{\text{n}}$ est la distance moyenne centre à centre entre deux germes, qui a un impact sur j. Si W est petit ($W \ll \mathcal{L}_{\text{n}}$), la plupart des atomes arrivant sur la terrasse s'attacheront à la marche ascendante. Il y a donc un courant net $j \geq 0$ ($j = 0$ s'appliquant seulement lorsque $W \to 0$ alors qu'aucun atome arrive sur la terrasse). Si W croît, j croît aussi car plus d'atomes sont déposés sur la terrasse. Lorsque $W \gtrsim \mathcal{L}_{\text{n}}$, des germes apparaissent sur la terrasse. Ces germes, par symétrie, captent environ autant d'atomes dans chaque direction, ce qui fait que leur contribution à j est nulle. Toutefois, comme ces germes captent une partie des atomes déposés sur la terrasse, j diminue lorsque W augmente. Pour une surface singulière telle que $W \to \infty$, les atomes vont de façon équivalente dans toutes les directions, ce qui fait que $j = 0$. Le courant maximal se trouve donc pour $W \simeq \mathcal{L}_{\text{n}}$ [175]. Ceci signifie que les surfaces vicinales pour lesquelles $W \gtrsim \mathcal{L}_{\text{n}}$ sont instables par rapport à l'apparition d'îlots. En fait, comme la germination est un phénomène stochastique, des germes apparaissent même lorsque $W < \mathcal{L}_{\text{n}}$.

Lorsque des germes sont formés, ceux-ci peuvent soit être incorporés à la terrasse en amont ou mener à une instabilité due à la germination d'un second îlot [188, 189]. Pour une barrière ES très grande, le diamètre des îlots de première couche ($\mathcal{L}_{\text{n2}}$) sur lesquels apparaissent des îlots de seconde couche suit la tendance [53]

$$\mathcal{L}_{\text{n2}} \sim \left(\frac{D_{\text{ES}}}{F}\right)^{1/5}.$$

Selon une étude unidimensionnelle, la taille critique des îlots de première couche instables par rapport à la croissance tridimensionnelle suit la tendance $\mathcal{L}_{\text{n2}} \sim \mathcal{L}_{\text{ES}}^{-1/2}$ [16] et le temps d'apparition des îlots de deuxième couche est d'autant plus grand que le taux de détachement

15. On considère que j est positif, peu importe la direction du courant.

16. Il faut toutefois noter que cette taille critique n'est pas exactement $\mathcal{L}_{\text{n2}}$ puisqu'il s'agit du plus petit diamètre de l'îlot de première couche stable par rapport à la fragmentation, alors que cet îlot peut déjà compter plusieurs couches atomiques. En première approximation, elle est toutefois associée à $\mathcal{L}_{\text{n2}}$ si l'apparition d'îlots de seconde couche est étudiée près du régime de croissance couche par couche.

est important [188]. Toutefois, lorsque des îlots de première couche sont captés par les terrasses voisines, ceci déforme localement les marches tel qu'observé expérimentalement [87] et présenté sur la figure 2.33.

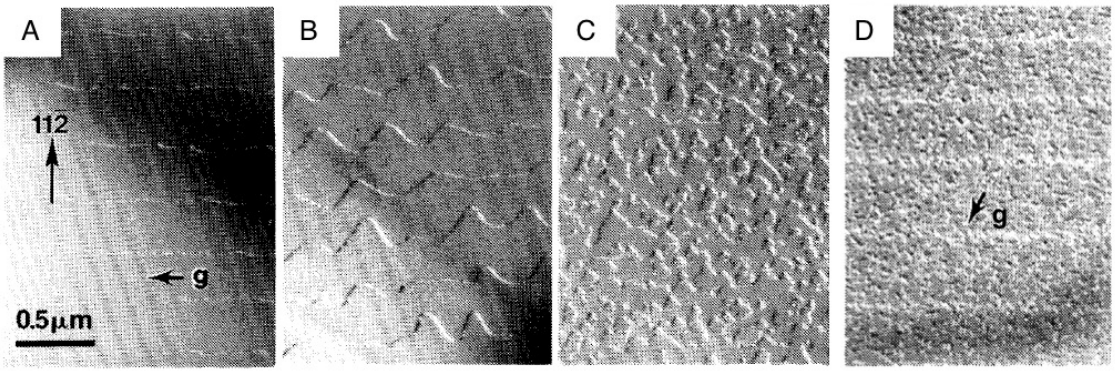

FIGURE 2.33 Surfaces vicinales de Si(1 1 1) (A) avant et après le dépôt de 50 Å de Si à (B) 750°C, (C) 650°C et (D) 550°C telles qu'observées par microscope à transmission d'électrons (TEM) en fond sombre. L'avancement des marches se fait vers le haut de la figure. Le vecteur $\mathbf{g} = [\bar{2}\ 2\ 0]$ en (A) donne la direction de diffraction pour les figures (A) à (C). Seule la figure (D) a un vecteur $\mathbf{g} = [\bar{2}\ 0\ 2]$ différent qui facilite la visualisation des marches encore perceptibles. Cette figure est issue de la référence [87].

Sur la figure 2.33, le régime SF s'applique en (B) alors qu'en (D), il s'agit plutôt d'un régime de germination 2D. Un régime hybride entre ceux-ci s'applique en (C) alors que les marches peuvent encore être distinguées, bien que perturbées par des îlots qui modifient la forme des méandres qui sont alors moins réguliers. Ce phénomène a aussi été observé par simulation de PP [17] [107] tel qu'illustré sur la figure 2.34.

Sur la figure 2.34, plusieurs germes apparaissent sur les terrasses avant que la coalescence se produise (entre $\theta = 0{,}69$ et 1,21 ML). Les terrasses présentent alors plusieurs lacunes qui finissent par être comblées, ce qui fait que la surface à $\theta = 1{,}66$ ML est très similaire à celle observée à 0,69 ML. En d'autres mots, il est possible d'avoir une coexistence d'un régime de germination 2D avec un régime de SF si la germination de deuxième couche n'a pas le temps de se produire avant la coalescence et que la barrière ES est suffisamment faible pour que les lacunes soient comblées pendant le dépôt d'une ML. Le phénomène de persistance d'îlots vacants sera vu sous peu.

17. Comme la germination n'est pas traitée adéquatement dans les simulations de PP, les résultats sont plus qualitatifs que quantitatifs.

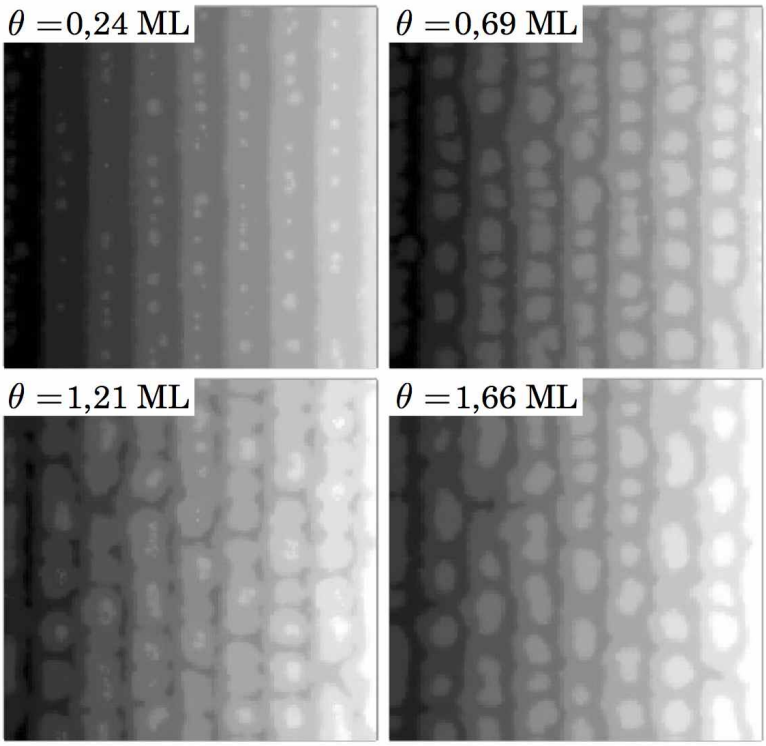

FIGURE 2.34 Simulation par PP de 250 sites × 250 sites montrant la coexistence des régimes d'écoulement de marche et de germination 2D. Lors de la coalescence, les îlots déforment les marches. L'avancement des marches se fait vers la gauche. Cette figure est issue de la référence [107].

Lorsque des germes apparaissent sur les terrasses, ceux-ci peuvent affecter la longueur d'onde de l'instabilité de méandres. En effet, il peut y avoir couplage entre $\lambda_{\max}$ et $\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$, les deux longueurs convergeant vers une même valeur qui perdure, du moins le temps de la croissance de quelques monocouches. Les méandres ainsi créés peuvent alors présenter une relative périodicité [190].

Par ailleurs, même en supposant que la germination n'affecte pas l'apparition de méandres, les surfaces vicinales sont instables par rapport à l'apparition de monticules. Lors de l'apparition de l'instabilité, les méandres de quelques marches voisines se mettent typiquement en phase puisque le mode le plus favorable est celui où $\Phi = 0$ [93]. Toutefois, cette phase peut ne pas être la même à longue portée [100], ce qui fait qu'il y a des défauts de phase à la transition entre ces zones [voir entre autres la figure 2.8 qui montre les méandres observés expérimentalement pour les surfaces Cu(1 1 17) et Cu(0 2 24)]. Des îlots, qui peuvent par la suite devenir des monticules, ont d'ailleurs tendance à se former près de ces défauts [100] tel qu'observé expérimentalement [51, 60, 100]. Par exemple, les carrés et cercles

blancs sur les figures 2.8(A)-2.8(B), respectivement, sont des monticules qui apparaissent principalement aux endroits où les défauts de phase sont visibles. Cette situation est aussi observée par simulation KMC (voir la figure 2.35).

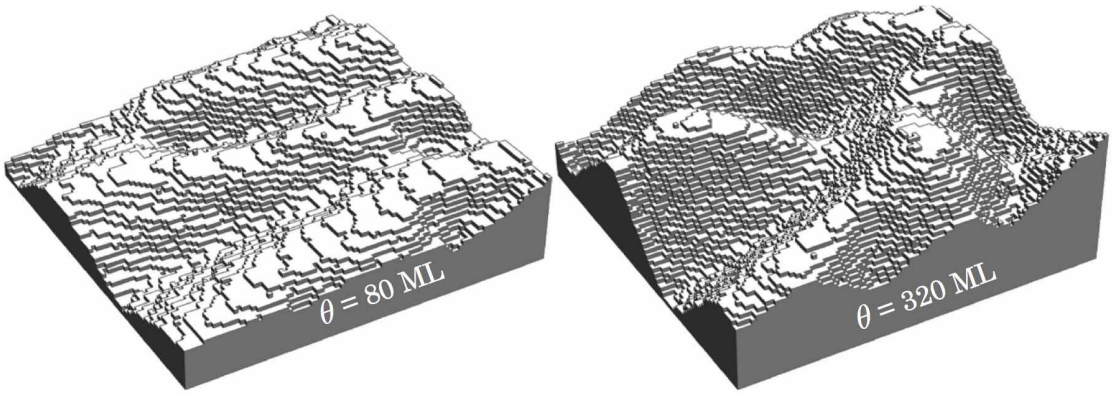

FIGURE 2.35 Simulation KMC de 100 sites × 100 sites montrant l'apparition de monticules suite à un défaut de phase entre les méandres sur une surface vicinale. Cette figure est issue de la référence [89].

Sur la figure 2.35, la surface vicinale avec méandres observée pour $\theta = 80$ ML présente des monticules pour $\theta = 320$ ML. Pour que de tels monticules apparaissent, il faut d'abord que des germes se soient formés sur les terrasses. Il faut ensuite qu'à l'instar de l'instabilité 3DLBL, des germes de deuxième couche soient apparus avant la coalescence de l'îlot de première couche avec la marche voisine. Lorsque les parois de la portion en vallée des méandres se pincent [111, 148] tel qu'observé sur les figures 2.16(B)-2.16(C), la formation de monticules est davantage favorisée. En effet, si la barrière ES est suffisamment grande, les îlots vacants formés ne seront pas remplis rapidement, ce qui, en plus de mener à des cratères de plus en plus profonds [61, 97], laisse plus de temps aux îlots de première couche des terrasses voisines pour recevoir un germe de deuxième couche tel qu'illustré sur la figure 2.36.

Finalement, tel que vu sur la figure 2.32, la présence d'impuretés lors de la croissance épitaxiale peut mener à l'apparition de monticules. En effet, la figure 2.32(C) est cohérente avec les observations expérimentales de la figure 2.32(A). Il convient toutefois de mentionner que l'organisation spatiale des monticules n'est pas aussi régulière pour les simulations KMC qu'expérimentalement, ce qui pourrait être dû à l'interaction élastique entre les marches qui a été négligée dans les simulations [98].

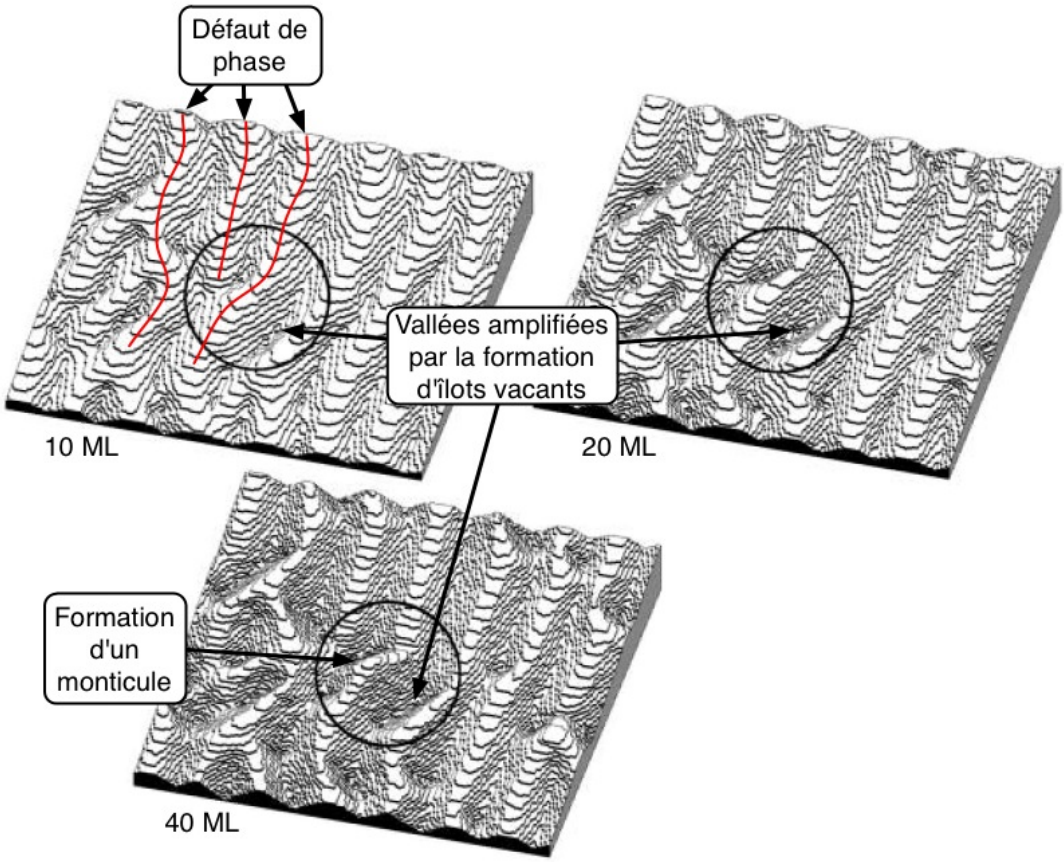

FIGURE 2.36 Simulation KMC de 200 sites × 200 sites montrant l'apparition de monticules près des défauts de phase entre les méandres sur une surface vicinale. Les îlots vacants contribuent à la formation de monticules en accentuant les vallées. Cette figure est issue de la référence [97].

2.3 Conclusion

À la lumière des éléments de ce chapitre, il est clair que les nombreuses études de l'instabilité de méandres permettent de saisir l'essentiel du phénomène. Toutefois, il semble évident que les modèles, même lorsqu'ils sont formulés pour inclure un maximum d'éléments de la problématique, sont encore trop simplistes pour arriver à décrire de façon précise l'apparition et l'évolution des méandres sur une surface vicinale. Cette situation est encore plus marquée lorsque l'instabilité de méandres est étudiée dans un régime où la germination 2D est possible. D'autre part, l'étude de ce phénomène à l'aide de simulations KMC est possible, mais peut rapidement devenir très lourde du point de vue des ressources informatiques pour trois raisons principales. i) Lorsque des conditions périodiques sont imposées dans la direction parallèle aux marches, ceci restreint les longueurs d'onde de

méandres possibles : celles-ci doivent être une fraction entière de L [62]. Pour réduire l'impact de tels effets de bords, il convient de prendre les marches les plus longues possible [191]. ii) De même, pour que la germination soit possible et relativement fréquente sur le terrasses, il faut que W soit grand. iii) Finalement, lorsque des conditions hélicoïdales sont utilisées dans la direction de l'avancement des marches, un grand nombre de marches est requis pour permettre une phase quelconque entre les méandres des marches voisines. Ainsi, si on considère que la phase est la même entre toutes les marches voisines, cette phase Φ doit satisfaire $N_{\text{step}}\Phi = 2m\pi$, où N_{step} est le nombre de marches et m est un entier quelconque.

Bref, pour que les simulations KMC soient le moins affectées par les effets de bord, il faut des surfaces de grandes tailles. Pour que de telles simulations soient accessibles, une nouvelle variante de la méthode KMC (nommée *low adatom update KMC* ou LAUKMC) est présentée au chapitre 4. Cette méthode a été développée suite à l'étude par simulations KMC de l'impact des sauts à longue portée sur une surface singulière (présentée au chapitre 3) qui montre que dans certaines conditions de croissance, le nombre d'atomes sur une surface est très grand, ce qui ralentit d'autant les simulations.

Les simulations LAUKMC permettent également de considérer l'impact de la germination sur l'instabilité des méandres lors de la croissance épitaxiale sur les surfaces vicinales. Ces résultats sont présentés au chapitre 5.

CHAPITRE 3

EFFECTS OF LONG JUMPS, REVERSIBLE AGGREGATION, AND MEYER-NELDEL RULE ON SUBMONOLAYER EPITAXIAL GROWTH

Les sections 3.1 à 3.11 de ce chapitre sont une recopie de l'article de la référence [A. Beausoleil, P. Desjardins, and A. Rochefort, Phys. Rev. E **78**, 021604 (2008)]. Cet article étudie la diffusion sur une surface nominale alors que moins d'une monocouche a été déposée. L'effet des sauts de longue portée et du détachement des atomes de la bordure des îlots est considéré par le biais de simulation KMC. Voici une liste des principales conclusions de cet article.

1) Les sauts de longue portée font augmenter le coefficient de diffusion effectif qui suit alors un comportement supra-Arrhenius.
2) En régime d'agrégation réversible, le détachement des atomes de la bordure des îlots fait croître la densité d'adatomes [1] sur la surface. Comme la densité d'atomes est plus grande, plusieurs petits îlots métastables sont observés sur la surface, de sorte que la distribution de taille des îlots est bimodale.
3) Les points 1) et 2) ont un effet synergique : les atomes qui se détachent de la bordure d'un îlots ont davantage tendance à s'en éloigner si les sauts de longue portée sont possibles, ce qui fait augmenter la densité d'adatomes et d'îlots métastables.
4) La règle de Meyer-Neldel amplifie les points 1), 2) et 3).

3.1 Abstract

We demonstrate, using kinetic Monte Carlo simulations of submonolayer epitaxial growth, that long jumps and reversible aggregation have a major impact on the evolution of island morphologies. Long jumps are responsible for a supra-Arrhenius behavior of the effective diffusion coefficient as the attachment and detachment kinetics give rise to a bimodal island size distribution that depends on temperature and long jump extent limits. As the islands density increases with temperature, the average size of stable islands reaches a maximum before decreasing. We have also observed that the diffusion coefficient cannot be used alone to

1. Un *adatome* est un atome adsorbé sur la surface. Seuls les atomes n'ayant aucun plus proche voisins seront nommés *adatomes* dans cette thèse.

predict the evolution of island sizes and morphologies, the relative rate of each process having a major importance. Our theoretical developments are of direct relevance for materials systems such as Au, Pd, Ag, Cu, Ni, H/Si, H/W(110), Co/Ru and Co/Ru(S), that are known for exhibiting a compensation effect that cannot be contained within experimental uncertainties.

3.2 Introduction

According to the transition state theory (TST), the rate of activation of a diffusion event follows an Arrhenius behavior in the harmonic approximation [15]. That is, if the activation energy is ΔE, the rate is

$$\Gamma = \Gamma_0 e^{-\Delta E/k_B T},$$

where Γ_0 is the attempt frequency or prefactor, T is the temperature, and k_B is the Boltzmann constant.

In 1995, Boisvert *et al.* [192] have shown with an embedded-atom-method molecular-dynamics study that the compensation law or the Meyer-Neldel rule (MNR) could describe self-diffusion rates on Au, Pd, Ag, Cu and Ni. This rule states that the diffusion rate of an event with an activation energy E_i is given by

$$\Gamma_i = \Gamma_{i,0}\left(\Delta E_i\right) e^{-\Delta E_i/k_B T}, \tag{3.1}$$

with the prefactor $\Gamma_{i,0}$ depending on the activation energy as

$$\Gamma_{i,0}(\Delta E_i) = \Gamma_{00} e^{(\Delta E_i/k_B T_{\text{iso}})^{\varepsilon}}. \tag{3.2}$$

Γ_{00} is the constant part of the prefactor, ε is a constant ranging between 1/2 and 1 that depends on the nature of the fundamental excitations [193, 194], and T_{iso} is the isokinetic temperature at which all diffusion events should have an identical rate.

According to the multiple excitation entropy (MEE) model [195], two conditions must be fulfilled to ensure that the MNR applies. That is, the activation energy must be large with respect to the (i) thermal and (ii) elementary excitation energies. Since $k_B T_{\text{iso}}$ is of the order of the elementary excitation energies [195], we can write both conditions as $\Delta E_i \gg k_B T$ and $\Delta E_i \gg k_B T_{\text{iso}}$. The impacts of this law should be more clearly observed in systems at temperatures near T_{iso}. Indeed, as the temperature increases, the rate of high activation energy processes increases much more rapidly than that for low energy processes. At high temperature near T_{iso}, the high energy processes, such as the correlated long jumps in

epitaxial crystal growth, significantly contribute to the total rate of processes. This behavior might considerably affect the surface topography.

Many approaches are possible for understanding and predicting the long jumps phenomenon. Jacobsen *et al.* [196] developed a transition path theory to determine the path of long jumps between second nearest neighbors. They used molecular dynamics to determine that the prefactor is a function of the temperature (proportional to $\sqrt{T}$ in one dimensional diffusion). Montalenti and Ferrando [197] linked long jumps to the potential energy surface and could explain the important differences in the behavior of long jumps observed between (110) surfaces of Cu, Ag and Au although the activation energies of single hops do not show a large variation between the three surfaces. Long jumps can also be linked to surface friction because adatoms exchange energy with the surface. When the friction per unit mass η is small enough, long jumps are more likely. Ferrando *et al.* established what vibrational frequencies and activation energy conditions are required to allow significant long jumps [198]. Assuming a Brownian motion, Chen and Ying [199] solved the equation of movement for an atom subject to friction and reacting to stochastic forces (the Langevin equation) and determined the probability of long jumps for a given friction coefficient, assuming that k_BT is much lower than the potential barrier E_d.

Since long jumps have been shown to have non-negligible probabilities on several surfaces [3, 8–13], their contribution must be considered. For Ag and Au (100) and (111) surfaces, Boisvert and Lewis [200] have shown, using molecular-dynamics simulations within an embedded-atom approach, that correlated long jumps contribute to increase the diffusion coefficient, which then no longer exhibits an Arrhenius behavior. Within a 1D analysis, they find that the diffusion coefficient for long jumps of any extent ℓ for a (100) surface is

$$D^{\mathrm{1D}}_{\ell<\infty} = D^{\mathrm{1D}}_{\ell=1}\left(\frac{1+e^{-\beta}}{1-e^{-\beta}}\right),$$

where $\beta = E_d/k_BT$, with E_d, the diffusion energy barrier. $D^{\mathrm{1D}}_{\ell=1}$ is the 1D diffusion coefficient on the (100) surface when only random walk, that is, between nearest neighbors (NNs), is considered. The diffusion coefficient can be found with the Einstein equation

$$D_{\ell=1} = \lim_{t\to\infty}\frac{\langle R_{\ell=1}(t)^2\rangle}{vt},$$

where $\langle R_{\ell=1}(t)^2\rangle$ is the mean square displacement of an adatom making single hop after a time t, and v is the maximum number of in-plane NNs [e.g., four for a simple cubic (100)

surface]. While the 1D analysis gives some insight on the overall trends, a 2D treatment needs to be considered to completely describe the impact of long jumps on the evolution of island sizes and morphologies during growth. In addition to a greater contribution of long jumps to the total process rates near the isokinetic temperature, the detachment of adatoms, which is less likely to occur at low temperature, can become sufficiently important near T_{iso} to cause a reversible aggregation. Rate equations and kinetic Monte Carlo (KMC) models have been used to study such a regime [201, 202]. Using a KMC model, Ratsch *et al.* [201] reproduce experimental results for Au/Ru(0001) and Ni/Ni(100). They observe an increasing density of islands, which is more precisely related to a larger number of small islands.

For simplicity purposes, the analysis performed to describe the evolution of island sizes and morphologies from experimental or simulated crystal growth data is frequently based on the following assumptions : aggregation is irreversible, diffusion coefficient follows an Arrhenius behavior, the attempt frequency of a diffusion event is constant for every process, and the rate of long jumps is so low with respect to the single hop rate that they can be completely neglected. While such assumptions might be relevant for growth at low temperature, a much different behavior might be observed at high temperatures where the relative difference between the rates of the various processes decrease. This is even more important when the MNR is taken into account.

The present paper focusses on the impact of high energy processes — that may be enhanced by the MNR — on island sizes and morphologies. Our main goal is not to support a universal application of the MNR, but to concentrate on surfaces which have shown compensation effects, such as homoepitaxy on Au, Pd, Ag, Cu and Ni surfaces [192]. Similarly, the growth of Co on Ru(0001) is a system in which the important lateral interactions between adsorbed atoms [203] can lead to important compensation effects [204]. Another example concerns the growth of Co on a vicinal sulfided Ru surface [205], where the diffusion preexponential factor along terraces is more than two orders of magnitude higher than that over the steps while the activation energy of the latter is approximately twice that of the former. Adsorption of H on Si [206–208] and isotopes of H on W(110) [209–211] also reveals compensation effects.

Although it has been shown that other compensation effects can occur with the number of atoms involved in concerted atomic processes [212, 213], we concentrate our work on single atomic motions (single atom diffusion) for simplicity.

We show that when the MNR applies, (i) the supra-Arrhenius behavior predicted for the diffusion coefficient is amplified, and (ii) a bimodal island size distribution is enhanced at high temperatures because of the reversible aggregation regime.

3.3 Model

To observe the impact of high activation energy processes when the temperature increases, we allow long jumps events and detachment in addition to free diffusion, edge diffusion, and diffusion across steps. The relative energy of each process is determined using a simple bond counting model. This allows one to obtain general equations for long jump probabilities and the diffusion coefficient. To observe their individual impact, the MNR, long jumps, and detachment events can be turned off separately.

3.3.1 Long jumps

During the last decade, it has been theoretically [199, 200] and experimentally [214] shown that long jumps have an activation energy that increases linearly, at least in some cases, with the length of the jump. Since we consider long jumps as a combination of single hopping events, the activation energy should increase with the total jump path length. Our model thus forbids backward hops (as part of long jumps) because they require to define an additional energy due to their longer path. This phenomenon should therefore be negligible with respect to straightforward jumps.

We then introduce the notion of *extent*, which is equivalent to the path length when backward hops are forbidden. While the *length* of a jump is the distance between the starting and arrival points, the *extent* of the jump is the minimal number of single hops required to reach the arrival point. On a Cartesian grid within the solid-on-solid (SOS) approximation where the end point is located at coordinates $(\Delta x, \Delta y)$ from the starting point, the *extent* is $\ell = |\Delta x| + |\Delta y|$.

While the starting and arrival points are connected by a single path for single hops, many paths are possible for long jumps. This path multiplicity leads to a different arrival probability for each accessible site. If we note p_i the probability of a jump of extent i following a single path, the global probability pattern for long jumps with an extent limit $\ell_{\max}$ [2] of four atomic units is illustrated in Fig. 3.1. For example, in Fig. 3.1, the dotted arrows correspond to three different paths connecting the same starting and arrival points. Each of these long jump paths have a probability p_3 and the *total* probability for this long jump is $3p_3$ (the single path probability multiplied by the number of different paths). Our model includes such additional entropic contribution, which is not in contradiction with the MEE model [195].

Owing to their dependence on surface friction, Chen *et al.* conclude that indirect long jumps experience more friction and are less likely to occur than direct jumps [215], the former being retrapped more easily. That is, performing a long jump with $|\Delta x|, |\Delta y| < \ell$ should be less favorable than a jump with $|\Delta x| = \ell$ or $|\Delta y| = \ell$. However considering the path followed by long jumps of Ir or W on W(110), Antczak and Ehrlich observed experimentally that the rates of direct and indirect jumps were of the same order [12, 13]. Therefore, to keep our model simple, we define long jumps as a combination of single hops so that p_ℓ is the same for every path of a given jump of extent ℓ.

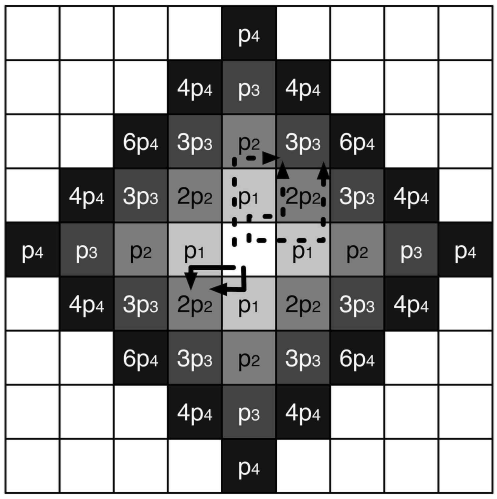

FIGURE 3.1 Jump probabilities pattern for a single adatom in the center of the grid. Each square is an accessible site according to the SOS model. Sites from light gray to black represent sites accessible by jumps of 1, 2, 3 or 4 *extent* atomic units, respectively. p_i is the probability of a long jump of extent i for a single path. The arrows show the path multiplicity for two different sites.

2. The concept of long jump extent limit $\ell_{\max}$ signifies that all jumps with an extent up to $\ell_{\max}$ are considered.

3.3.2 Bond counting

To simplify the theoretical treatment of different processes, we use a simple bond counting model, assuming that energy barriers vary with the number of in-plane NNs before (n_i) and after (n_f) the diffusion event, which is a widely used approach in bond counting KMC simulations [216, 217]. The difference $n_i - n_f$ allows one to favor attachment at high coordination sites (e.g., kinks compared to flat step edges) and to prevent detachment from those sites. We further assume that the energy barriers can be derived from the following equation,

$$\Delta E = n_i E_0 + (n_i - n_f)\, E_\Delta + \ell E_\ell + n_\uparrow E_\uparrow + n_\downarrow E_{\mathrm{ES}}, \tag{3.3}$$

where ℓ is the extent of the jump in atomic units, $n_\uparrow$ is the number of atomic height steps to climb from the initial to the final state, and $n_\downarrow$ is the number of times a step of any height an adatom has to descend to get to the final state. E_0 and E_Δ favor the attachment of adatoms to the islands, E_ℓ is the additional energy needed to increase the extent of the long jump by one atomic unit, $E_\uparrow$ is the energy needed to climb over a monolayer step, and E_{ES} is the Ehrlich-Schwoebel barrier [54, 55]. A minimal energy of $E_{\mathrm{min}} = E_\ell - vE_\Delta$ is associated to every event, where v is the maximum number of NNs in the plane of the atom in the final state [the same value as the one used in Eq. (3.3)] and the energy of diffusion between NNs is $E_d = E_\ell$. This model thus establishes a difference between diffusion on a terrace and diffusion across steps. The attachment of adatoms to islands is favored with respect to the detachment, and the probability of single hopping events is much larger than that for long jumps.

When Eq. (3.3) applies integrally, the reversible aggregation (RA) mode is modeled. We define some other levels of aggregation reversibility following two conditions with respect to the bond counting model parameters. The first condition is that if $n_i > n_i^0$, atoms cannot detach from islands. The second condition is that if $n_i > n_i^0$, attached atoms can only move along island edges. With those conditions, we associate $n_i^0 = 1$ with the first level of reversibility (RA1 mode) and $n_i^0 = 2$ with the second (RA2 mode). In the third, $n_i^0 = 3$, which is the case for the reversible aggregation mode (RA mode) on a Cartesian grid using the SOS approximation. When $n_i^0 = 0$, the irreversible aggregation (IA) mode is modeled. That is, for the IA mode, once an atom is attached to an island, it cannot detach from it. For the RA1 (RA2) mode, atoms surrounded by two (three) NNs or more cannot detach from an island. In the RA mode, atoms must have four NNs to be fixed. The critical island size is not fixed in our study since we treat every island edge in a microstructural way by counting the in-plane

NNs. Therefore, whenever the aggregation mode allows it, atoms can detach from islands of every size.

3.3.3 Long jump probabilities and diffusion coefficient

Our bond counting model allows one to write equations for (i) the relative probability of performing long jumps with respect to single hopping events and (ii) the diffusion coefficient of a single adatom on a flat surface.

For an adatom centered on the Cartesian grid shown in Fig. 3.1, the probability P of presence at $(\Delta x, \Delta y)$ after one diffusion event is

$$P(\Delta x, \Delta y) = \frac{(|\Delta x| + |\Delta y|)!}{|\Delta x|!|\Delta y|!} p_{(|\Delta x|+|\Delta y|)},$$

with p_ℓ [where $\ell = (|\Delta x| + |\Delta y|)$] being the probability of a jump of extent ℓ following a single path as defined earlier.

We can rewrite this equation noting that the right-hand side ratio, which corresponds to the path multiplicity, is a binomial coefficient,

$$P(\Delta x, \Delta y) = \binom{|\Delta x| + |\Delta y|}{|\Delta x|} p_\ell = \binom{\ell}{|\Delta x|} p_\ell.$$

Therefore, the total probability for a long jump of extent ℓ to occur is

$$P_\ell = 4 \sum_{\Delta x=0}^{\ell-1} \binom{\ell}{|\Delta x|} p_\ell = 4\left(2^\ell - 1\right) p_\ell, \tag{3.4}$$

where the fact that

$$P(\Delta x, \Delta y) = P(-\Delta x, -\Delta y) = P(\Delta y, -\Delta x) = P(-\Delta y, \Delta x)$$

was used to simplify the summation in Eq. (3.4).

The normalization of Eq. (3.4) implies that

$$\sum_{\ell=1}^{\ell_{\max}} P_\ell = 1. \tag{3.5}$$

We consider explicitly the MNR as expressed in Eq. (3.2) and assume $\varepsilon = 1$, which represents elementary excitations originating from electrons and optical phonons [193, 194]. Other values of ε can easily be included in the model. For the bond counting model defined by Eq. (3.3), the energy barrier for adatom diffusion over an extent ℓ becomes $\Delta E_\ell = \ell E_\ell$ and the single path probability is

$$p_\ell = k_{\ell \leq \ell_{\max}} \Gamma_\ell = k_{\ell \leq \ell_{\max}} \Gamma_{00} e^{-\alpha \ell},$$

where $\alpha = \frac{E_\ell}{k_B}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{iso}}}\right)$ and $k_{\ell \leq \ell_{\max}}$ is a proportionality constant that depends on the jump extent limit. In this case, Eq. (3.5) allows to define $k_{\ell \leq \ell_{\max}}$:

$$k_{\ell \leq \ell_{\max}} = \begin{cases} \dfrac{1}{4\Gamma_{00}\left(2^{\ell_{\max}+1} - \ell_{\max} - 2\right)} & \text{if } \alpha = 0 \\ \dfrac{2^{\ell_{\max}}}{4\Gamma_{00}\left(2^{\ell_{\max}}\left[\ell_{\max} - 1\right] + 1\right)} & \text{if } \alpha = \ln(2) \\ \dfrac{e^{\alpha}\left(1 - e^{-\alpha}\right)\left(1 - 2e^{-\alpha}\right)}{4\Gamma_{00}\left(1 - e^{-\alpha \ell_{\max}}\left[2^{\ell_{\max}+1}\left\{1 - e^{-\alpha}\right\} - \left\{1 - 2e^{-\alpha}\right\}\right]\right)} & \text{elsewhere,} \end{cases}$$

and

$$k_{\ell < \infty} = \frac{\left(1 - e^{-\alpha}\right)\left(1 - 2e^{-\alpha}\right)}{4\Gamma_{00} e^{-\alpha}}, \quad \text{if } \alpha > \ln(2).$$

Since we restrict the simulation domain of α to be coherent with the MEE model, the condition $\alpha > \ln(2)$ will always be fulfilled and we will omit to recall this condition in the following. We briefly mention that k_∞ is discontinuous for $\alpha \leq \ln(2)$ because the total probability of performing long jumps would increase with the extent of the jump.

We can now write an explicit equation for the total probability of performing a jump of extent ℓ as follows :

$$P_\ell = \frac{\left(2^\ell - 1\right) e^{-\alpha(\ell-1)}\left(1 - e^{-\alpha}\right)\left(1 - 2e^{-\alpha}\right)}{1 - e^{-\alpha \ell_{\max}}\left(2^{\ell_{\max}+1}\left[1 - e^{-\alpha}\right] - \left[1 - 2e^{-\alpha}\right]\right)}, \tag{3.6}$$

$$P_\ell^\infty = \lim_{\ell_{\max} \to \infty} P_\ell = \left(2^\ell - 1\right) \frac{\left(1 - e^{-\alpha}\right)\left(1 - 2e^{-\alpha}\right)}{e^{\alpha(\ell-1)}}. \tag{3.7}$$

Eqs. (3.6) and (3.7) consider the MNR and the path multiplicity of long jumps. However, if such parameters are neglected, the results of Boisvert and Lewis [200], and of Chen and Ying [199], which give $P_\ell^\infty = \left(e^\beta - 1\right) e^{-\ell\beta}$ are reproduced.

When the extent limit $\ell_{\max}$ is finite, the cumulated probability $\delta_{\ell\leq\ell_{\max}}$ of neglected jumps with respect to an infinite extent is an explicit function of $\ell_{\max}$ according to

$$\delta_{\ell\leq\ell_{\max}} \;=\; 1 - \sum_{\ell=1}^{\ell_{\max}} P_\ell^\infty = \frac{\left(2^{\ell_{\max}+1} - 1\right) - \left(2^{\ell_{\max}+1} - 2\right) e^{-\alpha}}{e^{\alpha\ell_{\max}}}. \tag{3.8}$$

The $\delta_{\ell\leq\ell_{\max}}$ parameter allows to determine the difference on the total number of jumps due to the finite extent of jumps. For $\alpha > \ln(2)$, $\delta_{\ell\leq\ell_{\max}}$ decreases with $\ell_{\max}$.

We show in Appendix A (section 3.9) that $D_{\ell\leq\ell_{\max}}$, the diffusion coefficient for a finite jump extent limit, can be written with respect to $D_{\ell=1}$, the diffusion coefficient for single hopping events (random walk). That is,

$$D_{\ell\leq\ell_{\max}} = D_{\ell=1}\nu_{\ell\leq\ell_{\max}}, \tag{3.9}$$

with $D_{\ell=1} = a^2\Gamma_{00}e^{-\alpha}$, and $\nu_{\ell\leq\ell_{\max}}$ a scaling factor that depends on $\ell_{\max}$ and α [see Eqs. (3.14) and (3.16)–(3.20) in Appendix 3.9].

Since the diffusion coefficient is one of the dominant factors that determine the topography of a surface, we evaluate the relative difference between finite and infinite long jump extent limits

$$\Upsilon_{\ell\leq\ell_{\max}} = \frac{D_{\ell<\infty} - D_{\ell\leq\ell_{\max}}}{D_{\ell<\infty}} = \frac{\nu_{\ell<\infty} - \nu_{\ell\leq\ell_{\max}}}{\nu_{\ell<\infty}}. \tag{3.10}$$

We end this section by recalling that our model is two dimensional and considers a path multiplicity. In the absence of a path multiplicity, the diffusion coefficient increases less rapidly with increasing temperature. If only one dimensional diffusion is allowed, we obtain the theoretical results of Boisvert and Lewis [200] with the difference that our model considers explicitly the MNR [3]. We emphasize the fact that the results presented here are valid even for systems where MNR does not apply, except that the evolution of the diffusion

3. If the path multiplicity is not considered, the diffusion coefficient is $D_{\ell<\infty} = D_{\ell=1}\left[\left(1 + e^{-\alpha}\right) / \left(1 - e^{-\alpha}\right)\right]^2$, which should be compared to the theoretical result of Boisvert and Lewis [200] in one dimension in which we apply explicitly the MNR, that is $D_{\ell<\infty} = D_{\ell=1}\left[\left(1 + e^{-\alpha}\right) / \left(1 - e^{-\alpha}\right)\right]$.

coefficient would be closer to the Arrhenius behavior.

This similitude between results considering or not the MNR is due to the fact that there exist temperature and flux conditions which give the same surface evolution in both cases. Those conditions are derived in Appendix 3.10. More precisely, all surface evolutions of simulations that do not consider the MNR are reproduced by simulations that do consider the MNR, but the reverse is not true.

3.4 Methodology and computational details

The theoretical developments of section 3.3.3 and Appendix 3.9 assume a single adatom diffusing on a flat surface. To evaluate the validity of those developments when many adatoms and islands are present on the surface, we use the kinetic Monte Carlo method (KMC) as formulated by Bortz, Kalos and Lebowitz (BKL) [22]. The KMC code allows to simulate the evolution of simple cubic (100) surfaces using the SOS approximation.

In KMC, events are considered as Poisson processes. Therefore, the average time between two successive events is

$$\langle \Delta t \rangle = 1/\mathbf{R}(t), \tag{3.11}$$

where

$$\mathbf{R}(t) = \left[F(t)abL_xL_y + \sum_i \Gamma_i\right] \tag{3.12}$$

is the total rate of possible events on the surface at a given time. $F(t)$ is the uniform adatom flux (in $1/\mathrm{m}^2\mathrm{s}$) on the surface, $L_x \times L_y$ are the SOS grid dimensions, and a and b are the surface atomic units for a Cartesian grid. Γ_i values are the rates of all possible processes on the surface at a given time. Two uniform random number generators are used in KMC : one integer [218] to choose the location of a deposition event and one real from a Mersenne Twister algorithm [219] to choose the event to perform. The former has a $\delta r < 2.3 \times 10^{-10}$ resolution.

Our simulations were done for a simple cubic (100) surface ($b = a$) with a global flux of $Fa^2 = 0.1$ ML/s and periodic boundary conditions. Simulations were stopped at a coverage of $\theta = 0.2$ ML (total simulation time of $t_{\text{tot}} = \theta/Fab = 2$ s). The size of the simulation grid was $L_x \times L_y = 250 \times 250$. We also make use of normalized coordinates in the simulation by

setting $a = 1$.

In section 3.3.3, we have derived a set of equations for the diffusion coefficient of a single adatom on a flat surface. In the KMC simulations, more than one adatom is diffusing simultaneously and the application of the Einstein equation is not straightforward. In order to evaluate an *effective* diffusion coefficient in the presence of many atoms, we perform a linear regression on adatoms following

$$D' = \frac{\sum_i R(t_i)^2 t_i}{v \sum_i t_i^2}, \tag{3.13}$$

where t_i and $R(t_i)^2$ are respectively, the diffusion time and the square distance of diffusion before the attachment of adatom i. The prime symbol is used to distinguish the effective diffusion coefficient from the theoretical one.

The parameters of the preceding equation are collected as follows. When an adatom is created (by deposition or by detachment from an island), its original position and the simulation time are recorded. Just before the attachment to an island, the total distance of diffusion and the corresponding simulation time are recorded. Therefore, only the contribution of atoms that attach to an island edge or nucleate is compiled to find the effective diffusion coefficient.

While Eq. (3.13) allows to find a good approximation of the real diffusion coefficient, some discrepancies appear in many situations. Among others, let us mention that the compactness and average size of islands, the time the simulation step time takes to stabilize from the beginning of the simulation, the total number of diffusion events, and the average number of steps an adatom takes to attach to an island or to nucleate can all affect D' in such a way that $D' \neq D$. We emphasize on one case relevant to our results. When many islands or adatoms are present on the surface, adatoms that diffuse many times before attaching to an island or nucleating are on average nearer to their starting point than adatoms diffusing on a flat surface since most of those that diffused farther are already part of islands and do not contribute to the effective diffusion coefficient anymore. This results in an effective diffusion coefficient lower than the theoretical diffusion coefficient. Conversely, if most of adatoms that contribute to the effective diffusion coefficient diffuse few before attaching, the effective diffusion coefficient will come nearer to the theoretical diffusion coefficient.

In our KMC simulations, desorption, cluster diffusion, and concerted multicatomic events are not allowed. When an adatom arrives on the surface, it sticks to the arrival point. An adatom surrounded by four in-plane NNs is considered as immobile, and no overhangs are allowed. Processes rates are computed according to the bond counting model of Eq. (3.3) with one of the previously defined aggregation modes, the MNR, when considered, as described by Eqs. (3.1) and (3.2) with $\varepsilon = 1$, and the long jump model and path multiplicity as described by Eq. (3.4) and Fig. 3.1. The numerical parameters of the bond counting model are taken as $E_0 = 0.2$ eV, $E_\ell = 0.3$ eV, $E_\uparrow = E_{\text{ES}} = 0.2$ eV, and $E_\Delta = 0.05$ eV, which are typical experimental activation energies for metals [3, 220–226]. That is, we are modeling metal homoepitaxy for simplicity reasons, although heteroepitaxy might lead to a lower surface friction needed for frequent long jumps. For this reason, we show in Appendix 3.10 that the activation energies can be shifted without changing the global trends.

In order to compare simulations that apply the MNR with others that do not, we need to fix a simulation parameter (other than the flux and the total coverage) that will be the same in every simulation. Since the most frequent process in our simulations that considered the MNR is the free diffusion one ($n_i = n_f = n_\uparrow = n_\downarrow = 0$ and $\ell = 1$), we gave an equivalent prefactor to this process in all simulations. That is, for a same simulation temperature, the rate of the free diffusion process will always be the same whether the MNR applies or not. When the MNR does not apply, the prefactor in Eq. (3.1) does not depend on the activation energy and the common prefactor of all processes is therefore $\Gamma_0 = \Gamma_{00} e^{-E_\ell / k_B T_{\text{iso}}}$.

We set $\Gamma_{00} = 10^5$ s^{-1} to cover many orders of magnitude in the range of prefactors when the MNR applies, as can be observed in many systems [195]. Moreover, T_{iso} is fixed to 348.13 K. We recall the conditions that warrant that the MNR applies according to the MEE model : the activation energies are much larger than (i) $k_B T_{\text{iso}}$, and (ii) $k_B T$. Moreover, the MNR often fails above T_{iso} [195] so that we set $T < T_{\text{iso}}$. To fulfill those conditions, the highest simulation temperature is fixed to $T_{\max} = 280$ K. This also ensures that the isokinetic temperature is near the experimental range as frequently observed [195].

We draw the reader's attention to the fact that the value of T_{iso} is somewhat arbitrary since few data are available in the literature. Moreover, our simulations are set for $E_d/k_B T \geq E_d/k_B T_{\max} = 12.4$, while long jumps and other concerted motions should be non-negligible for $E_d/k_B T \lesssim 4$ [152]. However, as shown in Appendix 3.10, our results can be transposed to almost any T_{iso} value without loosing global trends. That is, the temperature values we used are not absolute and should always be considered relatively to T_{iso}. For

instance, Appendix 3.10 shows that multiplying T_{iso} by 10 results in values of E_d/k_BT ranging from 3.4 to 4.9 that give the same surface morphology as those with $E_d/k_BT \geq 12.4$.

A complete KMC treatment would require a simulation of jump extents up to infinity. However, such a treatment is far from being computationally realistic. A cutoff must be made in the long jump extent limit. To do so, we recall that the highest simulated temperature is $T = 280$ K. This allows us to give in Table 3.1 the relative difference between finite and infinite long jump extent limits on the number of jumps and the diffusion coefficient according to Eqs. (3.8) and (3.10). We clearly see that considering only single hops can lead to a significant underestimation of the overall diffusion coefficient, especially at higher temperatures. Table 3.1 also reveals that using a jump extent limit of four atomic units is sufficient to ensure that the total number of jumps and the overall diffusion coefficient are within 1.5 % of their saturation values for an infinite extent limit for the temperatures considered in this study. We therefore limit the jump extent to four atomic units in our simulations.

TABLEAU 3.1 Difference between finite and infinite long jump extent limits ($\ell_{\max}$) for the total number of jumps ($\delta_{\ell\leq\ell_{\max}}$) and the diffusion coefficient ($\Upsilon_{\ell\leq\ell_{\max}}$). These values are derived from Eqs. (3.8) and (3.10).

	$T = 250$ K		$T = 265$ K		$T = 274$ K		$T = 280$ K	
$\ell_{\max}$	$\delta_{\ell\leq\ell_{\max}}$ (%)	$\Upsilon_{\ell\leq\ell_{\max}}$ (%)	$\delta_{\ell\leq\ell_{\max}}$ (%)	$\Upsilon_{\ell\leq\ell_{\max}}$ (%)	$\delta_{\ell\leq\ell_{\max}}$ (%)	$\Upsilon_{\ell\leq\ell_{\max}}$ (%)	$\delta_{\ell\leq\ell_{\max}}$ (%)	$\Upsilon_{\ell\leq\ell_{\max}}$ (%)
1	5.84	9.56	12.65	20.19	19.16	29.84	24.78	37.74
2	0.27	1.13	1.27	4.86	2.95	10.31	4.98	16.12
3	0.01	0.09	0.12	0.83	0.42	2.66	0.93	5.35
4	0.00	0.01	0.01	0.12	0.06	0.58	0.17	1.51
5	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.11	0.03	0.39

3.5 Results

Throughout this section, we present island size distributions and average island sizes in the submonolayer regime to evaluate the impact of the aggregation mode, the long jumps and the MNR. We do not make use of scaling laws of the form

$$n_{\text{ad}} \sim \theta^{1/(i+2)} \left(\frac{F}{D}\right)^{i/(i+2)} e^{E_c(i)/(i+2)k_BT},$$

where n_{ad} is the density of islands, i is the critical size of islands and $E_c(i)$ is the cohesion energy of islands of size i, because such laws are relevant only if one of the two following

conditions are fulfilled. First, the temperature is held constant, so that

$$n_{\mathrm{ad}} \sim \left(\frac{F}{D}\right)^{i/(i+2)},$$

or second, the cohesive energy $E_c(i)$ is known so that

$$n_{\mathrm{ad}} \sim \left(\frac{F}{D}\right)^{i/(i+2)} e^{E_c(i)/(i+2)k_BT}.$$

None of those conditions are fulfilled here and i is not fixed in our study, so we rely on the previously mentioned analysis methods.

3.5.1 Simulations without consideration of the MNR

We begin by comparing two sets of simulations that do not include the MNR. Figures 3.2 and 3.3 show the island size distributions ($n_s\langle s\rangle^2/\theta$ as a function of $s/\langle s\rangle$, where n_s is the density of islands of size s and $\langle s\rangle$ is the average island size) and the evolution of average island size with temperature in the IA mode with $\ell_{\max} = 1$ and in the RA mode with $\ell_{\max} = 4$. All results of Fig. 3.2 are well described by the theoretical curve (full line) of Amar and Family [227], developed for the IA mode.

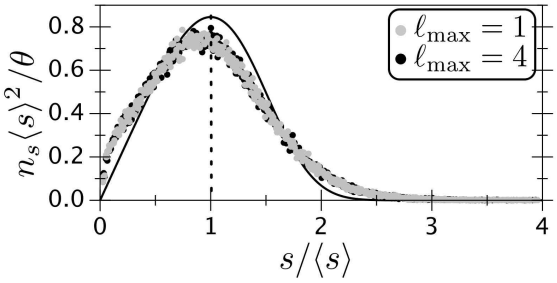

FIGURE 3.2 Island size distributions for simulations with $\ell_{\max} = 1$ in the IA mode and $\ell_{\max} = 4$ in the RA mode. Data associated to temperatures of 250, 265, 274, and 280 K are shown. The data sets are averages of up to 100 simulations. The theoretical curve of Amar and Family [227] for the IA mode is shown as a solid line. A broken vertical line indicates the average value of the distribution ($s/\langle s\rangle = 1$). The MNR is not considered.

Since the island size distributions and average island size are all superimposed in Figs. 3.2 and 3.3, no matter the aggregation mode or the extent limit, the detachment and long jump processes play no significant role on the shapes of the islands. This is due to the fact that detachment and long jump processes have low rates of less than 0.3 s^{-1} since

the prefactor was fixed to a value of $\Gamma_0 = 2.203 \times 10^9$ s^{-1} to be coherent with simulations that consider the MNR (section 3.5.2). Hence, for the temperature range considered, $\max(D_{\ell \leq 4}/D_{\ell=1}) = \max(\nu_{\ell_{\max} \leq 4}) = 1.00002$, where we apply Eqs. (3.9) and (3.14) with $T_{\text{iso}} \to \infty$.

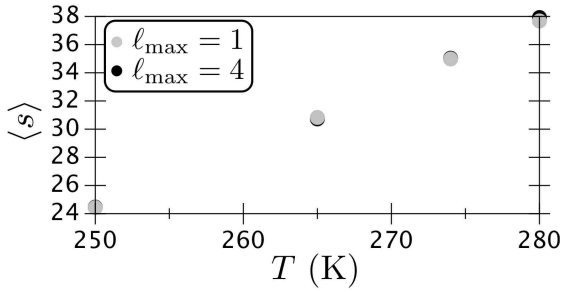

FIGURE 3.3 Average size of islands for simulations with $\ell_{\max} = 1$ in the IA mode and $\ell_{\max} = 4$ in the RA mode. The MNR is not considered.

Therefore, we will apply the MNR for the rest of the document, although it should always be kept in mind that simple relations involving temperatures and fluxes can be used to obtain similar results to those presented here even when the MNR does not apply (see Appendix 3.10).

3.5.2 Simulations with consideration of the MNR

Impact of the aggregation mode

We now focus on the impact of aggregation for simulations that consider the MNR with $\ell_{\max} = 1$. We obtain the typical surfaces shown in Fig. 3.4, where the black color is associated to islands with $s < \langle s \rangle$ (including adatoms), and the gray color is associated to other larger islands. For a given mode, we clearly see that the size of gray islands increases with temperature. While no visual distinction can be seen between the largest black islands and the smallest gray ones in the IA mode, this distinction becomes clearly apparent for the other modes from $T = 265$ K. Indeed, increasing temperature contributes to decreasing the size of the black islands while the gray islands increase in size. This trend is a clear signature of a bimodal island distribution which is enhanced when passing from one aggregation mode to the other (in the following order : IA, RA1, RA2, and RA). In order to quantify this bimodal behavior, Fig. 3.5 and 3.6 show the associated island size distributions and the average island size.

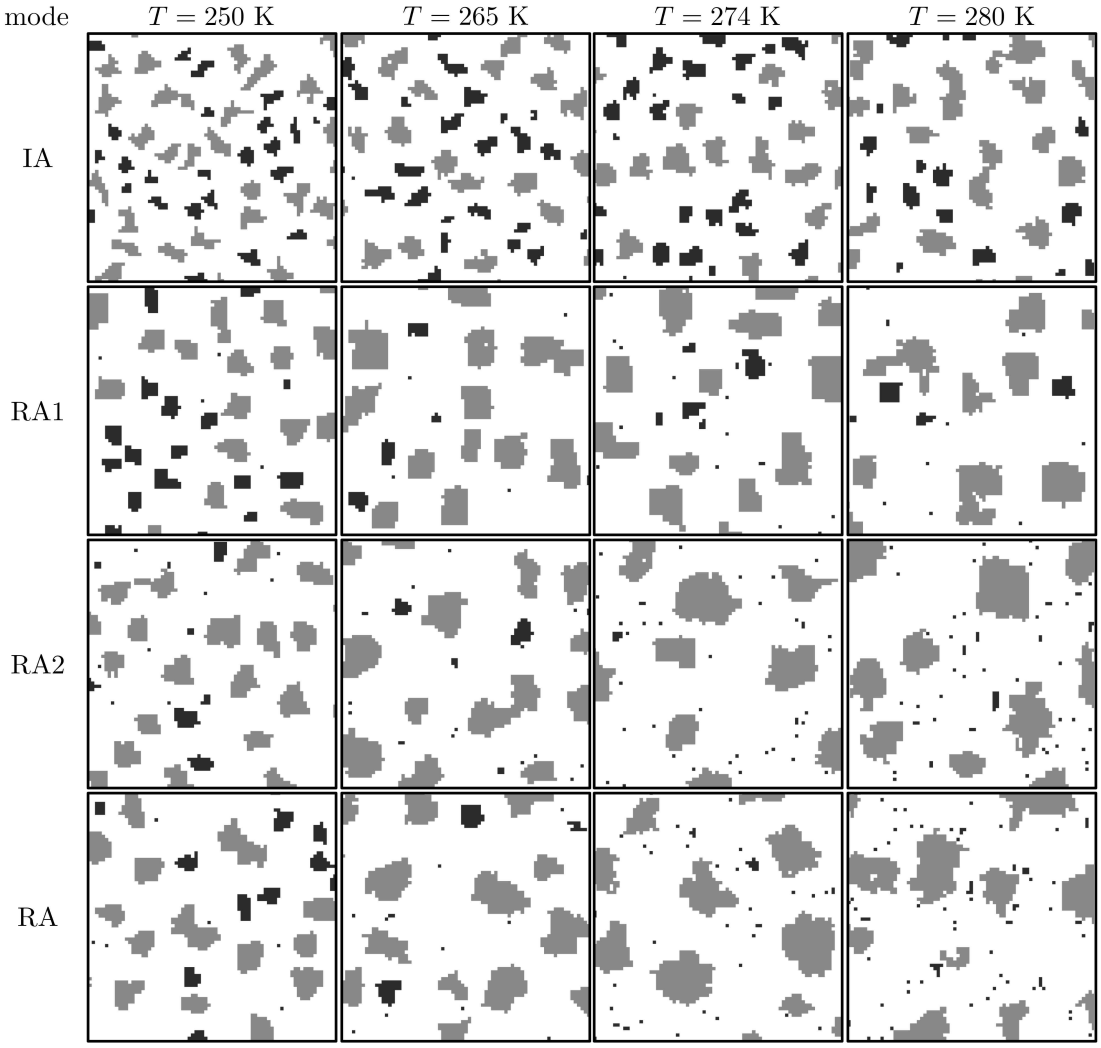

FIGURE 3.4 Typical surface morphologies for various aggregation modes and $\ell_{\max} = 1$. All islands with $s < \langle s \rangle$ are colored in black while others are illustrated in gray. Only a portion of size 75×75 of the original 250×250 simulated grid is illustrated. The MNR is considered.

It is important to note that even if the specific representation of the bimodal distribution of Fig. 3.5 concentrates on the large islands, the distribution is fundamentally centered at $s/\langle s \rangle = 1$ since

$$\frac{\sum_s s n_s \langle s \rangle^2 / \theta}{\sum_s n_s \langle s \rangle^2 / \theta} = \langle s \rangle.$$

The theoretical island size distribution of the IA model of Amar and Family [227] is illustrated by a solid line in Fig. 3.11 to highlight the impact of the aggregation mode on the island

size distribution. While this model can describe relatively well the distributions of all modes at $T = 250$ K and of the IA mode at any other temperature, it completely fails to describe the data points for Figs 3.5(b)-3.5(d) in the RA1, RA2 and RA modes. For an increasing temperature [from (b) to (d)], the size distributions associated with the different aggregation modes broaden, and become progressively separated from each other. This clearly shows that for those aggregation regimes, two growth modes are present, one for small islands and a second one for large islands.

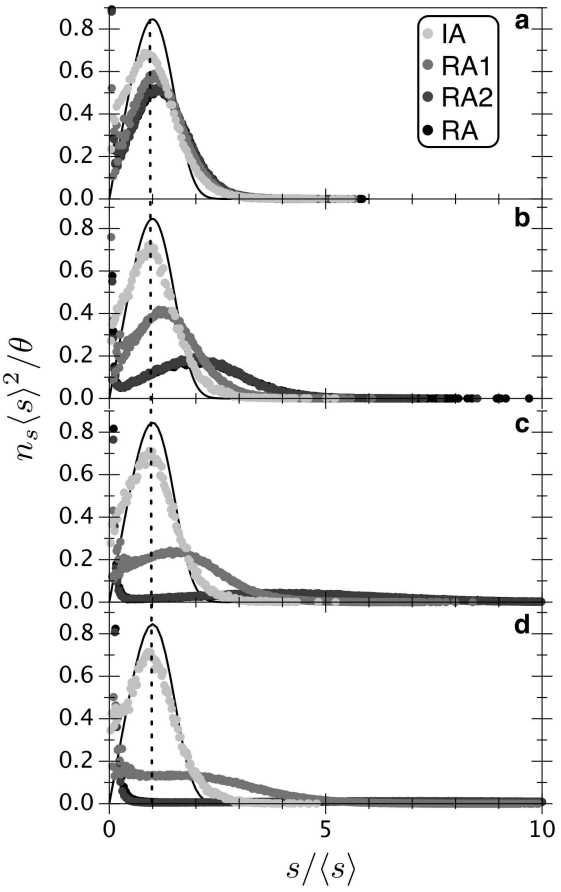

FIGURE 3.5 Island size distributions for the four different aggregation modes (IA, RA1, RA2, and RA) for temperatures of (a) 250, (b) 265, (c) 274, and (d) 280 K. The data sets are averages of up to 2800 simulations. The theoretical curve of Amar and Family [227] for the IA mode is shown as a solid line. A broken vertical line indicates the average value of the distribution ($s/\langle s\rangle = 1$). The MNR is considered.

Fig. 3.6 emphasizes the bimodal island distribution. Indeed, while the average size of islands increases with temperature for the IA mode, it decreases at high temperature for every other mode. This tendency is enhanced when passing from the RA1 to the RA2 and then to the RA mode. On the other hand, the most frequent size of large islands [4] (s_{mod}) increases monotonically with temperature for any mode.

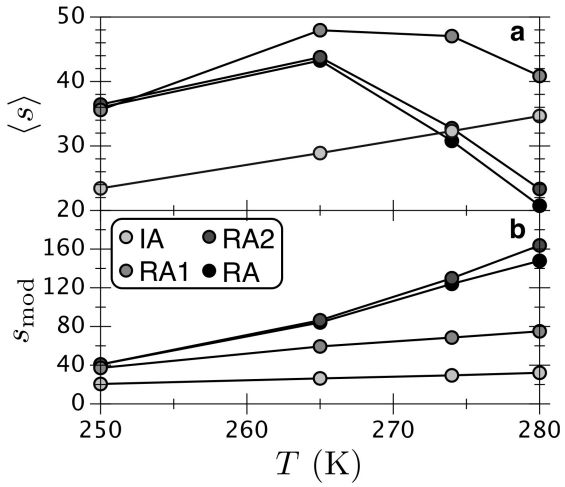

FIGURE 3.6 (a) Average size of islands and (b) most frequent size of large islands for the IA, RA1, RA2, and RA modes. The MNR is considered.

The number, the size and the shape of islands vary with temperature, in a way that differs significantly from one aggregation mode to the other. For instance, the island edges in Fig. 3.4 pass from rough to nearly flat and rough again when going from the IA to the RA1 modes, and then to the RA2 mode.

We computed the effective diffusion coefficient given by Eq. (3.13) and compared it with the theoretical diffusion coefficient ($D_{\ell=1} = a^2\Gamma_{00}e^{-\alpha}$), valid for single adatoms on a flat surface. We show in Fig. 3.7 results for all the aggregation modes (circle symbols). The dotted line is the theoretical diffusion coefficient and the full lines are found by fitting A in the equation $\ln D'_{\ell=1} = \ln(Aa^2\Gamma_{00}) - \alpha$ with the least mean square method. Only two fitted lines are visible on Fig. 3.7 since all data points of RA1, RA2, and RA modes are essentially superimposed. While the Arrhenius behavior of the effective diffusion coefficient in quite clear when we compare the dotted line with data sets, we note some discrepancies between data

4. The most frequent size of large islands (s_{mod}) is found by fitting a second order curve on the mode of largest islands in the island size distribution. It gives an insight of the value of the mode, but is quite approximative since some island size distributions are sparse. This does not mean that the large island mode does not exist. In fact, this mode is large, but still well defined, provided many simulation results are averaged.

sets and fitted lines. Indeed, for the IA mode, the effective diffusion coefficient tends to lie lower than the fitted line as the temperature increases, whereas we observe the opposite behavior for all other modes. For the IA mode, the adatoms that remain near their starting point of diffusion contribute to lower $D'_{\ell=1}$ and this phenomenon gets more important as the temperature increases. For all other modes, the high number of adatoms newly detached from an island that can reattach in few steps compensate the effect observed for the IA mode. As the temperature increases, the number of adatoms increases. This explains why the effective diffusion coefficient lies higher than the fitted lines for the RA1, RA2, and RA modes.

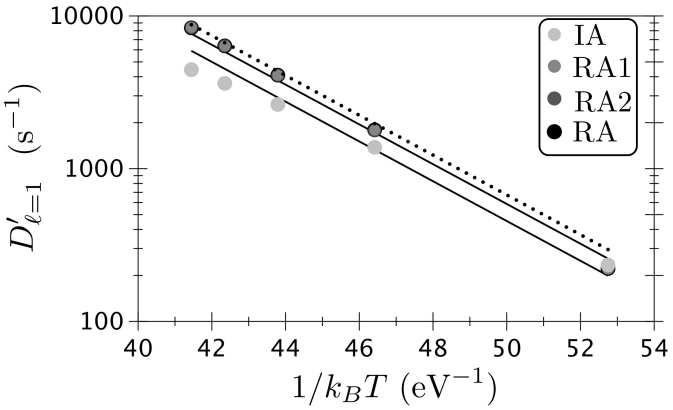

FIGURE 3.7 Effective diffusion coefficient for the different aggregation modes when the MNR is considered. The data associated with RA1, RA2, and RA modes are essentially superimposed. The dotted line corresponds to the theoretical diffusion coefficient ($D_{\ell=1} = a^2\Gamma_{00}e^{-\alpha}$) and the two other full lines are fits of the equation $D'_{\ell=1} = Aa^2\Gamma_{00}e^{-\alpha}$ (see text for more details).

Impact of long jumps

Table 3.1 shows that even when long jumps appear negligible with respect to single hop ($\delta_{\ell\leq\ell_{\max}}$ parameter), the impact on the diffusion coefficient can be significant ($\Upsilon_{\ell\leq\ell_{\max}}$ parameter). Indeed, since a long straightforward jump of extent ℓ travels a distance that can only be achieved by the relatively rare case when ℓ single successive hops all occur in the forward direction, its contribution on the diffusion coefficient is significant. Therefore, $\Upsilon_{\ell\leq\ell_{\max}}$ gives a better indication than $\delta_{\ell\leq\ell_{\max}}$ on the impact of long jumps on surface morphologies.

When the MNR applies and long jumps are possible in the IA mode, the island size distributions are superimposed, and are relatively well described by the theoretical curves of Amar and Family [227]. The average island size (Fig. 3.8) increases with the temperature and the long jump extent limit. At $T = 250$ K, the average island sizes are almost equal for every long jump extent limit. This is consistent with Table 3.1, where we see that, at $T = 250$ K, increasing the long jump extent limit induces only small changes on an already low $\Upsilon_{\ell \leq \ell_{\max}}$. At higher temperatures, the variations on $\Upsilon_{\ell \leq \ell_{\max}}$ for various long jump extent limits are more important. This is responsible for the differences in the average island sizes at a given temperature on Fig. 3.8. We see that for the highest simulated temperature ($T = 280$ K), $\ell_{\max} = 4$ is largely sufficient to describe the surface topography evolution since the contribution of long jumps has an asymptotic behavior with the jump extent limit. This confirms the choice of the cutoff performed in the long jump extent limit in our KMC simulations.

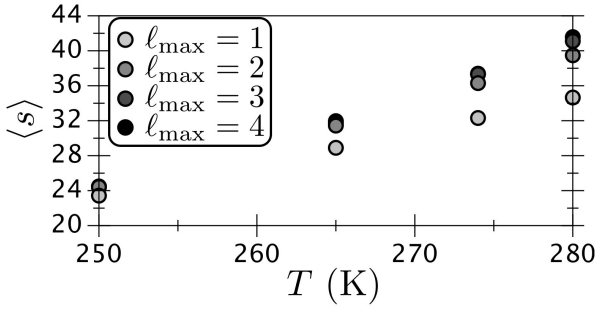

FIGURE 3.8 Average size of islands in the IA mode for long jump extent limits from 1 to 4. The MNR is considered.

While the island size distributions are all superimposed as is the case for simulations that do not apply the MNR, the average size changes significantly when the long jump extent limit increases. This is due to the increase in the diffusion coefficient. We computed the effective diffusion coefficient for various jump extent limits and normalized it by $D'_{\ell=1}$ as given in Fig. 3.7. This normalization allows one to compare directly $D'_{\ell \leq \ell_{\max}}/D'_{\ell=1}$ with $\nu_{\ell \leq \ell_{\max}}$ (full lines) and clearly identifies supra-Arrhenius behaviors for the effective diffusion coefficients as predicted by Eqs. (3.9) and (3.14). This result emphasizes the fact that long jumps become more important with increasing the temperature. This trend is also supported by the values reported in Table 3.1. The factor responsible for the data points lying lower than $\nu_{\ell \leq \ell_{\max}}$ in Fig. 3.7 is reponsible for the equivalent behavior in Fig. 3.9.

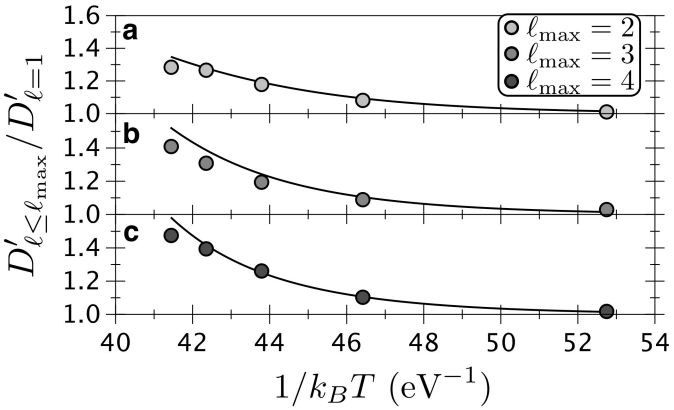

FIGURE 3.9 Relative effective diffusion coefficient with respect to the value found when $\ell_{\max} = 1$ for the IA mode when the MNR is considered. The prime symbol on $D'_{\ell \leq \ell_{\max}}$ is used to distinguish the effective diffusion coefficient from the theoretical one. The fitted lines show $\nu_{\ell \leq \ell_{\max}}$. An effective diffusion coefficient with an Arrhenius behavior would have a constant value of $D'_{\ell \leq \ell_{\max}} / D'_{\ell=1} = 1$.

Combined impact of the reversible aggregation mode and long jumps

From now on, only the RA mode will be simulated since we want to study the impact of aggregation reversibility combined to long jumps. Up to now, results indicate that the global impact of the aggregation reversibility is to create a bimodal island size distribution that spreads out as the temperature increases. Moreover, the diffusion coefficient increases with long jumps and results in a larger average island size. We therefore want to investigate what happens when aggregation reversibility and long jumps are considered in the same KMC simulation.

When we study the impact on the effective diffusion coefficient, we obtain essentially the same results as Fig. 3.9. In fact the agreement of theoretical and simulation curves is even better when long jumps and aggregation reversibility are combined. This is due to the increased number of detached adatoms that only need few diffusion steps to reattach. The contribution of those adatoms counterbalances the adatoms that stay near their starting point of diffusion and gives an effective diffusion coefficient near the prediction of Eqs. (3.9) and (3.14). This clearly indicates that for $\ell_{\max} > 1$, the diffusion coefficient has a supra-Arrhenius behavior.

We now concentrate on the temperature range for which the contribution of long jumps to the diffusion coefficient is the most important. Typical surface morphologies are presented in Fig. 3.10 where the black color is associated to islands with $s < \langle s \rangle$ (including adatoms), and gray is associated to other larger islands. Starting from $T = 250$ K and $\ell_{\max} = 1$, we clearly see that black islands get smaller while gray islands get larger as the temperature or the jump extent limit increase. Again, this is characteristic of a bimodal distribution and the island size distributions of Fig. 3.11 can be used to quantify this behavior. The vertical broken line in Fig. 3.11 identifies the average point for all distributions ($s/\langle s \rangle$) and illustrates how the distributions spread out. We can compare the results obtained in Fig. 3.5 in which $\ell_{\max} = 1$ and the aggregation mode was variable with results presented in Fig. 3.11. Indeed, the broadest distributions in Fig. 3.5 are the narrowest distributions in Fig. 3.11. We draw the reader's attention to the fact that the curves associated to $\ell_{\max} = 1$ in Fig. 3.11 are identical to the RA curves of Fig. 3.5 although the data are presented on a different scale in order to focus on the large island mode. We show in Appendix 3.11 that synergistic effects are observed between the reversible aggregation mode and long jumps.

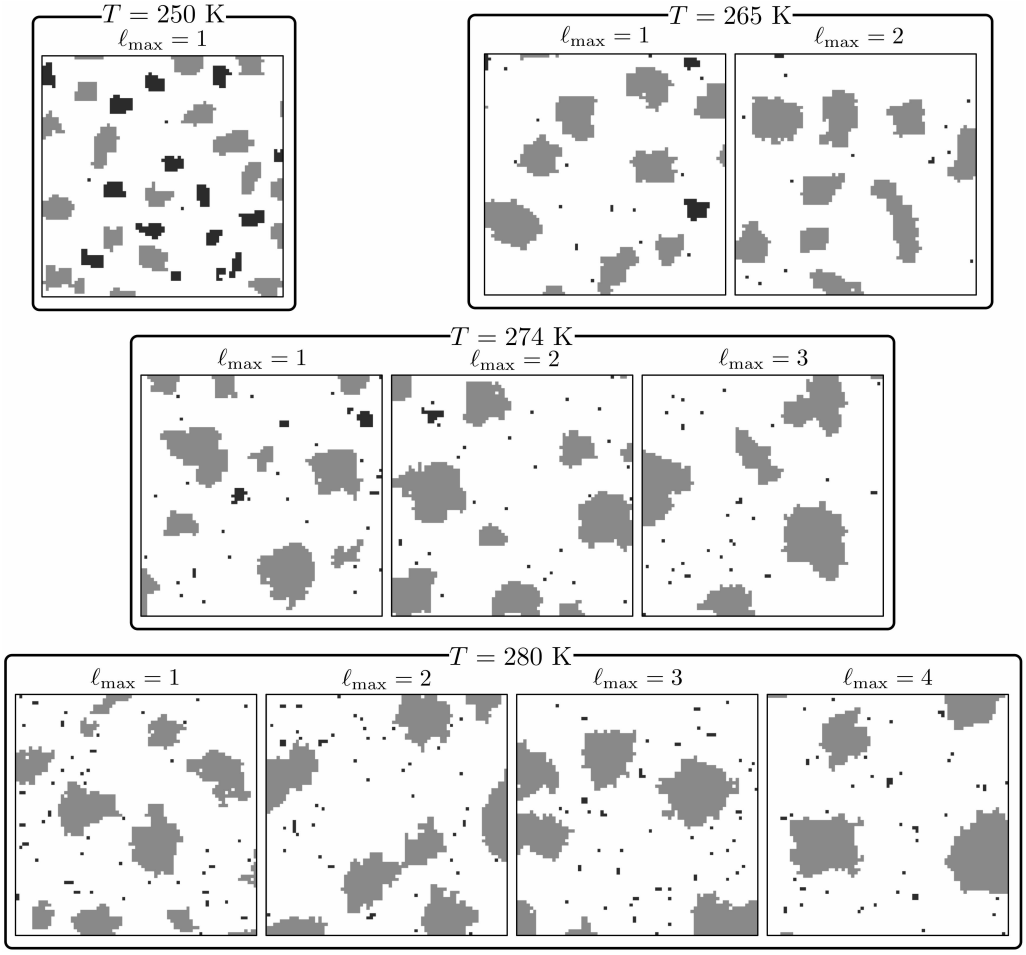

FIGURE 3.10 Typical surface morphologies obtained for several extent limits ($\ell_{\max} = 1, 2, 3, 4$) at T = 250, 265, 274, and 280 K. All islands with $s < \langle s \rangle$ are black while the others are gray. For clarity, only a portion (75 × 75) of the original 250 × 250 simulated grid is shown. The MNR is considered.

Figure 3.12 presents a close up of the island size distribution for $\ell_{\max} \leq 4$ in order to emphasize the growth of small islands (note the relative scale used in Figs. 3.11 and 3.12). As the temperature increases, the small island density increases (see Fig. 3.12). This results in a decrease of the average size of stable islands $\langle s_c \rangle$ (such that $s \geq 2$) [5] (see Fig. 3.13). Indeed, this figure reveals that the average size of stable islands has a nonmonotonically increasing behavior with increasing temperatures. In Fig. 3.13, $\langle s_c \rangle$ is used instead of $\langle s \rangle$ because the latter is so much influenced by the adatom density that values are nearly superimposed for all jump extent limits. We mention briefly that we do not present the s_{mod} values because their precise numerical determination requires one to average a very large number of simulations,

5. $\langle s_c \rangle$ is used instead of $\langle s \rangle$ to illustrate the average size of stable islands. The relationship between the two parameters is $\langle s_c \rangle n_{\mathrm{isl}} + n_{\mathrm{ad}} = \langle s \rangle (n_{\mathrm{ad}} + n_{\mathrm{isl}})$, with n_{ad} and n_{isl} the adatom and stable island densities.

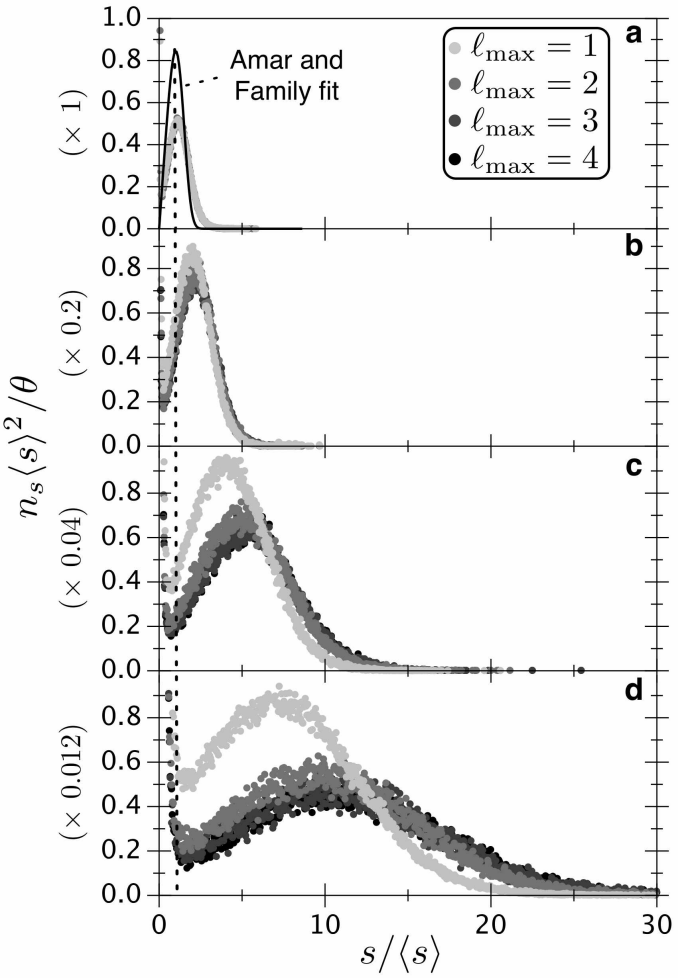

FIGURE 3.11 Island size distribution for $\ell_{\max} \leq 4$ and temperatures of (a) 250 K, (b) 265 K, (c) 274 K, and (d) 280 K. These figures were scaled to emphasize the large island mode. The scaling factor is indicated in parenthesis at the left of each subplot. A broken vertical line indicates the average value of the distribution ($s/\langle s\rangle = 1$). A maximum of 7000 simulations were performed for each temperature and the figures show the average distribution. The theoretical curve of Amar and Family [227] for the IA mode is only shown on figure (a) because it does not apply well to other data sets. The MNR is considered.

and because they reproduce essentially the results of Fig. 3.6(b). That is, the most frequent size of large islands increases with temperature.

We see in Figs. 3.11 and 3.13 that for simulations that combine long jumps and the RA mode, the cutoff performed on the jump extent limit (that is, $\ell_{\max} \leq 4$) is justified because of the observed asymptotic behavior.

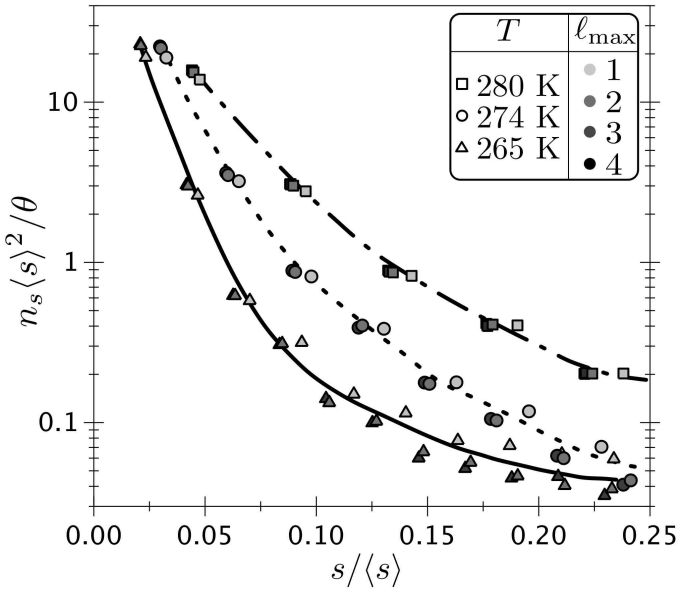

FIGURE 3.12 Close-up on the small island mode (size below $0.25\langle s\rangle$) of the island size distribution for $\ell_{\max} \leq 4$. The fitted curves are only guidelines. The MNR is considered.

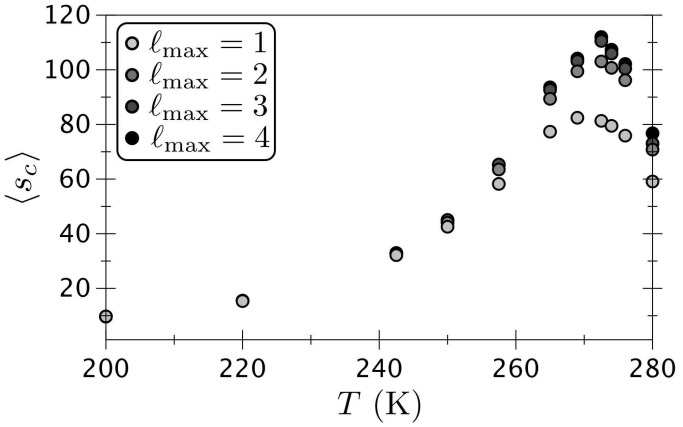

FIGURE 3.13 Average stable island size evolution with temperature for $\ell_{\max} \leq 4$. Only islands with $s \geq 2$ are considered. The MNR is considered.

Since the jump extent limit can have a major impact on the island size distribution, we have tried to compensate such an effect by modifying the temperature. Hence, we have fixed the effective diffusion coefficient to its maximal value when $\ell_{\max} = 1$, that is $D' = 8300\ a^2/\text{s}$. To obtain this constant diffusion coefficient, temperatures of 280.0 K, 274.5 K, 273.1 K, and 272.8 K were used for jump extent limits going from 1 to 4, respectively. The resulting evolution of the average island size, and adatom and islands densities are presented in Fig. 3.14, and the associated surface morphologies are shown in Fig. 3.15. First, Fig. 3.14 shows

significant density shifts within the different jump extent limits considered, an asymptotical convergence being observed for large $\ell_{\max}$ values. We see that the data points for $\ell_{\max} = 4$ essentially reproduce the results obtained with $\ell_{\max} = 3$. For a fixed value of the equivalent diffusion coefficient, the following features are observed as the jump extent limit decreases.

(1) The coalescence is retarded because the attachment and detachment kinetics favors the formation of new small islands from coalesced islands, and this compensates at least partially the coalescence [Fig. 3.14(a)].

(2) The adatom density increases more rapidly and stays higher, which indicates the importance of the attachment and detachment kinetics as the temperature increases [Fig. 3.14(a)].

(3) The island densities (for $s \geq 2$) increase more rapidly and remain higher, which is due to the important adatom density that can form small islands [Fig. 3.14(a)].

(4) The average size of stable islands, $\langle s_c \rangle$, is lower because of the higher island density [Fig. 3.14(b)].

(5) Each branch of the bimodal distribution becomes narrower (Fig. 3.15) ; that is, small islands become larger and large islands become smaller.

These results are due to the fact that the diffusion coefficient itself is insufficient to explain the surface morphologies observed. Indeed, the temperature is really important because a small change of temperature can induce a major change in the relative rate of the different events, in particular, detachment events here.

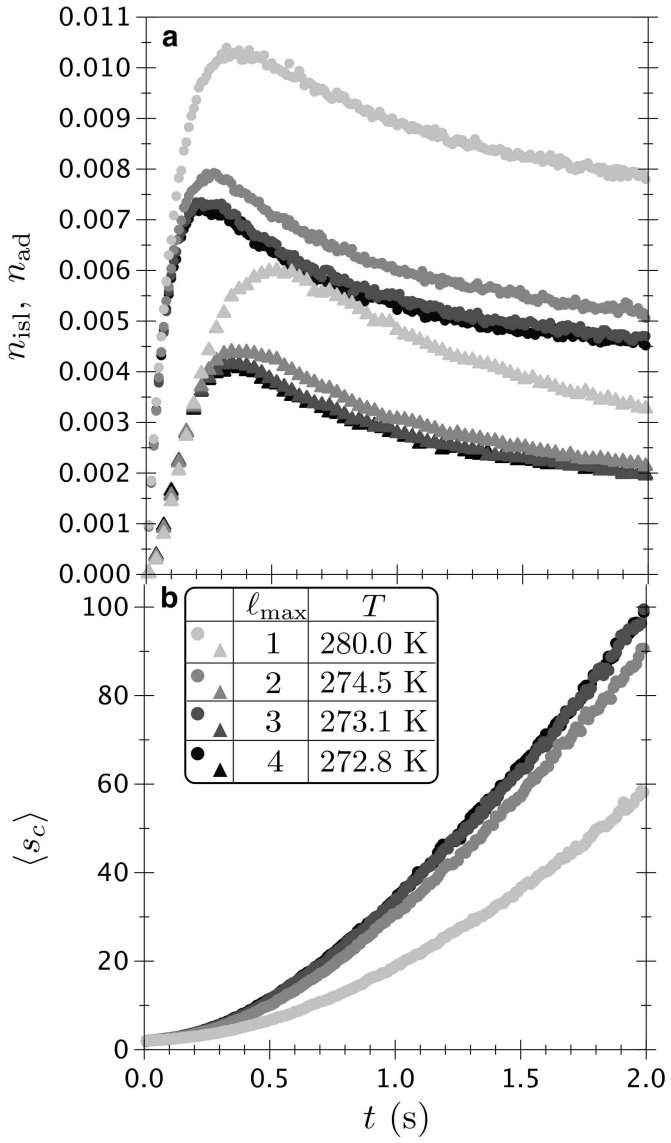

FIGURE 3.14 Evolution (as a function of t, the simulation time) of adatom density [circles in figure (a)], island density [triangles in figure (a)], and average size of stable islands with $s \geq 2$ [(b)] for a fixed value of the effective diffusion coefficient ($D' = 8300\ a^2/s$, the highest value obtained when $\ell_{\rm max} = 1$). The data points are averaged over 30 simulations for each set. The MNR is considered.

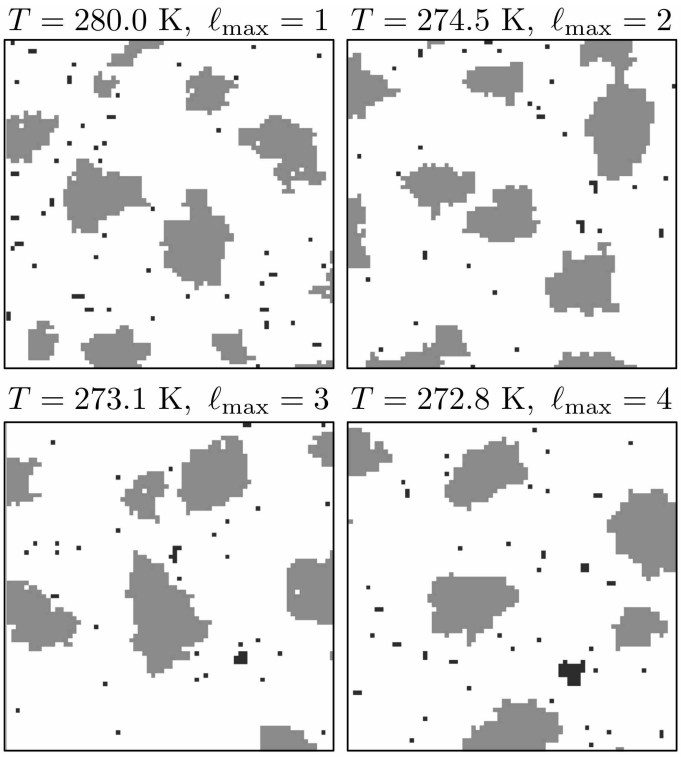

FIGURE 3.15 Typical surface morphologies for a constant effective diffusion coefficient $D' = 8300\ a^2/\text{s}$. All islands with $s < \langle s \rangle$ are colored in black while others are illustrated in gray. Only a portion of size 75×75 of the original 250×250 simulated grid is illustrated. The MNR is considered.

3.6 Discussion

In this section, we concentrate on three main consequences of considering a contribution from long jumps or the reversible aggregation mode, whether the MNR applies or not : (i) a supra-Arrhenius diffusion coefficient, (ii) a bimodal island size distribution, and (iii) the corresponding island morphologies.

3.6.1 Supra-Arrhenius diffusion coefficient

We observed in Fig. 3.9 that the supra-Arrhenius trend predicted for the diffusion coefficient of single adatoms diffusing on a flat surface can also describe rather well the submonolayer growth regime.

To verify this, we used the effective diffusion coefficient as described by Eq. (3.13). While this parameter depends on many factors such as the compactness and average size of islands, the time the simulation time step takes to stabilize from the beginning of the simulation, the total number of diffusion events, and the average number of steps an adatom takes to attach to an island or to nucleate, it still provides a reliable way to compare the diffusion coefficient in simulations with similar temperatures and adatom densities. Thus, even though the effective diffusion coefficient in Fig. 3.7 does not exactly have an Arrhenius behavior, the value of $D'_{\ell\leq\ell_{\max}}/D'_{\ell=1}$ is almost identical to the theoretical $\nu_{\ell\leq\ell_{\max}}$ values in Fig. 3.9.

According to our model, a supra-Arrhenius diffusion coefficient behavior should be observed every time long jumps are present, at least in the submonolayer regime. This effect is even stronger when the MNR is taken into account. As indicated previously, the Arrhenius form of the rate of activation of the diffusion process is derived from an harmonic approximation from the TST. Thus other phenomena such as multiatomic concerted motions or anharmonic effects may also modify the Arrhenius behavior, especially at high temperature [228]. Thermal expansion [222] and finite-barrier corrections [229] have also been shown to affect the rate of activation of diffusion events and thus the Arrhenius behavior of the diffusion coefficient. Finally, memory effects, related either to an insufficient time of relaxation of the surface during the diffusion of particles or to the influence of other particles on the surface might also result in deviation from the Arrhenius behavior [152].

Nevertheless, few experimental evidences clearly show such supra-Arrhenius behavior. This could simply be related to the fact that experimental uncertainties are large enough for an Arrhenius relation to correctly describe the data points even though the best fit would be a supra-Arrhenius behavior. This is supported by the theoretical results of Boisvert and Lewis [200] that predict a supra-Arrhenius behavior as well. Such a behavior in the evolution of the diffusion coefficient with temperature leads to a faster increase in the size of large islands than when an Arrhenius behavior is present. The layer-by-layer transition should then appear at a lower temperature.

At its peak ($T = 280$ K), the supra-Arrhenius behavior we predict is 61 % higher than what a model that forbids long jump would give since $D_{\ell<\infty}/D_{\ell=1} = \nu_{\ell<\infty} = 1.61$. To achieve a 61 % uncertainty on $D_{\ell=1}$, E_ℓ or Γ_{00} should have uncertainties of 19 % or 61 %, respectively. Even though those uncertainties are relatively small compared to some experimental uncertainties, the theoretical supra-Arrhenius behavior remains. We also believe that understanding the impact of long jumps on the diffusion coefficient is important enough to discard multiatomic concerted events, anharmonic effects, thermal expansion, finite-barrier corrections and memory effects that could affect the Arrhenius behavior.

3.6.2 Bimodal island size distribution

In the IA mode or when detachment events are not frequent (as we saw in Fig. 3.2 with the conditions we used when the MNR does not apply), the island size distribution is clearly unimodal as predicted by the theoretical model of Amar and Family [227]. However, as soon as the detachment events become important, the island size distribution becomes bimodal. Still, at a temperature of 250 K, the distinction between the size of islands above and below the average size is difficult at any aggregation mode (as we saw in Fig. 3.4) because one of the island size distribution mode is almost centered on $s = \langle s \rangle$ (see Fig. 3.5). The distribution spreads out as atoms surrounded by a greater number of NNs are allowed to detach and the temperature increases. When atoms are allowed to detach, they can leave low coordination sites to attach to higher ones. This explains why the most frequent size of large islands in Fig. 3.6(b) increases when going from the IA to the RA2 modes. For the RA mode, we obtain a s_{mod} lower than that for the RA2 mode. However, we do not know if this result is due to the imprecision in the technique used to find the most frequent size of large islands. The average island size is a more precise value and has a somewhat different behavior. Indeed, as soon as atoms can detach from islands, $\langle s \rangle$ is no longer monotonically increasing with temperature as shown in Fig. 3.6(a). Moreover, as atoms can detach from higher coordination sites, the average island size decreases more rapidly with increasing temperatures.

To understand the behavior of $s_{\rm mod}$ and $\langle s \rangle$, we show, in Fig. 3.16(a)–3.16(c), the relative number of detachment events ($N_{n_i \to 0}$, where the subscript indicates that events such that the initial and final number of in-plane NNs are n_i and 0 are performed) with respect to the total number of events throughout a simulation ($N_{\rm tot}$). In the RA mode, n_i can range from 1 to 3 for detachment events. For the RA1 (RA2) mode, n_i can only take the value 1 (can range from 1 to 2), and for the IA mode, no detachment events are possible. In Fig. 3.16(d), we show the number of diffusion events of all aggregation modes with respect to the number of diffusion events of the IA mode.

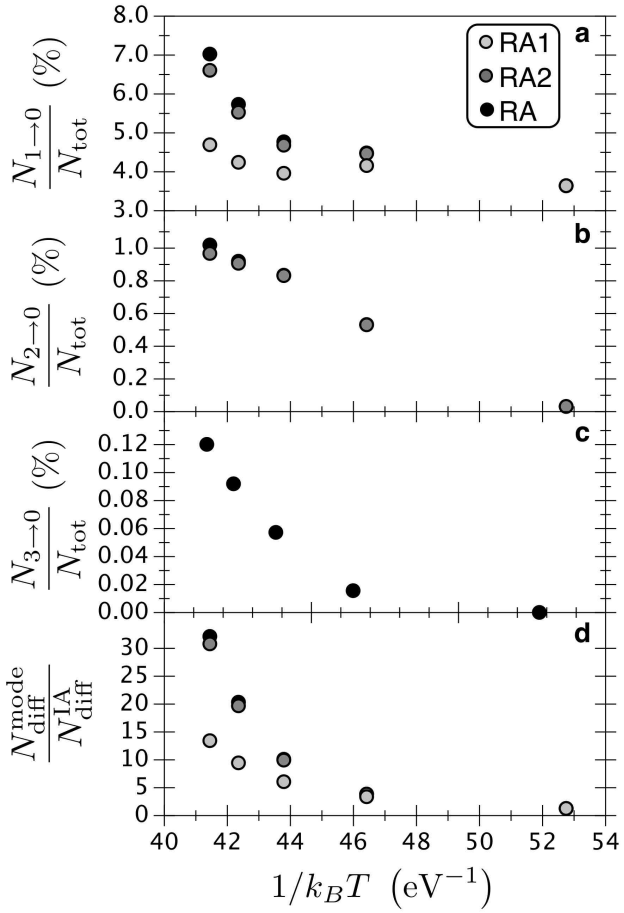

FIGURE 3.16 [(a) to (c)] Weight of detachment events ($N_{n_i \to n_f}$) with respect to the total number of events ($N_{\rm tot}$) throughout the whole simulation for RA1, RA2, and RA modes. (d) Ratio between the number of free diffusion events ($n_i = n_f = n_\uparrow = n_\downarrow = 0$) of RA1, RA2, and RA modes, and the IA mode.

We see that even $N_{1\to0}/N_{\text{tot}}$ increases when going from the IA to the RA mode. Indeed, adatoms surrounded by more than one in-plane NN that detach from an island potentially leave more atoms surrounded by only one in-plane NN in the island edge, which explains the increase in $N_{1\to0}/N_{\text{tot}}$. Increasing $\sum_{n_i} N_{n_i\to0}/N_{\text{tot}}$ is responsible for an increase of the adatom density, and therefore the island density. The global impact is to lower the average island size.

Moreover, as a greater number of atoms detach, the number of diffusion events can increase significantly. For instance, the number of diffusion events at $T = 280$ K is more than 30 (12) times more important in the RA and RA2 modes (RA1 mode) than it is in the IA mode [see Fig. 3.16(d)]. This enhanced number of random walk steps allows adatoms to find more stable sites and explains the increased value of s_{mod} as adatoms can detach from higher coordination sites.

Similarly, when long jumps are allowed, the diffusion coefficient increases and the size of large islands is expected to increase. This results in a broader island size distribution (see Fig. 3.11), where the broadest distribution in each of Figs. 3.5(a)–3.5(d) subfigures is exactly the same as the narrowest in Figs. 3.11(a)–3.11(d) subfigures. As the temperature increases, the detachment of adatoms from islands increases and the small island mode becomes more important (see Fig. 3.12). In this sense, the small island mode emerges from the large island one. Thus, the island size distributions spread and become strongly bimodal [see Fig. 3.11(b)–3.11(d) scaled to emphasize the large island mode]. We show in Appendix 3.11 that synergistic effects are found between the RA mode and long jumps. Above 250 K, the most important mode, illustrated in Fig. 3.12, is centered on small islands even though small islands form and fragment frequently enough to be considered metastable. Moreover, while the mode associated with larger islands is the smallest, most of the atoms are in large islands. Nevertheless, some temperatures should exist at which this small islands mode would be the less representative of the distribution, and where coarsening would be very important.

We now need to compare our finding of a bimodal island size distribution with the distributions reported in the literature. Bimodal distributions have already been claimed in the presence of (i) cluster diffusion [230], (ii) adatom exchange with a surface atom [231], and (iii) thermodynamic equilibrium in a strained system [232]. The (i) bimodal distribution obtained by Kuipers and Palmer [230] is due to the increase in the island mobility with respect to adatom mobility. This higher mobility lowers the number of islands, and small islands (including adatoms) are less likely to find a larger one to attach to. The bimodal distribution

(ii) observed by Zangwill and Kaxiras [231] arises from the increase in stable nuclei after an exchange process between an adatom and a substrate atom. Finally, the distribution (iii) was obtained by Meixner *et al.* [232] from a KMC simulation of self-organized growth in strained systems. In their simulations, the system was allowed to reach a thermodynamic equilibrium after deposition where kinetic processes are dominating. During initial kinetic steps, the island size increases with temperature because a high temperature favors the diffusion and the adatoms reach existing islands much more frequently than they nucleate into new islands. Then, when the system evolves to reach a thermodynamic equilibrium, entropy favors the island sizes that decrease with the temperature. An additional study, considering reversible aggregation [201], resulted in a bimodal distribution. Although the authors did not mention explicitly a bimodal island size distribution, they admitted that the data associated to small islands did not collapse on the island size distribution scaling curve. Their distribution is much narrower than those shown in Fig. 3.11. The set of activation energies and the low temperature (compared to those activation energies) used in their study is sufficient to explain this difference. In every way, the bimodal distributions we obtained are much more pronounced than the distributions described above.

We want to emphasize that while we do not explicitly allow to reach a thermodynamic equilibrium in our simulations, an analysis of a given process event rate at high temperature reveals that the probability of performing an event associated to a process with $(n_i, n_f, \ell, n_\uparrow, n_\downarrow)$ is practically the same as performing one of a process with $(n_f, n_i, \ell, n_\uparrow, n_\downarrow)$ during the whole simulation. That is, the surface arranges rapidly in such a way that the number of possible events for a given process multiplied by its rate is approximately equal to the number events of the reverse process times the rate of this process. Thus, at high temperature (around 250 K and above) our system reaches a quasiequilibrium state during growth. However, unlike the results of Meixner *et al.* [232], our island size distribution spreads out with increasing temperature. This fundamental difference is due to the causes of the bimodal island size distribution. Indeed, the KMC results of Meixner *et al.* are due to a competition between cohesion and strained energy while our results are due to a competition between attachment and detachment of adatoms. This quasiequilibrium state leads to a coarsening process that is almost inexistent. On average, adatoms attach to large islands at the same rate they detach and the same is true for small islands.

3.6.3 Island morphology

The attachment and detachment kinetics have a strong impact on the morphologies of islands in the bimodal distribution. Indeed, the edge roughness varies a lot from one aggregation mode to the other (see Fig. 3.4). In the RA1 mode, when only atoms surrounded by one in-plane NN can detach, the island edges are almost flat, even at 280 K. Thus, the edge diffusion and the detachment of low coordination number atoms both contribute to decrease the roughness of islands. In the IA mode, as soon as an adatom reaches an island, it sticks to it and only edge diffusion can contribute to flatten the island edges. In the RA2 mode, the edge diffusion contributes to lower the island edge roughness, but the detachment of atoms surrounded by two in-plane NNs counterbalance this behavior. The island edge roughness is even more important in the RA mode since more atoms can detach from islands. Hence, the RA1 mode leads naturally to the flattest island edges. Conversely, the IA at low temperature and the RA at high temperature lead to the roughest island edges.

Similarly, the island edge roughness increases with temperature since the rate of detachment events increases (see Figs. 3.4 and 3.10). This process is, however, stabilized by the large number of attachment sites and the attachment and detachment equilibrium that occurs. When the detachment from small islands is important, the attachment cannot compensate and the islands are generally broken apart to form small metastable islands. This is a direct consequence of the bond counting model for which the detachment of an atom becomes more difficult when the number of in-plane NNs is large. The atoms that are the most likely to detach from islands are those with only one in-plane NN. Indeed, we observe that when detachment is possible, the islands containing atoms attached by only one edge are less stable than others. This can be confirmed by oscillations in the island size distributions of small islands which are not monotonically decreasing.

We showed in Figs. 3.14 and 3.15 that the diffusion coefficient alone is insufficient to predict the surface and island morphologies. This is due to the fact that the events associated with each process are performed with a different relative probability at different temperatures, independently of the diffusion coefficient. Indeed, the diffusion coefficient is a function of the process rates but not the reverse. As the long jump extent limit increases, the diffusion coefficient increases but the detachment frequency remains essentially constant. Hence, as $\ell_{\max}$ increases, islands become larger while maintaining a similar edge roughness. In brief, the island size depends on temperature and $\ell_{\max}$, while the island roughness is mostly a function of the temperature. As revealed in Fig. 3.13 for stable islands, the observed bimodal distribution is responsible for a nonmonotonic increase of the average island size. This evolution presents a

maximum near the point where the increasing diffusion coefficient is still able to compensate for the detachment of adatoms from island edges.

3.7 Summary and concluding remarks

We have considered the impact of long jumps and reversible aggregation on a simple cubic (100) surface growth when process rates are subject to compensation effects. We compared our theoretical results for a single adatom diffusing on a flat surface with KMC results for more complex surfaces involving many adatoms and islands in the submonolayer regime. We found that there is a good agreement between our theoretical and KMC results for the supra-Arrhenius behavior of the diffusion coefficient. Our KMC simulations also show a clear bimodal island size distribution at high temperatures or long jump extent limits. In this bimodal distribution, the most important mode is the small island's one, while most of the atoms are in large islands. This is due to the competition between the increasing diffusion coefficient that favors large islands and the raising rate of detachment of atoms from islands, which favors small islands. At the same time, adatom attachment and detachment processes are responsible, as the temperature increases, for the large island's edge roughness and the metastability of small islands.

We have restricted our studies to the effect of long jumps and detachment processes on island sizes and morphologies evolutions. However, other diffusion events with a high activation energy could have an important impact on island evolution, especially when the MNR applies. For instance, cluster and vacancy diffusion should be considered. Indeed, studying the surface Cu(100) with *ab initio* static relaxation methods and semiempirical molecular-dynamics simulations, Boisvert and Lewis have found that some compensation effects were observed for adatoms, dimers and vacancy self-diffusion, and that the same MNR parameters (Γ_{00} and T_{iso}) could describe the compensation observed for all those processes [26]. In the same way, compensation effects have been observed in many more cases of cluster diffusion [6, 7]. Moreover, many surfaces for which Boisvert and Lewis have shown clear compensation effects [192] also present cluster diffusion barriers of the same order of magnitude as adatom diffusion energies [5] that could benefit from additional compensation effects related to the number of atoms involved in the concerted motion [212, 213].

While our results were obtained for an explicit application of the MNR, we emphasize the fact that a supra-Arrhenius diffusion coefficient behavior and a bimodal distribution with the island morphologies presented earlier are to be seen for every surface with significant long jump rates and attachment and detachment kinetics, whether compensation effects are observed or not.

3.8 Acknowledgements

This work was funded by Le Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT) of Québec and the Ministère du développement économique, de l'innovation et de l'exportation (MDEIE) of Québec. Computational facilities have been kindly provided by the Réseau québécois de calcul haute performance (RQCHP). We are thankful to P. Kratzer for the initial version of the KMC code and to A. Yelon for valuable discussion on the Meyer-Neldel rule.

3.9 Appendix A : diffusion coefficient for long jumps

To compute the statistical distance that an adatom can travel with respect to time, we start by assuming that the time step between each of its diffusion event is constant on a flat isotropic surface with zero flux. We can thus write the diffusion coefficient with respect to the number of diffusion events. After N diffusion steps, a single adatom located at the grid point (i, j) with respect to the starting point of diffusion $(0, 0)$ will statistically be at a squared distance

$$\begin{aligned} d^2_{\ell\leq\ell_{\max}}(i,j) &= 4a^2 \sum_{\ell=1}^{\ell_{\max}} p_\ell \sum_{m=0}^{\ell-1} \binom{\ell}{m} \left(i^2 + j^2 + m^2 + [\ell - m]^2\right) \\ &= a^2\left(i^2 + j^2\right) + \nu_{\ell\leq\ell_{\max}}, \end{aligned}$$

with

$$\nu_{\ell\leq\ell_{\max}} = \frac{a^2 e^{\alpha}\left(1 - e^{-\alpha}\right)\left(1 - 2e^{-\alpha}\right)}{2\left(1 - e^{-\alpha\ell_{\max}}\left[2^{\ell_{\max}+1}\left\{1 - e^{-\alpha}\right\} - \left\{1 - 2e^{-\alpha}\right\}\right]\right)} \times \sum_{\ell=1}^{\ell_{\max}} \frac{2^\ell\left(\ell^2 + \ell\right) - 2\ell^2}{e^{\alpha\ell}}. \quad (3.14)$$

We note $n_N = n_N(i,j)$ the probability of an adatom to be located at a grid point (i,j) after N diffusion events. Naturally, if we sum over all sites, $\sum_{i,j} n_N(i,j) = 1$. Therefore, the average squared distance of diffusion after N time steps is

$$\begin{aligned}
\langle R^2(N)\rangle &= \frac{\sum_{i,j} n_N a^2\left(i^2+j^2\right)}{\sum_{i,j} n_N} = \sum_{i,j} n_N a^2\left(i^2+j^2\right) \\
&= \sum_{i,j} n_{N-1} d^2_{\ell\leq\ell_{\max}}(i,j) = \sum_{i,j} n_{N-1}\left(a^2\left[i^2+j^2\right] + \nu_{\ell\leq\ell_{\max}}\right) \\
&= \sum_{i,j} n_{N-1} a^2\left(i^2+j^2\right) + \nu_{\ell\leq\ell_{\max}} \\
&= \sum_{i,j} n_{N-2} a^2\left(i^2+j^2\right) + 2\nu_{\ell\leq\ell_{\max}} \\
&= \sum_{i,j} n_0 a^2\left(i^2+j^2\right) + N\nu_{\ell\leq\ell_{\max}}. \qquad (3.15)
\end{aligned}$$

The previous sums are made over all i and j grid points of the surface. However, because many sites are out of range after a finite number of steps, many $n_N(i,j)$ are equal to zero. Since we began this demonstration by assuming that a single adatom was located at the grid point $(0,0)$, $\sum_{i,j} n_0(i,j)\, a^2\,(i^2+j^2) = 0$. Consequently, we find, by recurrence,

$$\langle R^2(N)\rangle = N\nu_{\ell\leq\ell_{\max}}.$$

Thus, $\langle R^2(N)\rangle/N$ is constant if the temperature and the jump extent limit $\ell_{\max}$ are fixed. We give below some results for Eq. (3.14).

$$\nu_{\ell=1} = a^2, \qquad (3.16)$$

$$\nu_{\ell\leq 2} = a^2\left(\frac{1+8e^{-\alpha}}{1+3e^{-\alpha}}\right), \qquad (3.17)$$

$$\nu_{\ell\leq 3} = a^2\left(\frac{1+8e^{-\alpha}+39e^{-2\alpha}}{1+3e^{-\alpha}+7e^{-2\alpha}}\right), \qquad (3.18)$$

$$\nu_{\ell\leq 4} = a^2\left(\frac{1+8e^{-\alpha}+39e^{-2\alpha}+144e^{-3\alpha}}{1+3e^{-\alpha}+7e^{-2\alpha}+15e^{-3\alpha}}\right), \qquad (3.19)$$

$$\nu_{\ell<\infty} = a^2\left(\frac{1-e^{-\alpha}-6e^{-3\alpha}+8e^{-4\alpha}}{\left[1-e^{-\alpha}\right]^2\left[1-2e^{-\alpha}\right]^2}\right), \quad \text{valid only if } \alpha > \ln(2). \qquad (3.20)$$

We briefly mention that if we take the limit $\alpha \to -\infty$ in the equations above, except Eq. (3.20) which does not allow this condition, we obtain $\nu_{\ell=\ell_{\max}}$, that is, when only jumps of the maximum extent are allowed.

From the Einstein equation, we can find the diffusion coefficient, remembering that the jump extent is not strictly equivalent to the jump length,

$$D_{\ell\leq\ell_{\max}} = \lim_{t\to\infty} \frac{\langle R(t)^2\rangle}{vt} = \lim_{N\to\infty} \frac{N\nu_{\ell\leq\ell_{\max}}}{vN\tau} = \frac{\nu_{\ell\leq\ell_{\max}}}{v\tau}, \tag{3.21}$$

where τ is the uniform time between each diffusion step. In our KMC simulations, diffusion events are modeled as Poisson processes. Therefore, the diffusion time step is not constant. Substituting the average time step $\langle\Delta t\rangle$ to τ in Eq. (3.21) we can have an approximation of the diffusion coefficient for which the precision will increase with the number N of steps considered.

As established in Eq. (3.11), we can find the diffusion time step, noting that $\mathbf{R}(t) = \sum_i \Gamma_i$ since there is no flux. That is, $\langle\Delta t\rangle = 1/\sum_i \Gamma_i$ and

$$\sum_i \Gamma_i = 4\sum_{\ell=1}^{\ell_{\max}}\sum_{j=0}^{\ell-1}\binom{\ell}{j}\Gamma_\ell = \frac{4\Gamma_{00}e^{-\alpha}\left(1-\delta_{\ell\leq\ell_{\max}}\right)}{\left(1-2e^{-\alpha}\right)\left(1-e^{-\alpha}\right)}.$$

This gives

$$\langle\Delta t\rangle = \frac{\left(1-2e^{-\alpha}\right)\left(1-e^{-\alpha}\right)}{4\Gamma_{00}e^{-\alpha}\left(1-\delta_{\ell\leq\ell_{\max}}\right)}. \tag{3.22}$$

If we focus on the number of neighbors considered by one diffusion event v, we note that while only four neighbors are accessible by a single hopping event on a cubic simple (100) surface, this number increases when long jumps are considered. Indeed, the nearest neighbor concept must be redefined since more than four sites are accessible. We must then consider all accessible neighbors, and weight their contribution with respect to the standard four nearest neighbors. Thus, we can write

$$v_{\ell\leq\ell_{\max}} = 4\sum_{\ell=1}^{\ell_{\max}}\frac{p_\ell}{p_1}\sum_{j=0}^{\ell-1}\binom{\ell}{j} = \frac{1}{\Gamma_{00}e^{-\alpha}\langle\Delta t\rangle}. \tag{3.23}$$

Substituting the values of $\langle\Delta t\rangle$ and $v_{\ell\leq\ell_{\max}}$ in Eq. (3.21), the diffusion coefficient becomes

$$D_{\ell\leq\ell_{\max}} = \Gamma_{00}e^{-\alpha}\nu_{\ell\leq\ell_{\max}}.$$

We can write the diffusion coefficient for a jump extent limit with respect to the diffusion coefficient for single hopping events

$$D_{\ell\leq\ell_{\max}} = D_{\ell=1}\nu_{\ell\leq\ell_{\max}},$$

where $\nu_{\ell\leq\ell_{\max}}$ can be found from Eq. (3.14). When there is no limit to the extent of a jump, the diffusion coefficient becomes [6]

$$D_{\ell<\infty} = D_{\ell=1}\left(\frac{1-e^{-\alpha}-6e^{-3\alpha}+8e^{-4\alpha}}{\left[1-e^{-\alpha}\right]^2\left[1-2e^{-\alpha}\right]^2}\right).$$

3.10 Appendix B : equivalence between simulations with different initial parameters

In order to compare different simulations with the ones we performed and because the parameters used in Eqs. (3.1) and (3.2) are not well documented, we establish in this section conditions to obtain equivalent simulations. We begin by writing the rates of processes in two ways.

$$\begin{aligned}\Gamma_i &= \Gamma_{00}e^{E_i/k_BT_{\rm iso}}e^{-E_i/k_BT} \quad \text{and}\\ \Gamma'_i &= \Gamma'_{00}e^{E'_i/k_BT'_{\rm iso}}e^{-E'_i/k_BT'},\end{aligned}$$

where the prime symbol is used to distinguish the two different simulations and we fixed $\varepsilon = \varepsilon' = 1$ for two main reasons. (i) The assumption $\varepsilon = 1$ is the most frequent in the literature, and (ii) equivalence conditions between simulations are by far more restrictive when $\varepsilon \neq 1$.

We demonstrate below that there exist conditions of temperatures and fluxes such that the nature and the order of the performed events would be exactly the same in both simulations if the same set of random numbers were used. If this is the case, the surface evolves identically in both cases even though the simulation time might be different, and we classify the simulations as "equivalent".

6. If the path multiplicity is not considered, the diffusion coefficient is $D_{\ell<\infty} = D_{\ell=1}\left[\left(1+e^{-\alpha}\right)/\left(1-e^{-\alpha}\right)\right]^2$, which should be compared to the theoretical result of Boisvert and Lewis [200] in one dimension in which we apply explicitly the MNR, that is $D_{\ell<\infty} = D_{\ell=1}\left[\left(1+e^{-\alpha}\right)/\left(1-e^{-\alpha}\right)\right]$.

For simulations to be equivalent, the relative rates must be the same in both cases. Thus, $\Gamma_i/\Gamma_j = \Gamma'_i/\Gamma'_j$ for any i and j. This can only be achieved if $E'_i - E'_j = \omega\,(E_i - E_j)$ and yields a relation between T and T' as follows :

$$1/T - 1/T_{\text{iso}} = \omega\,(1/T' - 1/T'_{\text{iso}})\,. \tag{3.24}$$

We then adjust the simulation time to allow the same number of events during the whole simulation in both cases. This number of events is the total simulation time divided by the average time between events. According to Eq. (3.11), we can write

$$\begin{aligned} t_{\text{tot}}/\langle\Delta t\rangle &= t'_{\text{tot}}/\langle\Delta t'\rangle \\ \frac{\theta\left(FabL_xL_y + \sum_i \Gamma_i\right)}{F} &= \frac{\theta\left(F'abL_xL_y + \sum_i \Gamma'_i\right)}{F'} \end{aligned} \tag{3.25}$$

When we use temperatures according to Eq. (3.24), we can derive the relationship between F and F' from Eq. (3.25) as follows :

$$F/\Gamma_{00} = F'/\Gamma'_{00} e^{\frac{\omega E_i - E'_i}{k_B}\left(\frac{1}{T'_{\text{iso}}} - \frac{1}{T'}\right)}, \quad \text{for any } i. \tag{3.26}$$

We then analyze three precise cases : equivalence (i) between simulations with and without consideration of the MNR, (ii) between simulations with different isokinetic temperatures, and (iii) between simulations with proportional activation energies. We emphasize the fact that our definition of equivalence generally does not allow one to directly compare the results which depend on the time of simulation because this parameter is not the same from one simulation to the other.

3.10.1 Equivalence between simulations with and without consideration of the MNR

When the MNR is not considered, the isokinetic temperature is infinitely high, that is, $T'_{\text{iso}} \to \infty$. If the activation energies are the same for both simulations, we obtain the two equivalence relations from Eqs. (3.24) and (3.26).

$$1/T = 1/T' + 1/T_{\text{iso}} \quad \text{and} \tag{3.27}$$

$$F/\Gamma_{00} = F'/\Gamma'_{00}. \tag{3.28}$$

Thus, simulations for which the MNR applies or not, are equivalent when Eqs. (3.27) and (3.28) are verified. Equation (3.27) indicates that in order to achieve equivalence, T' must rise much more rapidly than T. Therefore, many simulations which are not performed because the temperature is thought to be near some phase transition could become accessible when the MNR applies. In the rare case when the MNR is still valid above T_{iso}, the equivalence fails because T' must be negative.

With simulations that do not consider the MNR and use a prefactor $\Gamma'_{00} = 2.203 \times 10^9$ s^{-1} as in section 3.5.1, we can obtain equivalent surfaces to those shown in section 3.5.2 using the following parameters : $F'a^2 = 2203$ ML/s, $T' = 887$, 1110, 1287 and 1431 K (instead of $Fa^2 = 0.1$ ML/s, $T = 250$, 265, 274, and 280 K).

3.10.2 Equivalence between simulations with different isokinetic temperatures

When the MNR applies in both simulations with the same Γ_{00} value and identical activation energies, Eqs. (3.24) and (3.26) become

$$1/T = 1/T' + 1/T_{\text{iso}} - 1/T'_{\text{iso}} \quad \text{and} \qquad (3.29)$$
$$F = F'.$$

In this particular case, equivalent simulations also share an equivalent simulation time because $\Gamma_i = \Gamma'_i$ for any i. Moreover, for expressions of the form $e^{\sigma/T}$ such as the ones found in the diffusion coefficient equation, the global impact of Eq. (3.29) is only a shift by the constant value $e^{\sigma\left(1/T_{\text{iso}} - 1/T'_{\text{iso}}\right)}$. For instance, if we had used an isokinetic temperature of $T'_{\text{iso}} = 10T_{\text{iso}}$ (with $T_{\text{iso}} = 348.13$ K as given in section 3.4), we would have obtained the same values of α and $\nu_{\ell \leq \ell_{\max}}$ for the temperatures listed in Table 3.2.

Tableau 3.2 Equivalent temperatures for simulations with $T'_{\text{iso}} = 10T_{\text{iso}}$.

T (K)	T' (K)
250	707
265	841
274	939
280	1014

3.10.3 Equivalence between simulations with proportional activation energies

When the MNR applies in both simulations with the same Γ_{00} value, the same isokinetic temperature and activation energies that respect a direct proportional relation ($E'_i = \omega E_i$ for all i), Eqs. (3.24) and (3.26) become

$$1/T = \omega/T' + (1-\omega)/T_{\text{iso}} \quad \text{and}$$
$$F = F'.$$

Again, in this case, equivalent simulations also share an equivalent simulation time because $\Gamma_i = \Gamma'_i$ for any i. As an example, for activation energies 1.5 times those used in this study [section 3.4 and Eq. (3.3)], equivalent temperatures that give the same α and $\nu_{\ell \leq \ell_{\max}}$ values are listed in Table 3.3.

TABLEAU 3.3 Equivalent temperatures for simulations with $E'_i = 1.5E_i$ for any i of the bond counting model given by Eq. (3.3) and parameters of section 3.4.

T (K)	T' (K)
250	276
265	288
274	295
280	300

3.11 Appendix C : synergistic effects between reversible aggregation and long jumps

Let us study a particular case to show that synergistic effects are found between reversible aggregation and long jumps. At $T = 280$ K in the RA mode when the MNR applies, we have shown that we obtain a bimodal island size distribution (see Fig. 3.11). The small island mode is mainly affected by the RA mode since little variation is found when the jump extent limit varies. Thus, we can eliminate an important part of the effect of the RA mode by making a linear regression on the large island mode. We can perform this task by retracting the small island mode and replacing it by a linear projection of island density towards small densities as shown in Fig. 3.17.

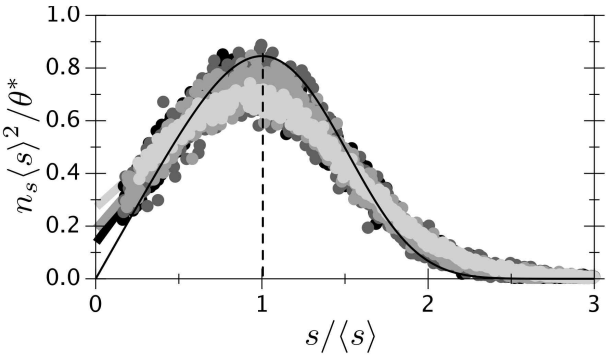

FIGURE 3.17 Corrected island size distributions in the RA mode at $T = 280$ K when the MNR applies. The correction was made by replacing the small island density by a linearly projected density from the left part of the distribution (thick lines in the figure). The theoretical curve of Amar and Family [227] for the IA mode is shown by a full light line. A broken vertical line indicates the average value of the distribution ($s/\langle s\rangle = 1$).

This procedure, while approximative, can give some insight on the large island size distribution. In Fig. 3.17, $\langle s\rangle$ is the average size of large islands found with the corrected distribution. Since some atoms were eliminated through this correction, the coverage θ has been modified accordingly (we note θ^* this effective coverage). When $\ell_{\max}$ passes from 1 to 4, θ^* takes the following values (in ML) : 0.187, 0.188, 0.188, and 0.188. We readily see that most of the adatoms are found in the large island mode since $\theta = 0.2$ ML.

We see, in Fig. 3.17, that the island size distributions for $\ell_{\max}$ ranging from 1 to 4 are mostly superimposed and are coherent with the model of Amar and Family [227]. If linearly additive effects between the reversible aggregation and long jumps are to be observed, we expect the corrected average size of those new distributions ($\langle s^*\rangle = \langle s\rangle\theta/\theta^*$) to be mainly affected by the jump extent limit. That is, we expect $\langle s^*\rangle$ to evolve as $\langle s\rangle$ evolves in the IA mode (see Fig. 3.8). Figure 3.18 compares those two evolutions (a normalization is made with respect to the corrected average island size for $\ell_{\max} = 1$).

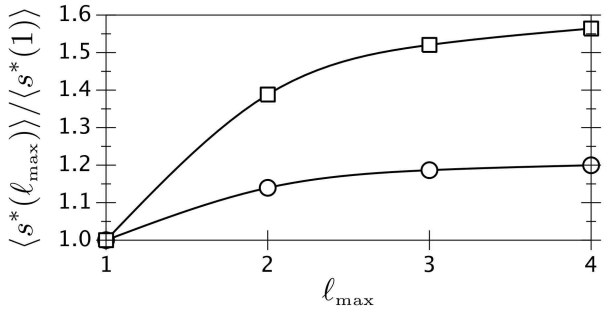

FIGURE 3.18 Evolution of the average size of large islands normalized with respect to the value obtained for $\ell_{\max} = 1$. The circles are associated to the IA mode (in which case $\langle s \rangle = \langle s^* \rangle$ since there is only one mode in the island size distribution) while the squares are related to the RA mode results where we corrected the density of small islands to discard an important effect du mostly to reversible aggregation. The solid lines are guidelines to the eye. The MNR is considered.

We clearly see that increasing the jump extent limit from 1 to 4 implies an increase of 20 % of the average island size in the IA mode, while this increase is more than 56 % in the RA mode. Therefore, some synergistic effects happen between the reversible aggregation and long jumps. We can explain this by the fact that the larger diffusion coefficient due to long jumps allows detached atoms to reach large islands and increase their size. Because of the strong RA mode, other adatoms detach frequently enough from island edge to compensate this attachment. Note that we observe the same trend if we compare the evolution of the large island modes instead of the large island corrected average sizes.

3.12 Analyse des ressources informatiques

L'obtention des statistiques présentées dans ce chapitre a requis l'utilisation soutenue de superordinateurs pendant plusieurs semaines. En effet, au-delà de 5×10^4 simulations de surfaces de $6{,}25 \times 10^4$ sites sur lesquelles se trouvaient un maximum de $1{,}25 \times 10^4$ atomes ont été faites. Alors que les simulations à basse température impliquaient peu d'événements de diffusion (de l'ordre de 10^6 par simulation), les simulations à haute température — en particulier celles pour lesquelles la loi de MN s'appliquait, le régime était fortement réversible (mode RA) et les sauts de longue portée avec $\ell_{\max} = 4$ étaient possibles — présentaient un nombre d'événements de diffusion de l'ordre de 4×10^7.

Pour donner un ordre de grandeur du temps de simulation pour la méthode KMC, il est possible de faire l'analyse simple suivante. On suppose d'abord que le temps de simulation n'est affecté que par les traitement des événements de diffusion, c'est-à-dire que l'initialisation et la fin de la simulation prennent un temps négligeable, de même que l'arrivée de nouveaux atomes sur la surface. Cette approximation est justifiée lorsque le nombre d'événements est grand et que D/F est grand (en unités normalisées). Dans un tel cas, le temps de simulation (t_{sim}) croît avec le nombre d'événements (N_{events}), le nombre de sites à mettre à jour suivant un événement de diffusion (N_{updates}), soit

$$t_{\text{sim}} = N_{\text{events}} N_{\text{updates}} \tau_{\text{CPU}}$$

où τ_{CPU} est le facteur de proportionalité qui dépend du processeur utilisé. Les simulations de ce chapitre ont été faites à l'aide d'un processeur cadencé à 2 GHz et donnent une valeur de τ_{CPU} de l'ordre de 10^{-5} s.

Ceci permet d'estimer le temps requis pour faire une simulation de taille mésoscopique. Par exemple, pour arriver à simuler la croissance de 20 ML sur une surface dont les dimensions sont de l'ordre de 1×1 μm^2, il faut simuler le dépôt et la diffusion d'un total de 2×10^8 atomes, ce qui implique environ 10^{11} événements de diffusion lorsque $\ell_{\text{max}} = 4$, que le régime d'agrégation est fortement réversible (RA) et que la loi de Meyer-Neldel s'applique. Dans un tel cas, $N_{\text{updates}} \sim 10^2$, ce qui fait que $t_{\text{sim}} \sim 3$ ans et signifie alors que de telles simulations sont à toute fin pratique inaccessibles, du moins pour l'instant.

Le chapitre suivant présente une stratégie simple permettant d'accélérer considérablement les simulations KMC lorsque le nombre d'atomes loin de la bordure des îlots est grand, tel qu'observé dans les simulations les plus lourdes du chapitre courant alors que près de 80 % des événements de diffusion étaient des événements de diffusion simple.

CHAPITRE 4

MÉTHODE LAUKMC

Tel que vu dans le chapitre précédent, les simulations KMC peuvent être très lourdes, en particulier lorsque le nombre d'atomes non attachés à un îlot est grand et que la diffusion simple des atomes est l'événement ayant le plus grand taux d'activation

$$\Gamma = \Gamma_0 e^{-\Delta E/k_B T}.$$

Les méthodes MSKMC [44] et FPKMC [45–50] présentées dans le chapitre 2, de même que d'autres basées sur une équation continue de la diffusion d'atomes alors que la bordure des îlots est discrète [36–39] permettent d'accélérer les simulations KMC lorsque la diffusion simple a le taux d'activation le plus grand.

Une grande limite des simulations utilisant une densité d'atomes est qu'elles n'arrivent pas à bien modéliser la germination [42, 43]. Pour leur part, les simulations MSKMC ne permettent pas de reproduire les probabilités de visite des sites lors d'une diffusion à longue portée. Seules la méthode FPKMC permet d'accélérer les simulations KMC sans faire d'approximation. Cependant, l'implantation de cette dernière méthode demande de modifier significativement la structure des simulations KMC [47]. Il n'existe donc pas à ce jour de méthode permettant d'accélérer les simulations KMC, qui comporte très peu d'approximation et ne demandant pas une modification significative de la structure des simulations KMC. Ce chapitre présente une telle méthode dans laquelle la seule approximation concerne l'ordre dans lequel les atomes diffusent et ne requérant que des modifications mineures à la méthode KMC standard. La variante de la méthode KMC résultante est nommée LAUKMC pour *low adatom update* KMC.

Cette variante repose sur le fait que la mise à jour de la liste d'événements possibles sur la surface peut être réduite pour des atomes assez loin d'autres atomes pour que leur interaction soit négligeable. La partition des atomes simulés en deux catégories et l'établissement de communication entre ces catégories permet alors d'accélérer les simulations.

4.1 Partition des atomes

Tel que présenté dans le chapitre 3, le taux total de tous les événements possibles à un moment donné sur la surface s'écrit

$$\mathbf{R} = \Gamma_{\text{dep}} + \sum_i \Gamma_i, \tag{4.1}$$

où la contribution du flux ($\Gamma_{\text{dep}} = FabL_xL_y$) a été séparée de la contribution de tous les événements de diffusion (second terme de l'équation (4.1)). Cette équation est une variante de l'équation (3.12). Comme l'ajout d'un terme de désorption se ferait simplement sans modifier les développements qui suivent, un tel terme sera négligé sans perte de généralité.

Généralement, les simulations KMC considèrent que l'interaction des atomes a une portée finie de ϱ, c'est-à-dire que tous les voisins à une *distance de diffusion*[1] ($\mathcal{D}$) d'au plus ϱ doivent être considérés autant pour le site de départ que le site d'arrivée pour déterminer le taux d'activation d'un événement.[2] Pour simplifier la situation, seuls des sauts de portée $\ell = 1$ seront considérés dans ce chapitre, bien que l'incorporation de saut de plus longue portée est relativement simple. La portée de l'interaction fait en sorte que suivant un événement de diffusion tel qu'illustré sur la figure 4.1, les événements de tous les sites à l'intérieur du périmètre défini par les sites en gris (nommé *domaine d'interaction*) doivent être mis à jour. Il est simple de démontrer que le nombre de sites à mettre à jour est de $2(\varrho+2)^2$.

Sur la base de la portée d'interaction ϱ, il est possible de partitionner les atomes en deux groupes : i) ceux qui sont à une distance de diffusion d'au plus $\varrho + 1$ ($\mathcal{D} \leq \varrho + 1$) d'un autre atome (groupe d'atomes dits *liés*) et ii) les autres atomes ($\mathcal{D} > \varrho + 1$) qui seront dits *libres*. Si la diffusion simple est isotrope, les atomes libres ont des probabilités égales de diffuser dans toutes les directions. La gestion des événements possibles pour ces atomes en est alors simplifiée tel que présenté plus loin. De surcroît, le critère de partition fait en sorte que ces atomes peuvent faire au moins un événement de diffusion simple avant d'entrer en interaction avec un autre atome. Par conséquent, à moins que suivant une diffusion simple un atome libre ne se retrouve à l'intérieur du domaine d'interaction d'un autre atome ($\mathcal{D} \leq \varrho + 1$), cet

1. Tout comme dans le chapitre 3, le modèle SOS est utilisé et les atomes font des sauts entre plus proches voisins. Au lieu de considérer la plus petite distance de séparation entre deux sites, on considérera plutôt la distance de diffusion, c'est-à-dire la longueur du plus petit parcours de diffusion suivant lequel un atome pourrait passer du site de départ au site d'arrivée.

2. Dans le cas où seule l'interaction avec les plus proches voisins du site de départ est considérée et que le nombre de plus proches voisins du site d'arrivée est sans importante, les développements de ce chapitre s'appliquent avec $\varrho = 0$.

atome libre restera libre et aura encore la même probabilité de diffuser dans chaque direction par un événement de diffusion simple.

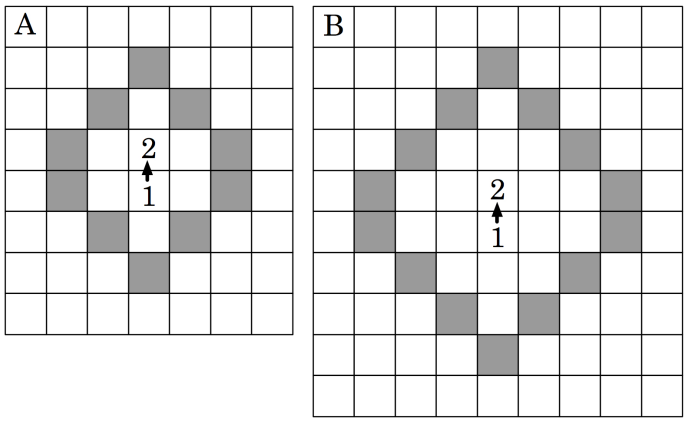

FIGURE 4.1 Illustration des mises à jour nécessaires suite à la diffusion d'un atome du site 1 au site 2 lorsque (A) $\varrho = 1$ et (B) $\varrho = 2$. La liste des événements de tous les sites à l'intérieur du périmètre défini par les sites gris doit être mise à jour.

La section suivante montre comment cette partition permet d'accélérer significativement les simulations KMC.

4.2 Mise à jour de la liste d'événements pour les atomes libres

La figure 4.1 a été reprise et modifiée dans la figure 4.2 où l'accent est désormais mis sur les événements de diffusion possibles qui doivent être mis à jour après la diffusion du site 1 au site 2, chacun de ces événements de diffusion étant représenté par une flèche. Le nombre N_{updates} de ces événements qui doivent être mis à jour est une fonction de ϱ :

$$N_{\text{updates}} = 8\varrho^2 + 24\varrho + 14.$$

Il convient de remarquer que N_{updates} est un nombre limite. En effet, s'il n'y a pas d'atomes dans l'un des sites du domaine d'interaction, aucun événement ne doit être mis à jour pour ce site. Si aucune partition des atomes n'est appliquée lors de la simulation, il est toutefois impossible de savoir lesquels des N_{updates} ne doivent pas être faits et il est alors nécessaire de passer à travers chaque site pour faire les vérifications qui s'imposent.

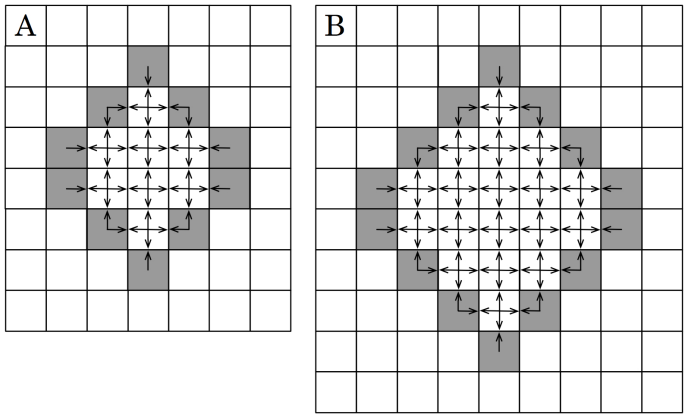

FIGURE 4.2 Illustration à l'aide de flèches des événements de diffusion qu'il faut mettre à jour lorsque $\varrho = 1$ (A) et $\varrho = 2$ (B). La diffusion qui engendre ces mises à jour se fait sur les deux sites centraux.

Alternativement, si la partition proposée ci-haut est appliquée, les atomes libres permettent de simplifier la routine de mise à jour par une réduction significative de N_{updates}. En effet, puisque les atomes libres n'ont, par définition, aucun atome dans leur domaine d'interaction avant la diffusion du site 1 au site 2, il suffit de vérifier seulement $2\varrho + 3$ sites pour lesquels un nombre de mises à jours $n_{\text{updates}} = 4\varrho + 3$ est nécessaire tel qu'illustré sur la figure 4.3. Les simulations KMC pourront être accélérées puisque $n_{\text{updates}} < N_{\text{updates}}$.

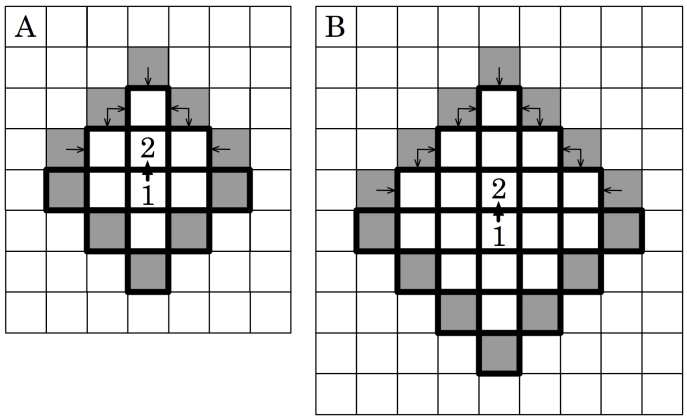

FIGURE 4.3 Pour un atome libre, seuls les événements illustrés par des flèches doivent être mis à jour puisque les sites avec un contour gras sont déjà exempts d'atomes.

4.3 Détails techniques

Typiquement, les simulations KMC efficaces gardent en mémoire la liste de tous les événements possibles à un moment donné sur la surface pour éviter de reconstruire cette liste à chaque pas de temps. Comme les atomes libres ont une probabilité égale de diffuser dans chaque direction, il n'est pas nécessaire de conserver ces événements dans la liste d'événements. Il est plus pratique d'élaborer une liste séparée qui donne les coordonnées de chaque atome libre sur la surface. Considérant cette partition, l'équation (4.1) peut s'écrire

$$\mathbf{R}(t) = \Gamma_{\text{dep}} + 4n_{\text{libre}}\Gamma_{\text{d}} + \sum_{i \,\in\, G_{\text{liés}}} \Gamma_i,$$

où n_{libre} est le nombre d'atomes libres, Γ_{d} est le taux d'activation de la diffusion simple et $G_{\text{liés}}$ est l'ensemble de tous les événements possibles pour les atomes liés. Suivant l'équation (2.2), la probabilité que l'un des atomes libres diffuse est $p_{\text{libre}} = 4n_{\text{libre}}\Gamma_{\text{d}}/\mathbf{R}$.

Lorsqu'un événement de diffusion d'un atome libre est sélectionné (premier nombre aléatoire), l'atome qui fera cet événement est choisi aléatoirement à même la liste des atomes libres (second nombre aléatoire). La direction de diffusion est finalement choisie (troisième nombre aléatoire) et la diffusion est effectuée.

Suivant cette diffusion, une vérification est faite pour les $2\varrho + 3$ sites qui peuvent contenir un atome. Si tel est le cas, l'atome libre devient un atome lié qui est traité en utilisant la méthode KMC originale. Sinon, l'atome reste libre et demeure alors dans la liste des atomes libres.

Il est aussi possible qu'un atome lié devienne libre après un événement de diffusion, auquel cas il est transféré dans la liste des atomes libres. Finalement, lorsqu'un atome est déposé, le domaine d'interaction de cet atome est vérifié pour déterminer dans quelle partition ce nouvel atome doit être classé.

Cette variante de la méthode KMC est nommée *low adatom update KMC* ou LAUKMC car elle réduit le nombre de mises à jour requises pour les atomes libres, accélérant par le fait même les simulations. La méthode LAUKMC sera d'autant plus rapide que le nombre d'atomes libres est grand par rapport au nombre d'atomes liés. Toutefois, il faut aussi que le nombre d'atomes libres soit assez faible pour que ceux-ci restent libres le plus lontemps possible. En effet, la communication entre les partitions (libre et liée) ralentit les simulations

LAUKMC. Un tel ralentissement est donc à prévoir lorsque la densité d'îlots est grande ou lorsque les îlots n'ont pas une forme compacte, ce qui est généralement le cas lorsque D/F (en unités normalisées) est petit.

4.4 Rattachement immédiat

Pour accélérer davantage les simulations LAUKMC, il est possible d'établir une procédure de rattachement de certains atomes immédiatement après un événement de détachement de la bordure d'un îlot. En effet, dans l'optique où l'attachement a un grand taux d'activation par rapport au détachement, il y a beaucoup plus de chances que l'atome nouvellement détaché se rattache ou s'éloigne davantage de la bordure avant qu'un autre événement de détachement se produise à proximité. Lorsque le rattachement immédiat est permis, ceci permet d'éviter deux événements (détachement suivi de rattachement) dont les effets s'annulent mutuellement et par conséquent d'éviter les mises à jour qui y sont associées. Ceci permet donc d'accélérer davantage les simulations LAUKMC.

Cette procédure est appliquée de la façon suivante. Dès qu'un événement de détachement se produit, l'atome concerné subit immédiatement un autre événement de diffusion (rattachement ou autre), suivant sa probabilité d'activation. Dans le cas où l'événement choisi est le rattachement, la mise à jour de la liste des événements n'est pas appliquée, alors que le temps de simulation est avancé de deux pas de temps. Dans le cas où l'atome ne se rattache pas, une mise à jour de tous les événements dans le domaine d'interaction de l'atome est effectuée.

Puisqu'une corrélation est forcée entre les événements de diffusion chaque fois qu'un événement de détachement se produit, les événements de dépôt sont alors sous-estimés et une correction s'impose. Pour ce faire, plutôt que de garder les événements de dépôt complètement stochastiques, ceux-ci deviennent déterministes : un nouvel atome est déposé sur la surface chaque fois que la partie entière de FL_xL_yt augmente d'une unité. Cette approche simple a été choisie car elle donne des résultats tout à fait similaires à des approches stochastiques plus complexes qui nécessitent nettement plus de temps pour effectuer les simulations.

En fait, une correction devrait être appliquée pour tous les événements de diffusion pour compenser la surestimation des taux d'activation du détachement et de l'attachement due à la corrélation forcée. Cette correction devrait être appliquée chaque fois qu'un événement de

détachement se produit. Toutefois, puisque de tels événements sont parmi les plus rares sur la surface, la correction n'est pertinente que pour les événements qui ont un taux d'activation plus faible, comme les événements de dépôt.

4.5 Résultats

Pour analyser l'efficacité de la méthode LAUKMC, la portée d'interaction a été fixée à $\varrho = 1$ et le modèle d'énergie d'interaction basé sur le nombre de liens entre atomes voisins suivant est appliqué :

$$\Delta E = E_{\text{diff}} + n_i E_0 + n_\Delta E_\Delta + n_\updownarrow E_{\text{ES}},$$

où $n_\Delta = n_i - n_f$ si $n_i \geq n_f$; $n_\Delta = 0$ autrement. De plus, $n_\updownarrow$ vaut 1 si l'atome monte une marche atomique ou descend une marche d'une hauteur quelconque ; $n_\updownarrow = 0$ autrement.

Lorsque la MNR ne s'applique pas et que les paramètres utilisés sont les suivants, E_{diff} =1,6 eV, E_0 =0,3 eV, $E_\updownarrow$ =0,4 eV, E_Δ =0,05 eV, T = 1500 K, les simulations de la croissance épitaxiale sur quatre terrasses (0 0 1) carrées de 200×200 en unités normalisées séparées de marches perpendiculaires à la direction [1 0 0] (ou [0 1 0]) donnent les résultats présentés sur la figure 4.4.

Puisque la méthode LAUKMC ne modifie pas le formalisme de la méthode KMC, mais optimise plutôt la mise à jour de la liste des événements, il est normal que les surfaces obtenues pour les deux méthodes soient très similaires tel qu'observé sur les figures 4.4(B)-4.4(C). Ainsi, ces figures montrent toutes les deux une organisation similaire des terrasses, des saillies et des vallées en bordure des marches, et quelques îlots.

L'intérêt réside alors dans la diminution du temps de calcul par un ordinateur. On introduit alors le paramètre $\varphi = t_{\text{calcul}}/t^*_{\text{calcul}}$, où t_{calcul} (t^*_{calcul}) est le temps requis pour simuler la croissance d'une surface donnée à l'aide de la méthode KMC (LAUKMC). Ainsi, plus φ est grand, plus la méthode LAUKMC est rapide par rapport à la méthode KMC. Pour les résultats de simulations des figures 4.4(B)-4.4(C), on obtient une valeur de $\varphi = 4{,}1$ lorsque la procédure de rattachement n'est pas appliquée, alors qu'on obtient $\varphi = 5{,}9$ lorsqu'elle est appliquée. Ceci indique par conséquent que la méthode LAUKMC peut être significativement plus rapide que la méthode KMC et que la procédure de rattachement peut contribuer davantage à l'accélérer.

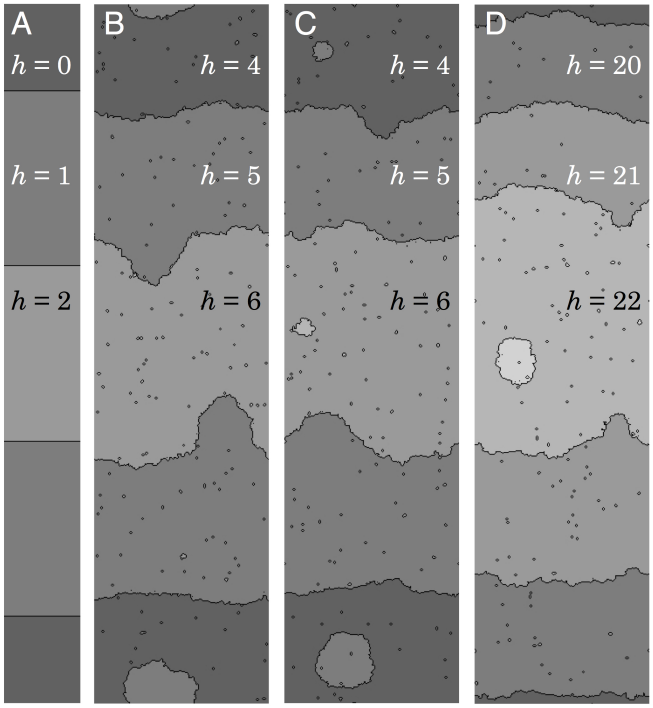

FIGURE 4.4 (A) Surface initiale (montrée partiellement) comportant quatre terrasses de 200 sites × 200 sites et surfaces obtenues lorsque $\theta = 4$ ML avec les méthodes (B) KMC et (C) LAUKMC avec procédure de rattachement. En (D), la méthode LAUKMC est utilisée et $\theta = 20$ ML.

Ceci signifie aussi que dans le temps requis pour obtenir le résultat de la figure 4.4(B) à l'aide de la méthode KMC, il est possible d'obtenir le résultat de la figure 4.4 D où cinq fois plus d'atomes ont été déposés sur la surface. En fait, la simulation de la figure 4.4(D) n'a pris que 83% du temps requis pour obtenir le résultat de la figure 4.4(B).

Puisque l'optimisation principale est reliée aux atomes libres et aux situations où les événements de détachement sont fréquents, il serait normal d'obtenir des valeurs de φ beaucoup plus faibles lorsque ces conditions ne s'appliquent pas. Une telle situation est à prévoir si la croissance sur une surface singulière est faite avec les mêmes paramètres de simulation que précédemment outre les modifications suivante : E_Δ =0,15 eV et $T = 1100$ K. On observe alors une croissance 3DLBL, ce qui fait que des monticules apparaissent sur la surface et réduisent d'autant la distance sur laquelle les atomes peuvent diffuser avant de rencontrer la bordure d'un îlot. Dans un tel cas, les surfaces obtenues par simulations KMC et LAUKMC sont très similaires. On obtient $\varphi = 1{,}2$ que la procédure de rattachement soit appliquée ou non car le taux d'activation des événements de détachement est très petit par rapport à celui de la diffusion simple. Ces résultats sont résumés dans le tableau 4.1 dans

lequel les deux dernières colonnes permettent de distinguer si la procédure de rattachment a été appliquée ou non dans les simulations LAUKMC.

TABLEAU 4.1 Valeurs de φ obtenues pour quelques simulations LAUKMC

	Paramètres de simulation				φ	
	F	T	Γ_d	$\Gamma_\mathrm{det}/\Gamma_\mathrm{d}$	proc. de rattachement	
	ML/s	K	10^4 s^{-1}	%	NON	OUI
régime SF (fig. 4.4)	1	1500	419	6,7	4,1	5,9
régimes SF et germination 2D	1	1450	273	2,7	5,1	5,7
régime 3DLBL	1	1100	4,64	0,87	1,2	1,2

Le tableau 4.1 montre aussi une situation de transition entre les régimes de croissance SF et germination 2D. Les mêmes paramètres de croissance que pour la fig. 4.4 sont utilisés, outre $E_\Delta = 0{,}15$ eV et $T = 1450$ K. Dans un tel cas, beaucoup d'atomes libres sont observés sur la surface, ce qui explique la valeur de $\varphi = 5{,}1$ supérieure à 1 lorsque la procédure de rattachement n'est pas appliquée. Comme $\Gamma_\mathrm{det}/\Gamma_\mathrm{d} = 2{,}7$ % et que cette valeur est plus petite que la valeur de 6,7 % obtenue pour la simulation en régime SF, il est normal que la procédure de rattachement ne cause pas une grande augmentation de φ (qui passe alors de 5,1 à 5,7).

4.6 Discussion

Les résultats de la section 4.5 montrent que la méthode LAUKMC ne permet pas la même accélération pour tous les paramètres de simulations. Typiquement, les simulations KMC sont plus longues lorsque la température est plus élevée puisque les taux d'activation augmentent. Par conséquent, les simulations à haute température sont généralement les plus limitantes du point de vue des ressources informatiques. Dans de tels cas, une accélération est très souhaitable, et la méthode LAUKMC est particulièrement efficace à fournir cette accélération (voir les deux premières lignes du tableau 4.1). En effet, dans des conditions de haute température, les atomes libres peuvent subir plusieurs événements de diffusion libre avant de devenir liés. De plus, les événements de détachement sont plus fréquents. À l'opposé, la méthode LAUKMC ne permet pas une grande accélération pour des simulations à plus basse température (voir la dernière ligne du tableau 4.1), alors que de telles simulations sont de toute façon moins limitées du point de vue des ressources informatiques.

Par ailleurs, l'un des avantages majeurs de cette méthode est de ne faire aucune approximation sur la germination. En effet, il existe plusieurs approches qui partitionnent aussi les atomes faisant partie des îlots (liés) des autres (libres). Dans certains cas, les atomes libres sont considérés collectivement et évoluent suivant une équation de diffusion continue [36–40]. Toutefois, puisque la germination n'est pas simple à intégrer dans les modèles continus [42, 43], ces modèles, bien qu'ils permettent une accélération par rapport aux simulations KMC, ne sont valides que lorsque la germination est négligeable. Tel que vu dans la section 2.1, les approches qui permettent de gérer adéquatement la germination sont les méthodes MSKMC [44] et FPKMC [45, 46], cette dernière incluant l'adaptation faite dans la référence [47]. Pour la méthode MSKMC, l'accélération maximale observée est telle que $\varphi \simeq 10$ alors que pour la méthode FPKMC appliquée pour des réactions chimiques simples (création et annihilation de réactifs) dans un milieu tridimensionnel, il semble que des valeurs de $\varphi > 100$ soient possibles. Dans ce dernier cas, la comparaison de la méthode FPKMC avec la méthode KMC n'est pas faite pour la croissance épitaxiale, ce qui ne permet pas de juger de l'efficacité de cette méthode par rapport à la méthode LAUKMC. Pour ce qui est de la méthode MSKMC, bien qu'elle offre une grande valeur de φ, l'approximation de base qui permet d'accélérer la simulation semble assez importante (voir la figure 2.1) pour engendrer une perte de résolution atomique.

4.7 Conclusion

La méthode LAUKMC permet d'accélérer les simulations KMC, particulièrement dans les cas où les atomes font un long parcours avant de s'attacher à un îlot ou avant de former un germe. Cette méthode permet de conserver la résolution atomique des simulations KMC et ne fait aucune approximation sur la germination. Elle est donc tout désignée pour les simulations de la croissance épitaxiale sur les surfaces vicinales comportant de larges terrasses, situation étudiée dans le prochain chapitre.

CHAPITRE 5

IMPACT OF NUCLEATION ON STEP MEANDERING INSTABILITIES DURING STEP-FLOW GROWTH ON VICINAL SURFACES

Ce chapitre est une recopie d'un article, soumis en 2012 à la revue *Physical Review B*, qui étudie l'impact de la germination sur la croissance d'une surface vicinale. Les auteurs sont A. Beausoleil, P. Desjardins et A. Rochefort. Voici une liste des principales conclusions de cet article.

1) Un diagramme de phase sur lequel sont tracés les longueurs de germination de première et seconde couche en fonction du coefficient de diffusion permet de prédire les conditions (largeur des terrasses et température) qui font passer une surface vicinale d'une mode de croissance en régime d'écoulement de marches à un régime de croissance d'îlots tridimensionnels couche par couche en passant par un régime de croissance d'îlots bidimensionnels.

2) Dans le régime de croissance d'îlots bidimensionnels, les méandres de type Bales-Zangwill ne sont que peu affectés si les îlots sont peu nombreux. Lorsque les îlots sont plus nombreux, la phase des méandres en est très affectée. La coalescence des îlots entre eux ou avec la terrasse voisine fait apparaître des îlots vacants qui sont difficiles à combler en présence d'une forte barrière de Ehrlich-Schwoebel, ce qui favorise la transition vers un régime de croissance d'îlots tridimensionnels couche par couche.

3) Lorsque la taille des terrasses est approximativement égale à la longueur de germination de première couche, qui est elle-même de beaucoup inférieure à la longueur de germination de seconde couche, une instabilité de méandres due à la germination et la coalescence d'îlots avec la terrasse en amont apparaît en raison de la corrélation spatiale et temporelle des événements de germination. Dans un tel cas, les marches sont perturbées par des saillies et des vallées qui adoptent une périodicité dans la direction parallèle aux marches. Les saillies présentent un phénomène de *coarsening* qui fait que la longueur d'onde de l'instabilité tend vers la distance de séparation typique entre les monticules qui croissent sur les surfaces singulières.

5.1 Abstract

Step meandering instabilities can manifest themselves during step-flow growth on vicinal surfaces [Phys. Rev. B **41**, 5500 (1990) ; Phys. Rev. Lett. **82**, 3661 (1999)]. A phase diagram based on the various growth regimes of a vicinal surface allows to study the impact of nucleation on these meanders and to predict a meandering instability caused by the nucleation and the coalescence of both islands and steps. Using an accelerated kinetic Monte Carlo method, we found that the coalescence of islands with steps produces large protrusions and deep ripples, and that the resulting meandering instability is reinforced by the growth of the islands at almost the same positions from one monolayer to the other. A coarsening phenomenon occurs for the instability wavelength until mounds appear, favored by a large Ehrlich-Schwoebel barrier. Such a meandering instability could be exploited for periodic self-assembly.

5.2 Introduction

Step-flow instabilities can occur during epitaxial growth on vicinal surfaces as steps meander perpendicularly to the direction of step progression, while their widths tend to equalize [54]. From an initially parallel and evenly spaced train of steps, protrusions and ripples develop with a defined wavelength following a Mullins-Sekerka type instability [56]. This last instability occurs during the solidification of binary liquid phases and results in dendritic growth. In one manifestation of meandering instabilities — the Bales-Zangwill (BZ) meandering instability [58] — steps deform because of an asymmetric current of atoms from each side. While an asymmetric current can have various causes [62, 63, 78, 79, 81, 83, 84], the most studied one is the Ehrlich-Schwoebel (ES) barrier [54, 55] that hinders atoms from crossing descending steps. The kink-ES (KES) barrier, the unidimensional analog of the standard ES barrier, leads to the kink Ehrlich-Schwoebel effect (KESE) meandering instability [167, 173] as the steps meander due to the preferential diffusion of an atom along a step towards a neighboring kink site over that of crossing a step corner.

Kallunki *et al.* [96] have shown through kinetic Monte Carlo (KMC) simulations that BZ and KESE instabilities can be turned on and off by modifying the height of the KES barrier. Typically, in BZ meandering, neighboring steps rapidly adopt an in-phase mode : the protrusions and ripples align in the step growth direction. In contrast, KESE meanders need a much longer time to be in phase [96]. For long term behavior, meandering instabilities can lead to the formation of mounds, thus completely transforming the initial surface morphology

[100, 102, 167, 188]. The same ES barrier that causes the meandering of steps also favors tridimensional (3D) layer-by-layer growth of islands, and the second layer atoms are trapped above the first layer islands [163].

Both the step-flow growth instabilities and the three-dimensional (3D) layer-by-layer growth regime on singular surfaces were well studied, and one can find very good review articles on these subjects in Refs. [28, 53]. However, much less attention has been drawn to the transition from step-flow to 3D layer-by-layer growth regimes on vicinal surfaces [58, 188, 233–237]. Such a transition occurs through the two-dimensional (2D) nucleation growth regime in which islands nucleate above terraces and grow laterally before coalescing with the adjacent step. Consequently, the steps progress by both direct attachment of atoms and coalescence of islands in the 2D nucleation growth regime. Experimental observations have shown that the presence of 2D islands influence step-flow growth [87, 238–241], and that the coalescence of such islands with a neighboring step can modify the wavelength of the meanders [190]. Indeed, once an island has coalesced with a terrace, protrusions and ripples decorate the step, similarly to the meandering instability. As nucleation tends to occur at the same positions on the surface from one monolayer to the other [242], we will show that the effect on the meandering instability can be emphasized.

The present work focuses on the 2D nucleation transition from step-flow to 3D layer-by-layer growth modes on vicinal surfaces. We have developed an improved KMC method that considerably reduces the number of events to record without loosing precision. This approach allowed us to reveal that when few nuclei grow on a vicinal surface, the BZ meandering instability is weakly affected after coalescence (step-flow growth regime). As the number of small islands grows, the stochastic nature of nucleation disrupts the phase between the BZ meanders. Moreover, the coalescence of nearly circular islands leaves vacancy islands as the atomic layer is incomplete. This situation favors the formation of mounds (3D layer-by-layer growth regime). The transition from step-flow to 3D layer-by-layer growth regimes through 2D nucleation can be predicted with a phase diagram in which the two critical lengths delimitate the growth modes. The first critical length is the width of a terrace above which a stable island can grow (*first layer nucleation length*) and the second one is the diameter of an island above which another stable island can grow (*second layer nucleation length*). Such phase diagram also offers the possibility of predicting a meandering instability that is caused by island nucleation on terraces and by their coalescence with neighboring steps. The meanders of this instability involve many neighboring steps. The wavelength tends to saturate at the typical distance between mounds observed on a singular surface. The

meanders persist through time because nucleation events occur at almost the same positions from one monolayer to the other [242].

5.3 Computational Methodology

5.3.1 Simulation Method : the LAUKMC Method

In most KMC simulations, the large number of diffusion events that need to be considered for practical applications becomes rapidly prohibitive in terms of required computational resources. In order to decrease the computation time, we have modified the KMC method according to the Bortz-Kalos-Lebowitz model [22], in which no vacancies or overhangs are allowed. Our low-adatom-update KMC (LAUKMC) method relies on the fact that adatom [1] diffusion constitutes a limiting factor for many cases due to its large rate as compared to that for other surface processes. Strategies relying on a similar observation have already been applied, for example in Ref. [38, 44–46, 82, 243], where adatoms are allowed to perform longer, but less frequent jumps to accelerate KMC simulations. Nevertheless, none of these strategies can be as straightforwardly implemented into a standard KMC code as our LAUKMC method.

From one time step to the other, efficient KMC codes only partially update the list of possible events instead of rebuilding it completely [34]. Hence, following an event (either deposition, diffusion or desorption), the event list associated to the immediate neighborhood is updated before another event can occur. Our LAUKMC method relies on the fact that adatoms *outside* of the interaction range of any other atom do not require as many updates of the event list after diffusion compared to atoms *inside* this range. In most simulations, especially at high temperatures, the most frequent event is adatom diffusion. Therefore, reducing the number of updates after such events can significantly decrease the simulation time without reducing precision.

In the LAUKMC method, atoms are partitioned in two groups. Atoms for which any single diffusion event brings them outside a defined interaction range with other atoms are tagged in the *free adatom group*, whereas other atoms are identified as *bonded*. The events associated to the latter group are compiled in an event list, as in standard KMC. By definition, free adatoms always remain unattached after a single diffusion event (referred to as *simple diffusion* in the following). Therefore, we only need to keep track of their positions. When a simple diffusion event is randomly chosen for a free adatom, the direction of diffusion

1. Throughout the text, the term adatom is used to distinguish an atom with no in-line nearest neighbor from an atom already attached to an island or a terrace.

is stochastically determined and the adatom is moved accordingly. During the update of the event list, a search is performed on sites that are in the interaction range of the diffusing adatom in order to verify if a transfer of atoms between the free adatom and bonded atom groups is necessary.

Figure 5.1 shows how the use of a free adatom group can lead to a significant decrease in the number of updates when the interaction range is within the second nearest neighbors (NNs). In Fig. 5.1(A) an adatom diffusing along the arrow forces the update of events associated to 18 sites (shown in dark gray). Since we consider the diffusion of a free adatom, by definition, no update are required for 13 of these 18 sites and only the events associated to the 5 sites shown in dark gray in Fig. 5.1(B) need to be updated. We have also reduced the simulation time by applying a reattachment procedure following detachment events, as described in Appendix 5.7.

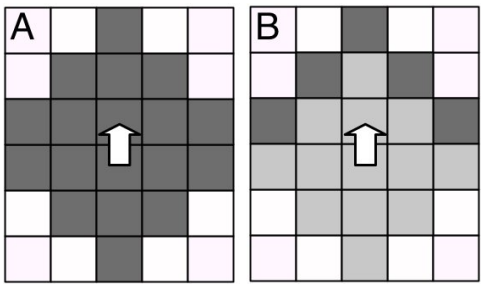

FIGURE 5.1 Illustration of the number of sites that need to be updated after a free adatom diffusion event with (A) the standard KMC method and (B) the LAUKMC method. In (A), all 18 dark gray sites must be updated, while in (B), only the 5 dark gray sites require an update as the light gray sites are already free of atoms.

Our LAUKMC method allowed us to perform simulations about four times faster than equivalent KMC simulations in a step-flow growth regime, whereas the LAUKMC method combined to the reattachment procedure was nearly six times faster. Thus, we have been able to study much larger surfaces (containing up to four times more atoms) than what is computationally feasible with a standard KMC method. Note that longer range interactions between atoms (longer than second NN interactions), as considered for example in a KMC study of long jumps [244], would increase the speed-up of our method compared to the KMC method by an even larger factor. Indeed, if ι is the interaction range in terms of NNs ($\iota = 1$ for NN interactions, $\iota = 2$ for second NN interactions, etc.) the number of sites to update following a diffusion event is $2\iota + 1$ with the LAUKMC method, and $2(\iota + 1)^2$ with the KMC method. Therefore, the number of sites to update increases much less rapidly with increasing

ι for the LAUKMC than for the KMC method.

5.3.2 Simulation Parameters

In our simulations, the diffusion rates are given by the transition state theory [15] as

$$\Gamma = \Gamma_0 e^{-\Delta E/k_B T},$$

where Γ_0 is the attempt frequency, ΔE is the activation energy, T is the temperature, and k_B is the Boltzmann constant.

Using semiempirical potentials within the embedded atom method, it has been shown by Mehl *et al.* that activation energies for self-diffusion on fcc (001) metal surfaces can be well approximated by as few as three energetic parameters that are modulated by the number of NNs and next NNs [245]. Such bond counting models have been shown to be consistent with experimental studies, even for surfaces other than fcc (001) metals. For example, Clarke and Vvedensky [246, 247] reproduced the oscillatory behavior observed in reflection high-energy electron diffraction (RHEED) on vicinal GaAs(001) [248] by simulating growth with a bond counting model. The main interest for this model remains its simplicity ; it requires a short list of diffusion processes with a minimal number of parameters.

In our study, we built a simple bond counting model in which we have extended the interactions up to second NNs. We set

$$\Delta E = E_{\text{diff}} + n_i E_0 + n_\Delta E_\Delta + n_\updownarrow E_{\text{ES}}, \tag{5.1}$$

where n_i is the number of in-plane NNs *before* the diffusion event. If we let n_f be the number of in-plane NNs *after* the diffusion event, we can define n_Δ as $n_i - n_f$ if $n_i \geq n_f$. Otherwise, n_Δ is set to zero. $n_\updownarrow$ is set to unity if the diffusing atom climbs a single atomic height step or goes down by any number of atomic height steps, otherwise it is set to zero. This $n_\updownarrow$ parameter is associated to an ES barrier. We consider that atoms are fixed when $n_i = 4$, in which case no diffusion is allowed. Moreover, desorption is forbidden in our bond counting model.

The simulation parameters have been set to $E_{\text{diff}} = 1.6$ eV, $E_0 = 0.3$ eV, $E_{\text{ES}} = 0.4$ eV, and $E_\Delta = 0.15$ eV. These parameters are consistent with measured values on GaAs(001) [217], and with those used in previous simulations of step-flow meandering instabilities

[37, 100, 151]. We also set $\Gamma_0 = 10^{12}$ s^{-1} and the flux is $F = 1$ ML/s. Finally, T ranges from 1250 to 1450 K, such that, using normalized units, D/F ranges from 3.5×10^5 to 2.7×10^6, where $D = \Gamma_0 e^{-E_{\text{diff}}/k_B T}$ is the diffusion coefficient. With these parameters, we verified that the meandering instability observed in our simulations is of the type BZ. Indeed, the meanders disappear when $E_{\text{ES}} = 0$ since there is no asymmetric current of atoms [58].

In this present work, we have performed LAUKMC simulations using the reattachment procedure on simple cubic (001) vicinal surfaces with initially uniform terrace widths, and where the boundary conditions are helical in the step-progression direction and periodic along the steps. For simulations on singular surfaces, only periodic boundary conditions were applied.

5.4 Results and discussion

In this section, we present the results of our large-scale simulations on the transition from step-flow to 3D layer-by-layer on vicinal surfaces (section 5.4.1) and we reveal a new meandering instability, named the nucleation and coalescence meandering instability (section 5.4.2). All lengths are given in atomic units, which is equivalent to setting $a \equiv 1$.

5.4.1 2D nucleation transition from step-flow to 3D layer-by-layer growth on vicinal surfaces

Using the LAUKMC method, we have simulated the growth of vicinal surfaces in a step-flow regime. The wavelength of the BZ meanders is depicted in Fig. 5.2 as a function of the width.

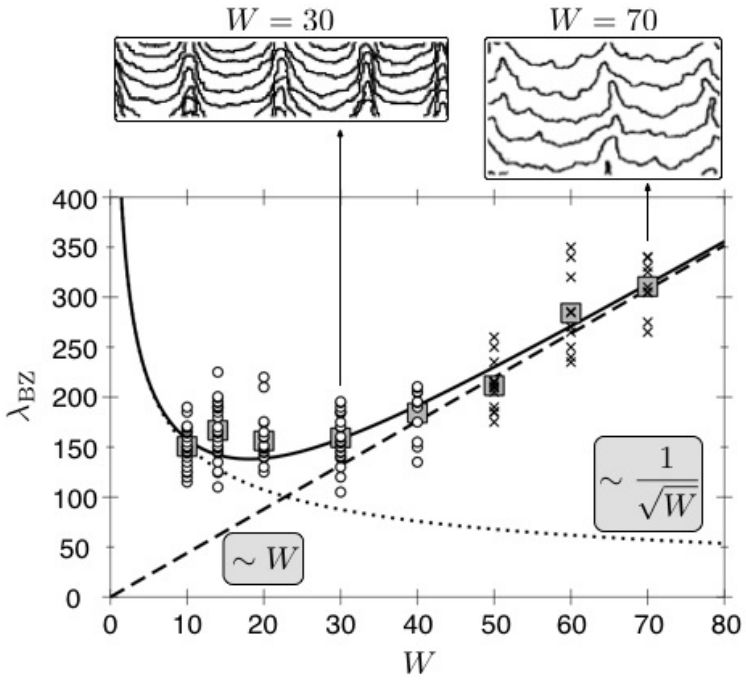

FIGURE 5.2 Evolution of λ_{BZ} when nucleation is forbidden at $T = 1400$ K. White circles and crosses are simulation results, and gray squares represent averages values. The two upper panels represent a portion of the simulated surfaces, for $W = 30$ and $W = 70$, to show the meanders. In these captions, the front progresses downwards. Solid lines are least squares fits to be used as guidelines to the eye.

As predicted by Bales and Zangwill, meandering instabilities occur in a step-flow regime [58]. When desorption is negligible, the wavelength of the instability λ_{BZ} can be written as [93]

$$\lambda_{\mathrm{BZ}} = 2\pi\sqrt{\frac{W^2}{4} + \frac{2D\tilde{\gamma}\rho_{\mathrm{eq}}^0}{FWk_BT}}, \tag{5.2}$$

where W is the terrace width, $\tilde{\gamma}$ is the step stiffness, and ρ_{eq}^0 is the equilibrium [2] atom density besides flat steps. Eq. (5.2) is valid for a *one-sided* model, that is, when $D_{\mathrm{ES}} = 0$ and $D_{\mathrm{att}} \to \infty$, where D_{att} is the attachment diffusion coefficient.

Following eq. (5.2), λ_{BZ} is expected to be large for small values of W since the $\sqrt{1/W}$ term is dominating. Then, it should decrease with increasing W until the point where the term $\sqrt{W^2}$ dominates, after which $\lambda_{\mathrm{BZ}} \sim W$. As shown in Fig. 5.2, our step-flow simulations reproduce qualitatively this behavior. Indeed, the results follow the trends of both $\sqrt{1/W}$

2. When the atom density beside flat steps is ρ_{eq}^0, the steps are in equilibrium in a sense that they have a null advance velocity.

and $\sqrt{W^2}$ terms of eq. (5.2) illustrated by the dotted and the dashed lines, respectively. The full solid line corresponds to a linear least squares regression of the equation

$$\lambda_{\mathrm{BZ}} = 2\pi\sqrt{AW^2 + \frac{B}{W}}$$

on the average values of λ_{BZ} for a given value of W. The fitted parameters are $A = 0.489$ and $B = 5.83 \times 10^3$ in normalized units. This regression serves only as a guideline to the eye in Fig. 5.2.

The simulations in Fig. 5.2 were carried out until in-phase meanders appeared, typically for a coverage (θ) between 20 and 60 ML. The surfaces contain five terraces of length 4500. The circles and crosses symbols are associated to the distance between two adjacent ripples in a given simulation. In some cases, we observed phase faults [100, 183] due to a competition in the settling of the meandering instability in different regions of the surface. In such cases, the portion of the surface affected by the phase fault was not used to determine λ_{BZ}.

Corrections to λ_{BZ} associated to edge diffusion [143] imply the addition of a W^{-2} term in the square root of eq. (5.2). This additional term, like the $\sqrt{1/W}$ term, is more significant for small values of W, where eq. (5.2) is not likely to hold anyway as the so-called *entropic repulsion* between steps due to the fact that they cannot cross each other would need to be considered [183].

It is important to note that nucleation was forbidden in the simulations used in Fig. 5.2 by preventing the diffusion of single atoms towards unattached atoms. The motivation for neglecting nucleation was the general assumption in the literature investing the BZ instability in a step-flow regime. Without nucleation, all simulated meanders tend to adopt an in-phase mode.

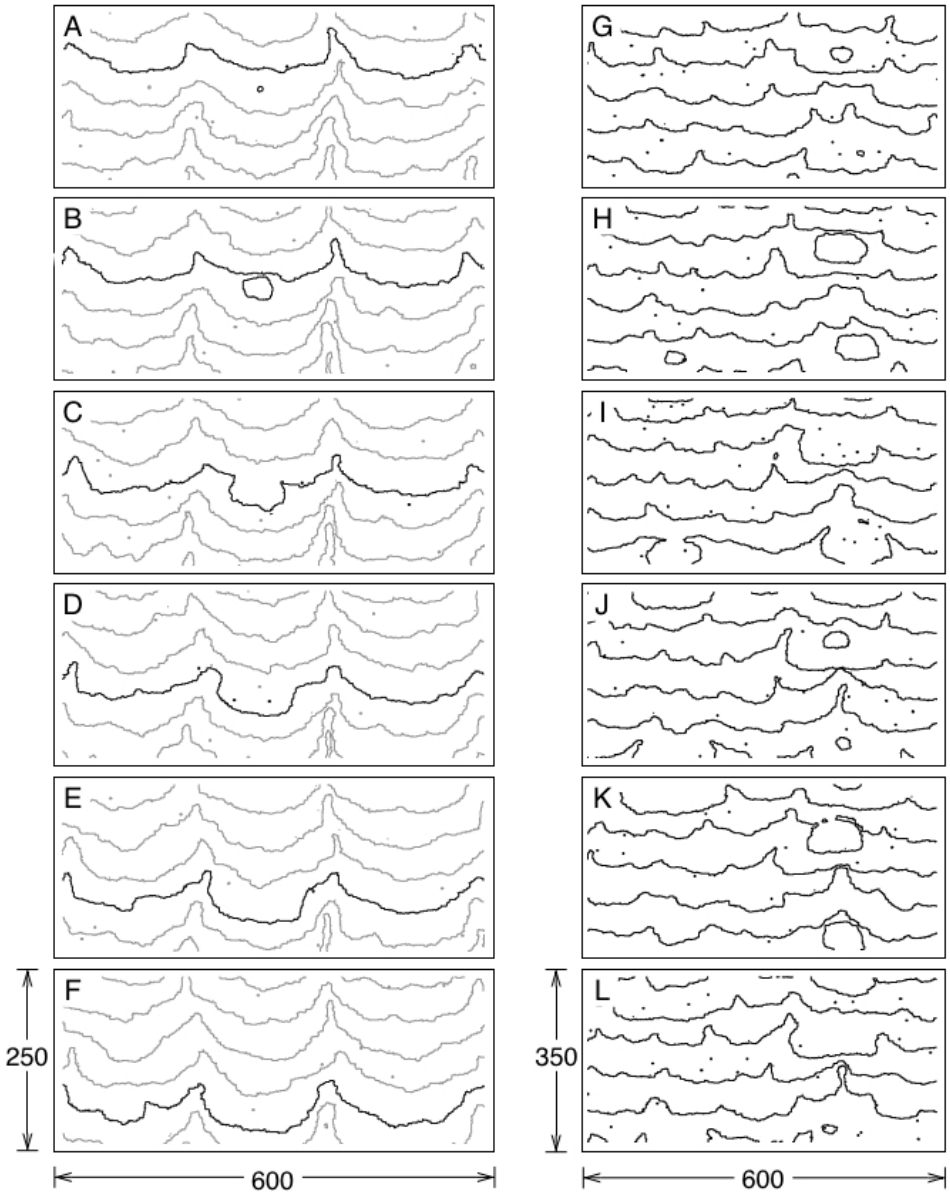

FIGURE 5.3 Evolution of surface morphology, by 0.5 ML increments, with $W = 50$ (A to F) and $W = 70$ (G to L) at $T = 1400$ K when nucleation is allowed. The growth front progresses downwards. Only a portion of the simulated surface of length 4500 is shown.

When nucleation is allowed, islands were observed only for $W \geq 50$ at $T = 1400$ K. For $W = 50$, the black contours in Figs. 5.3(A)-5.3(F) show that the meander wavelength is not affected by nucleation. This can be explained by the combination of two factors. (i) The maximum diameter of islands on a terrace of width W is $d_{\max} \lesssim W$. (ii) Nucleation is rarely observed in these growth conditions. For all simulations in Fig. 5.2, the condition $\lambda_{\mathrm{BZ}} > W$ always prevailed. Thus, the coalescence of an island of diameter W can be seen as a perturbation of the meander. Since these perturbations are rarely observed, the meander has more time to recover its shape.

For $W = 70$, many islands grow on terraces as observed in Figs. 5.3(G)-5.3(L). The numerous perturbations caused by their coalescence can significantly affect the meanders. Starting from a vicinal surface with constant W, the probability of island nucleation is the same on all terraces. Therefore, two nucleus can form on different terraces and be positioned in such a way that the protrusions and ripples cannot adopt an in-phase mode. In such a situation, the coalescence of 2D islands impairs the appearance of the BZ meandering instability. Nonetheless, another periodic pattern is seen as islands tend to be correlated in space and time. Indeed, our results show that they appear almost at the same positions at intervals of one monolayer [242]. The location of islands in Figs. 5.3(H) and 5.3(J) indicate that such a correlation is caused by the increased probability of nucleation on the large protrusions left by the coalescence of previous islands.

In order to determine in which conditions the nucleation-induced effects become significant, W can be compared to the *diffusion length* ($\mathcal{L}_{\mathrm{d}}$) which is the typical distance that an atom travels before it encounters another single atom on a singular surface. When the critical nucleus size is one and in isotropic diffusion conditions, $\mathcal{L}_{\mathrm{d}}$ scales as [53, 172]

$$\mathcal{L}_{\mathrm{d}} \sim \left(\frac{D}{F}\right)^{1/6}. \tag{5.3}$$

However, for small values of W, that is for $W \lesssim \mathcal{L}_{\mathrm{d}}$, the up and down steps affect the adatom density, and thus the nucleation probability. In such a case, $\mathcal{L}_{\mathrm{d}}$ fails to describe the typical distance an atom travels before it forms an island. Instead, this distance can be determined by a *nucleation length* ($\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$). When W is small enough ($W < \mathcal{L}_{\mathrm{n}}$), at most one island can grow between two adjacent steps and [190]

$$\mathcal{L}_{\mathrm{n}} \sim \frac{D}{FW^5}. \tag{5.4}$$

Note that the crossover from eq. (5.3) to eq. (5.4) should occur for $W \sim \mathcal{L}_{\mathrm{n}}$.

During the growth of an island on a terrace, a second layer island can also form if the diameter of the first layer island (d) reaches the *second layer nucleation length* ($\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$).[3] For large ES barriers, second layer atoms are trapped and the nucleation probability increases. When $E_{\mathrm{ES}} \to \infty$, we have [53]

$$\mathcal{L}_{\mathrm{n2}} \sim \left(\frac{D_{\mathrm{ES}}}{F}\right)^{1/5}.$$

Using the bond counting model presented in section 5.3.2, the dependency of $\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$ on D_{ES} can be expressed as a function of D as

$$D_{\mathrm{ES}} \propto D^{(E_{\mathrm{ES}}+E_{\mathrm{diff}})/E_{\mathrm{diff}}},$$

with the proportionality factor independent of temperature. This indicates that both $\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$ and $\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$ approximately scale with a power of D. The power law observed is more important than the exponent itself, for which a uniform picture cannot be found in the literature (see Refs. [53, 188, 249, 250]). Power laws are indeed confirmed by our LAUKMC simulations as shown in the phase diagram presented in Fig. 5.4, in which the values of $\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$ and $\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$ allow to delimit the step-flow (SF), 2D nucleation (2DN) and 3D layer-by-layer (3DLBL) growth regimes. The transitions occur when W reaches a critical value W_c. The values of $\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$ were found as the minimal value of W above which an island of diameter $d \sim W$ grows during the deposition of 1 ML [178] on terraces of length $L = 1500 \gg W$. The values of $\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$ were set as the diameter of the smallest first layer island above which a second layer island could grow within the deposition of 1 ML as described in Appendix 5.8.

3. In the formalism of Ref. [172], $\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$ and $\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$ can be associated to the nucleation lengths above vicinal and top terraces, the latter being a terrace delimited by two descending steps.

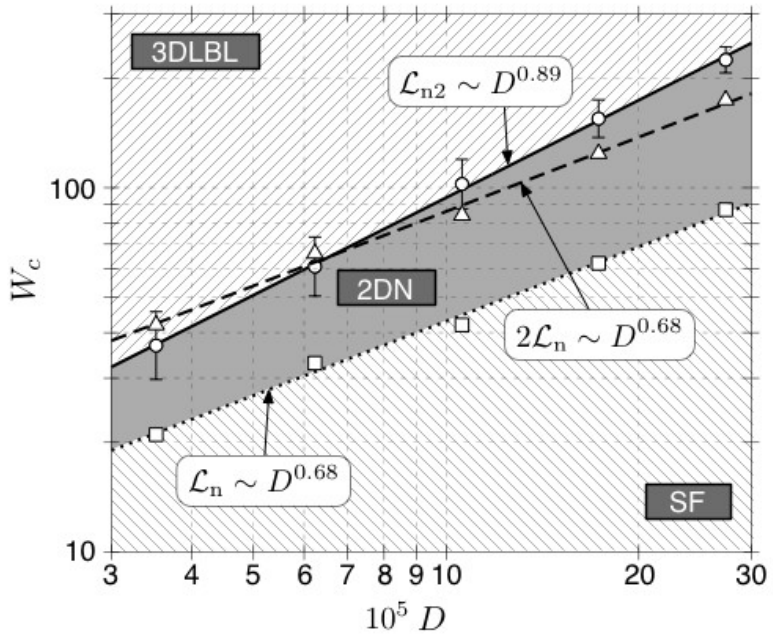

FIGURE 5.4 Phase diagram for the growth regimes delimited by the relevant critical sizes (W_c), $\mathcal{L}_n$ (squares and dotted fit curve) and $\mathcal{L}_{n2}$ (circles and full fit curve). $2\mathcal{L}_n$ (triangles and dashed fit curve) is also shown. The error bars for $\mathcal{L}_{n2}$ correspond to the standard deviation calculated over about 30 simulations.

Figure 5.4 allows to emphasize the difference in the evolution of the surfaces presented in Fig. 5.3. For those simulations, $D = 17.3 \times 10^5$ s^{-1}, $\mathcal{L}_n = 62$ and $\mathcal{L}_{n2} = 155$. Bearing in mind that $\mathcal{L}_n$ is the smallest terrace width on which an island can grow, the comparison of W with $\mathcal{L}_n$ allows to determine that nucleation should be an isolated and rare event for $W = 50$, while being significant for $W = 70$. Moreover, second layer nucleation is negligible in both cases because $d \leq W$ and $W < \mathcal{L}_{n2}$. This means that in both case, a 2D nucleation growth regime is observed, consistent with Fig. 5.3.

On a vicinal surface, the application of the Burton-Cabrera-Frank model [41] with our simulation parameters shows that the adatom density is almost constant from an up-step to a down-step. Indeed, a quasistatic 1D model considering that the equilibrium atom density is given by the ratio of the detachment and attachment rates at each step edges [which gives in both cases $\exp\{-(E_0 + E_\Delta)/k_B T\}$] allows to find an atom density that varies little across the terrace. For example, when for $T = 1400$ K and $W = 70$, the steady state atom density varies from 0.0240 to 0.0246 on the terrace, the maximum value being obtained at a distance of 44.7 sites from the up-step. In these conditions, nucleation events should roughly occur in the center of a terrace, on average. Since $\mathcal{L}_n$ can also be seen as the typical

distance between islands before coalescence, the nucleation of more than one island should be expected between two adjacent steps only when $W \geq 2\mathcal{L}_{n2}$, which explains why Fig. 5.4 shows $2\mathcal{L}_{n2}$ in a dashed line. For $W = 100 < 2\mathcal{L}_{n}$, Figs. 5.5(A)-5.5(F) show that only one island of maximum diameter $d_{max} \simeq W$ grows between two adjacent edges. However, since $W > \mathcal{L}_{n}$, the coalescence of two or more islands is expected to occur in the same time scale as coalescence with a step. Because islands grow with an essentially circular shape in isotropic conditions, many vacancy islands appear on the surface. This situation is schematically illustrated for the coalescence of many islands without [Fig. 5.6(A)] and with a step edge [Fig. 5.6(B)].

These vacancy islands are also visible in Fig. 5.5(B) between the sites at which islands and step edges come in contact. Note that similar surface morphologies have been observed in phase field simulations when investigating self-organization of nanostripes on vicinal surfaces [107]. Until theses vacancy islands are totally filled, the terraces are no longer flat, which denotes a transition from a 2D nucleation to a 3D layer-by-layer growth regime. Similar vacancy islands caused by the pinch-off of meanders have been observed in numerical solutions of phenomenological equations to describe the meanders [148] and in phase field simulations of growth on vicinal surfaces [111]. This pinch-off can even lead to the appearance of mounds [97].

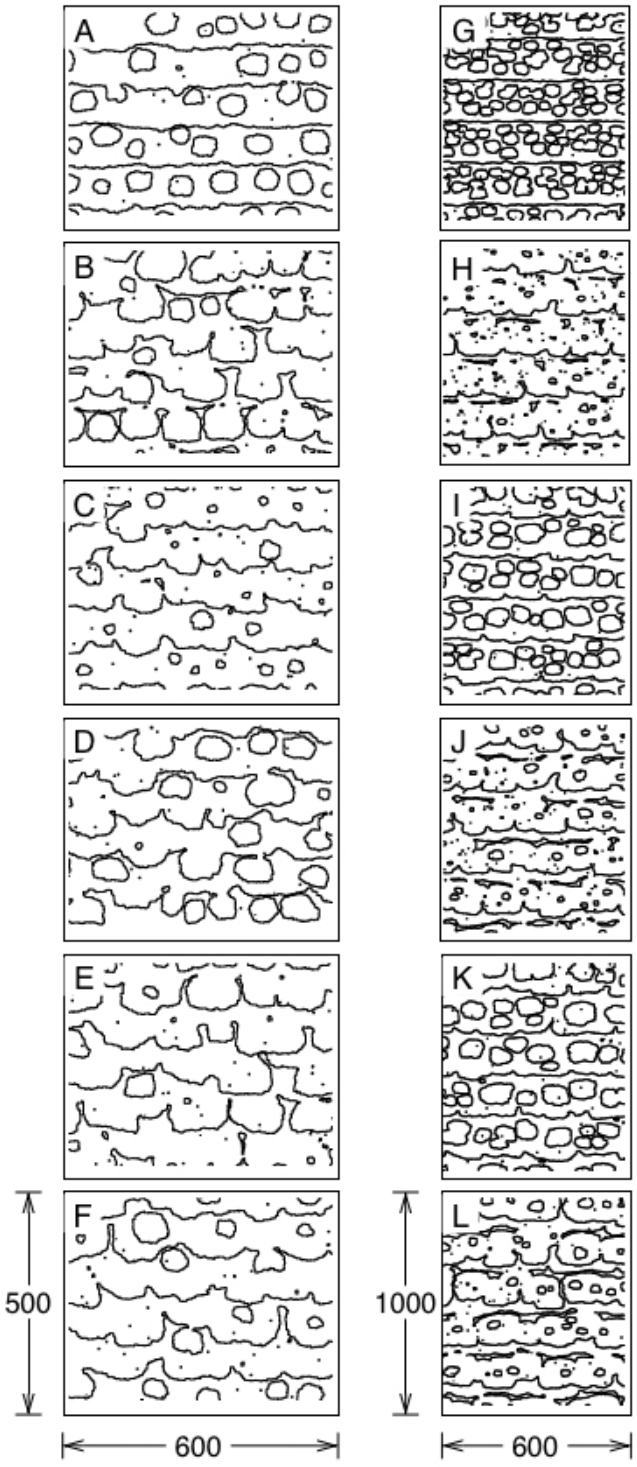

FIGURE 5.5 Evolution of surface morphology, by 0.5 ML increments, with $W = 100$ (A to F) and $W = 200$ (G to L) at $T = 1400$ K starting from $\theta = 0.5$ ML. The growth front progresses downwards. Only a portion of the simulated surface of length 4500 is shown.

Up to now, we have only considered islands of size $d_{\max} \simeq W$ in our analysis. Evidently, islands of any size can be found on the surface. However, not all of these islands are stable upon atom detachment as such a process can be more frequent than attachment. Such a case is observed in a strong reversible aggregation regime, where the density of adatoms is large due to the numerous detachment events. Consequently, a bimodal island size distribution is obtained as the density of adatoms and metastable small islands becomes important [244]. This situation has been observed in our simulations as the surfaces contain typically many adatoms, much fewer dimers, and almost no trimers. For the simulation temperatures considered, islands containing from four to around 100 atoms could barely be found. The smallest stable islands had a diameter of $d_{\min} \simeq 11$ and contained around 100 atoms. In the following developments, we will only consider islands to be *stable* if $d \geq d_{\min}$. *Unstable* islands will not be treated here.

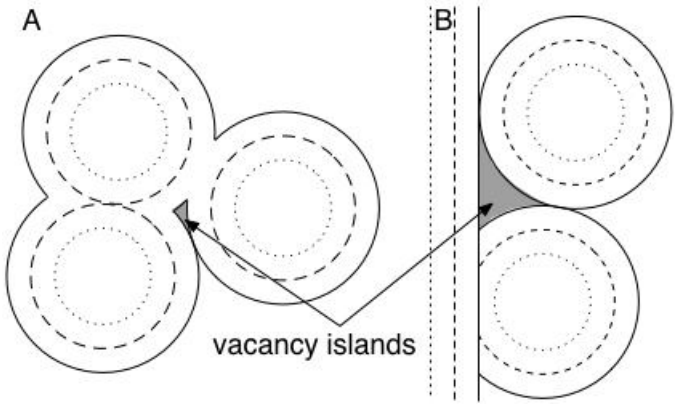

FIGURE 5.6 Schematic illustration of the formation of vacancy islands after the coalescence of islands (A) together and (B) with a step. The island and step edges grow from the dotted to the dashed and then the full lines.

For $W = 200 > 2\mathcal{L}_{\rm n}$, Figs. 5.5(G)-5.5(L) show that more than one *stable* island can be found between two adjacent steps, and that the coalescence of islands leads to numerous vacancy islands as depicted in Fig. 5.6. As a result, atoms are less mobile throughout the surface in a sense that they are more confined between vacancy islands. This situation delays the appearance of stable islands as atoms are less likely to travel far enough to encounter another atom. Consequently, as fewer stable islands grow on the surface, they each catch more atoms and therefore grow larger [compare Fig. 5.5(G), 5.5(I) and 5.5(K)]. Since $W > \mathcal{L}_{\rm n2}$, second layer nucleation would be expected in Figs. 5.5(G)-5.5(L). However, since $W > 2\mathcal{L}_{\rm n}$, such second layer nucleation is unlikely to occur as the first layer island size d cannot reach $\mathcal{L}_{\rm n2}$. Indeed, a transition from 2D nucleation to 3D layer-by-layer growth is still

favored since the size of first layer islands increases due to the presence of vacancy islands. Second layer islands are visible as dots in Fig. 5.5(K).

A global trend can be deduced for the transition from 2D nucleation to 3D layer-by-layer growth regimes at sufficiently large W values. When $2\mathcal{L}_{\mathrm{n}} < \mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$, 2D nucleation occurs at the beginning of growth. On the other hand, when $2\mathcal{L}_{\mathrm{n}} > \mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$, the first layer islands grow to sizes sufficient for second layer island nucleation. In order to predict this behavior on a growing surface, the phase diagram of Fig. 5.4 must be used with care. Indeed, as growth proceeds, the terrace widths vary locally, for example after the coalescence of an island. Therefore, the critical width W_{c} in Fig. 5.4 should be compared with the local width ($\tilde{W}$) instead of average values (W). Consequently, for a given vicinal surface, the use of the phase diagram is dynamic since $\tilde{W}$ varies both in time and space.

5.4.2 Nucleation and coalescence meandering instability

As observed in Figs. 5.5(A)-5.5(B), islands growing on a terrace are relatively regularly spaced so that the meanders caused by the coalescence appears to be periodic. Rusanen *et al.* observed this phenomenon for simulations on fcc (001) vicinal surfaces with parameters consistent with Cu. They explained the periodicity by evoking a coupling between λ_{BZ} and $\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$ [190]. Before coalescence, the wavelength of the meander is of the order of λ_{BZ}. As islands separated by a distance $\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$ become incorporated in the advancing step, the wavelength of the meander becomes $\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$. As growth proceeds, the meandering wavelength converges to a value between λ_{BZ} and $\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$, indicating that the distance between islands also converges to the meander wavelength [190] although the associated mechanism is not clear. In their simulations, Rusanen *et al.* observed that the coupling between λ_{BZ} and $\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$ could persist for nearly 10 ML.

Inspired by this study, we investigated 2D nucleation on a vicinal surface when second layer nucleation is negligible. As the coalescence of islands affects $\tilde{W}$, some protrusions might grow large enough to allow second layer nucleation. To delay this phenomenon, W should be much smaller than $\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$. These conditions can be summarized by the inequality $W \simeq \mathcal{L}_{\mathrm{n}} \ll \mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$, or in a more relaxed form by $W \simeq \mathcal{L}_{\mathrm{n}} < \mathcal{L}_{\mathrm{n2}}/2$. When this inequality applies, a coupling might be possible between the meandering wavelength instability and the first layer nucleation length. In order to study such coupling, we have chosen a growth temperature of 1450 K and a terrace width of $W = 100$. With these simulation parameters, $\mathcal{L}_{\mathrm{n}} = 87$ and $\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}/2 = 112$ as shown in the phase diagram of Fig. 5.4.

The LAUKMC simulations results presented in Fig. 5.7 reveal the presence of a *nucleation and coalescence* meandering instability. As noted for Fig. 5.3, the stochastic nature of nucleation is responsible for out-of-phase meanders at 10 ML. However, protrusions with a local width ($\tilde{W}$) larger than the average one (W) appear due to the coalescence of an island with a step. Therefore, the nucleation probability is enhanced above this protrusion. Consequently, the islands are more likely to form at the same lateral positions (as observed by someone immobile with respect to the surface within the deposition of 1 ML). Such a correlation between nucleation events has already been observed with a 1D model for the the layer-by-layer growth regime in which deposition and diffusion were deterministic [242]. Thus, starting from an arbitrary phase, the meanders tend to become in phase as nucleation becomes almost deterministic for increasing coverages — making the nucleation correlation the dominant mechanism for the appearance of the nucleation and coalescence meandering instability. The evolution of the meander's phase is similar to what was observed for the KESE meandering instability [96]. Note that as the protrusions grow larger, $\tilde{W}$ can exceed $2\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$ so that several islands can form above the same protrusion as observed in Fig. 5.7 at 20 ML.

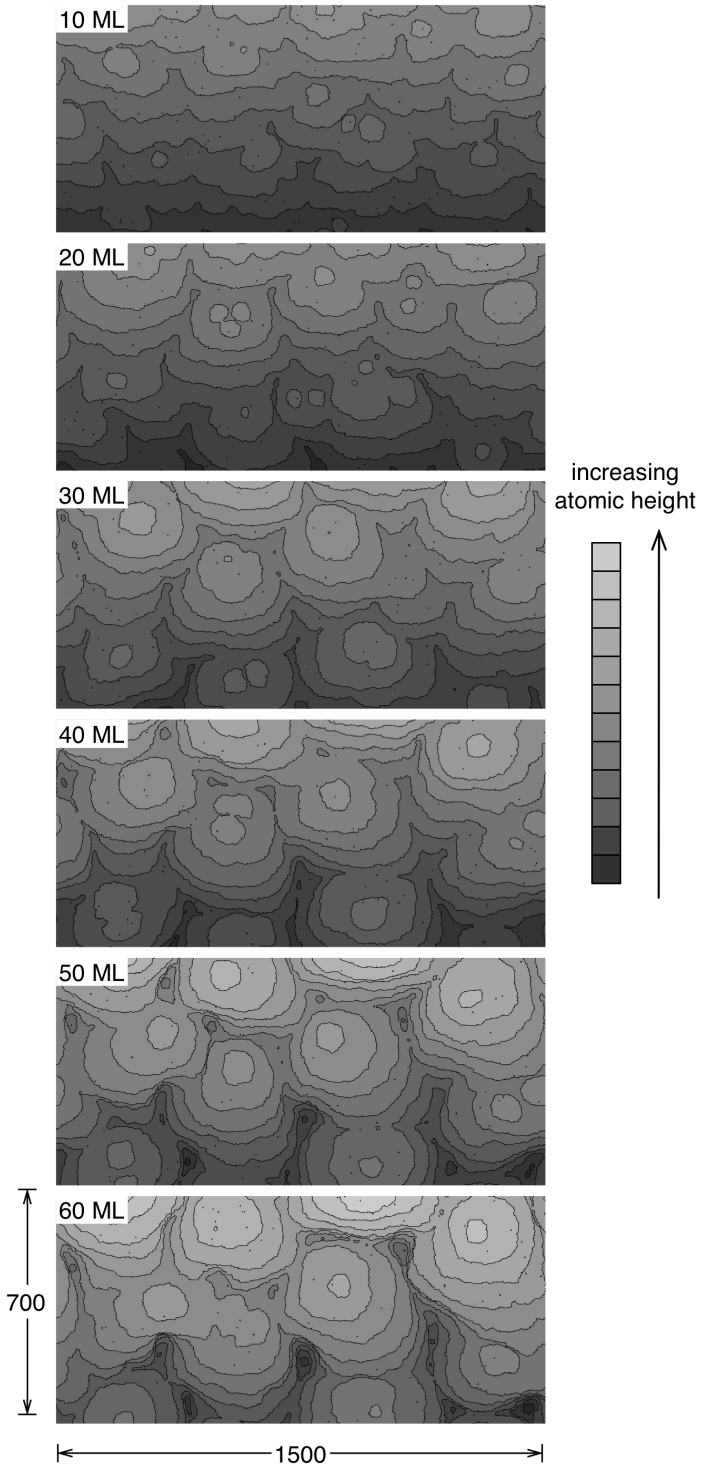

FIGURE 5.7 Intermediate (θ from 10 to 30 ML) and late (θ from 40 to 60 ML) stages of the nucleation and coalescence instability observed at 1450 K for 7 terraces with an initial width of $W = 100$. The growth front progresses downwards. Darker regions are at a lower atomic height as indicated by the gray scale at the right of the figure. See online additional material for videos of (i) the initial stage of the instability by 0.2 ML intervals and (ii) the evolution of the instability by 1 ML intervals.

The meandering instability reported in Fig. 5.7 exhibits a regular pattern from 20 to 40 ML, with protrusions and islands appearing mostly at the same lateral positions. The superposition of some of these growth profiles, shown in Fig. 5.8, emphasizes this structural regularity in the profile evolution.

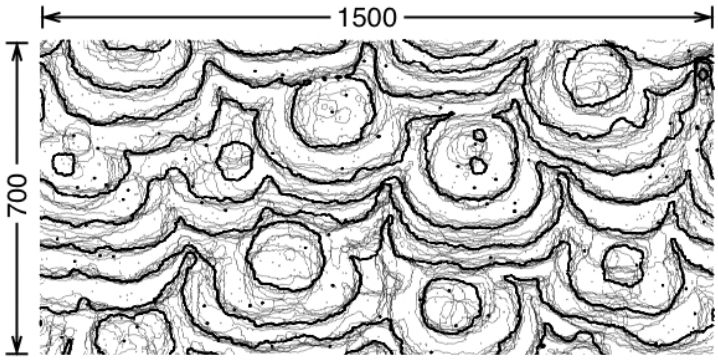

FIGURE 5.8 Superposition of the terrace and island positions for 10 different surface coverage ranging from 23 to 32 ML with 1 ML intervals at $T = 1450$ K. The thick contours for 27 ML are shown as a reference. The initial surface had 7 terraces of width $W = 100$. The growth front progresses downwards.

Although Fig. 5.8 reveals that the nucleation and coalescence meanders are highly correlated through time, all steps do not adopt exactly the same configuration, some exhibiting larger protrusions than others. Indeed, unlike BZ meanders, nucleation and coalescence meanders involve several neighboring steps. This difference is clearly revealed in Fig. 5.9, where screenshots at intervals of 0.2 ML are superposed for both the nucleation and coalescence and the BZ meandering instabilities. The results in Figs. 5.9(A) and 5.9(B) were both obtained for a growth temperature of 1450 K. The coverages differ only to emphasize the instability feature. Moreover, nucleation was allowed in Fig. 5.9(A), but not in Fig. 5.9(B) to allow the BZ instability to manifest.

Figure 5.9 shows that the nucleation and coalescence meanders vary a lot within 1 ML, while being almost identical for 1 ML intervals. This situation is in stark contrast with the BZ meanders that maintain a characteristic wavelength over time. In the nucleation and coalescence meandering instability, the shape of a given step edge is significantly modified during the growth since it is constrained by the presence of protrusions and ripples of lower atomic layers. In fact, the temporal evolution of a given step, if considered apart from the whole surface, seems to exhibit spatiotemporal chaos [115] as depicted in Fig. 5.10(A). The whole surface obviously does not follow such a chaotic behavior when steps are pictured

collectively, as seen in Fig. 5.10(B).

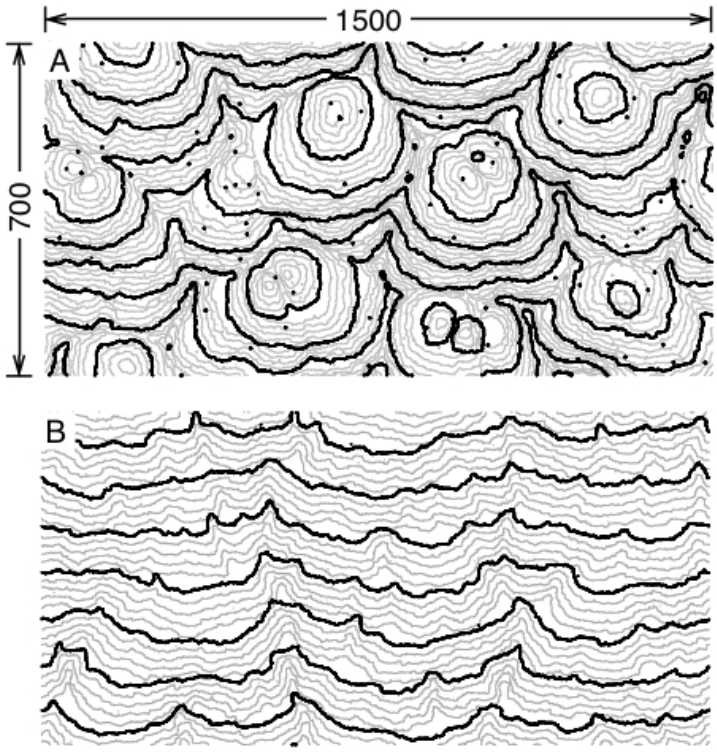

FIGURE 5.9 Superposition of the terrace and island positions for 5 different surface coverages ranging from 29.2 to 30 ML in (A) and 60.0 to 60.8 ML in (B) with 0.2 ML intervals at $T = 1450$ K. The thick contours [for 29.2 ML in (A) and 60.0 ML in (B)] are shown as a reference. The initial surface had 7 terraces of width $W = 100$. The growth front progresses downwards. Nucleation was possible in (A) and forbidden in (B).

Thus, the nucleation and coalescence meandering instability is a collective instability that spans over many adjacent terraces. With the chosen simulation parameters, the thick contours of Figs. 5.9(A)-(B) indicate that 2D nucleation is responsible for the appearance of the nucleation and coalescence meanders at the expense of the BZ meanders.

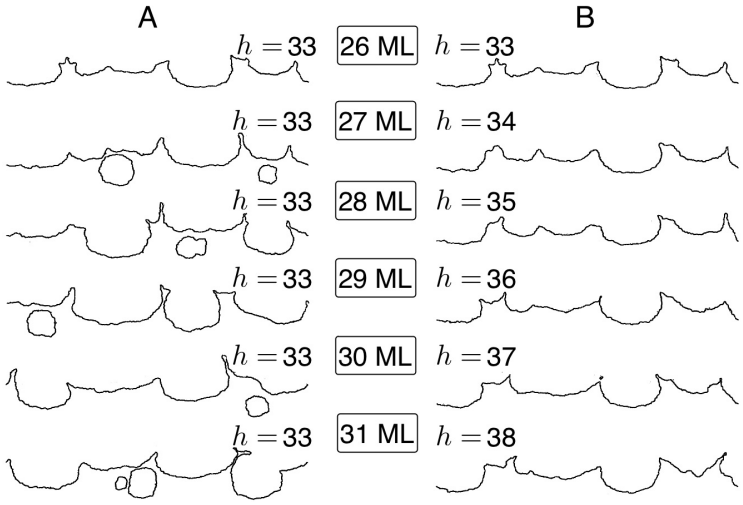

FIGURE 5.10 Time evolution of a single step from 26 to 31 ML with 1 ML increments at $T = 1450$ K. In (A), the same step is shown as it advances. In (B) consecutive steps are shown as they pass by a given lateral position in the laboratory referential, which explains why the height of the terrace increases by one unit for each 1 ML increment. The simulated coverage is indicated in the middle of the surface and the steps progress downwards. The spacing between steps has been scaled for more clarity.

As for the cases of BZ and KESE meandering instabilities, the nucleation and coalescence meandering instability eventually leads to the formation of mounds. Figure 5.7 shows many vacancy islands at 40 ML which denotes a transition to a 3D layer-by-layer growth regime. Protrusions are such that $\tilde{W} > \mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$, which means that the second layer islands are likely to grow, as observed for 50 and 60 ML. As predicted by Rost for cases where nucleation is negligible, the mounds are similar to those observed on a singular surface when the same growth parameters are used [100]. Such mounds are shown in Fig. 5.11 in which second nucleation obviously plays a role in the height increase.

We can rely on a correlation function [99] to determine how the wavelength of the nucleation and coalescence meandering instability evolves with time. Unlike the BZ meandering instability, for which the phase between meanders facilitates the determination of the wavelength, the periodicity in the pattern of nucleation and coalescence meandering instability involves more than one terrace. In order to define the correlation function, let x be the axis parallel to the average orientation of steps and y, the axis in the front progression direction. Let also $h(x, y, t)$ be the height of the surface at a given time t and in space. Finally, $\bar{h}(x, y, t)$ is defined as the height of the surface that one would obtain if all deposited atoms were attaching to steps in an uniform way which makes meanders forbidden. Then, if

$\Delta h(x,y,t) = h(x,y,t) - \bar{h}(x,y,t)$, the correlation function is

$$C(x,t) = \langle\ \Delta h(x',y,t)\Delta h(x+x',y,t)\ \rangle_{x'y}, \tag{5.5}$$

where $\langle ... \rangle_{x'y}$ denotes an average on x' and y. With this correlation function, the wavelength at a given time can be defined as the first maximum of $C(x,t)$ obtained for $x > 0$. Note that the correlation is probed only along the x axis, since we are interested by the periodicity parallel to the step direction.

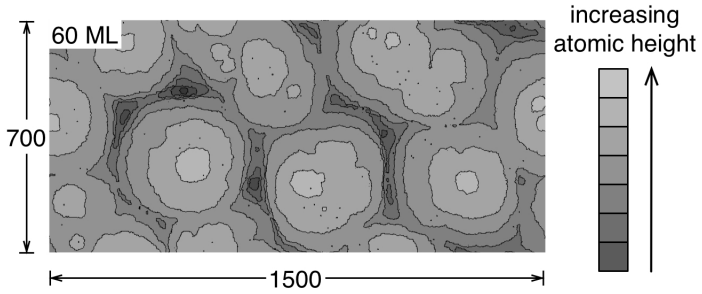

FIGURE 5.11 Surface morphology obtained after the deposition of 60 ML at $T = 1450$ K on a singular surface. Darker regions are at a lower atomic height as indicated by the gray scale at the right of the figure.

The evolution of λ with time (coverage) is presented in Fig. 5.12 which also indicates the typical distance between mounds, $\mathcal{L}_{\rm m} = 400$, found for the surface morphology depicted in Fig. 5.11. Since correlation is sought in all directions, a polar correlation function can be used to determine $\mathcal{L}_{\rm m}$, that is

$$\tilde{C}(r,t) = \langle\ \Delta h(r',\phi,t)\Delta h(r+r',\phi,t)\ \rangle_{r'\phi},$$

where r and ϕ are the polar coordinates.

With our simulation parameters, the nucleation and coalescence meandering instability shows saturated coarsening (see Fig. 5.12), as the wavelength of the instability increases at low coverages and stabilizes for high coverages. Endless coarsening, meaning that the wavelength of the instability continually increases in time, has already been predicted for the BZ meandering instability in the presence of step-step elastic repulsion whether the step stiffness and the line diffusion is isotropic [122] or not [127]. Similarly, saturated (or interrupted) coarsening is expected in the presence of anisotropic step stiffness or line diffusion [128], and also for anisotropic surface diffusion when the fast diffusion direction is

along the steps [150].

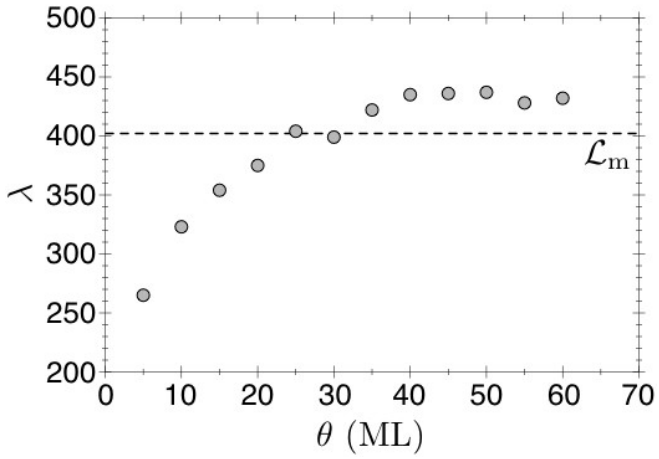

FIGURE 5.12 Evolution of the periodicity of the surface in the direction parallel to the steps as a function of the coverage. The dashed line indicates the value of $\mathcal{L}_m = 400$.

Although the asymptotic wavelength observed in Fig. 5.12 is close to $\lambda_{BZ} = 500$ found through KMC simulations when nucleation is forbidden, the morphology of the vicinal surface at high coverages indicates that a better candidate to predict this wavelength is $\mathcal{L}_m$, as the surface depicted in Fig. 5.7 at $\theta = 60$ ML looks more like that of Fig. 5.11 than the thick contours of the BZ meanders shown in Fig. 5.8(B). To understand this asymptotic behavior observed in our simulations, an analysis of the KESE meandering instability is useful since, like the nucleation and coalescence meandering instability, it is settled by nucleation. Since the KESE meandering instability is due to asymmetric diffusion along a step edge, it can be captured by a 1D diffusion model in which the step edge plays the role of the surface. Similarly, the attachment of an atom to this edge can be considered as nucleation. Let us consider two extreme regimes for the KESE meandering instability which are due to a (i) large and a (ii) small KES barrier. A KES barrier will be considered large (small) if $\ell_{KES} \gg \ell_n$ ($\ell_{KES} \ll \ell_n$), where

$$\ell_{KES} = \frac{D_{edge}}{D_{KES}} - 1. \tag{5.6}$$

In eq. (5.6), D_{edge} (D_{KES}) is the diffusion coefficient for edge diffusion (edge corner crossing).

For large KES barriers, the probability that an atom crosses a KES barrier is very low and the meander wavelength is approximatively given by the 1D nucleation length ℓ_n [90, 96] which is the equivalent of the 2D nucleation length $\mathcal{L}_n$. For small KES barriers, and when

detachment of an atom from the step to the terrace is possible, edge atoms are more mobile, increasing the meandering wavelength which is then approximately given by [96]

$$\lambda = \frac{\ell_{\rm n}^2}{x_s},$$

where x_s is the characteristic edge diffusion length before detachment. A lower bound for x_s is [96]

$$x_s = \sqrt{\frac{D_{\rm edge}}{D_{\rm det}}} = e^{E_\Delta/2k_BT},$$

where $D_{\rm det}$ is the detachment diffusion coefficient. Although the KESE meandering instability strongly depends on nucleation, the meandering wavelength can be much larger than the nucleation length in a weak KES regime.

An analogy between the KESE meandering instability and the nucleation and coalescence instability is possible when defining large (small) ES barriers by $\mathcal{L}_{\rm ES} \gg \mathcal{L}_{\rm n}$ ($\mathcal{L}_{\rm ES} \ll \mathcal{L}_{\rm n}$), with [178]

$$\mathcal{L}_{\rm ES} = \frac{D}{D_{\rm ES}} - 1. \tag{5.7}$$

In eq. (5.7), $D_{\rm ES}$ is the diffusion coefficient across an ES barrier and $\mathcal{L}_{\rm ES}$ is the 2D analog of $\ell_{\rm KES}$. For large ES barriers, the meandering wavelength should be approximatively $\mathcal{L}_{\rm n}$, while it is larger for small ES barriers, as atoms can travel more easily from one atomic layer to the other. This globally results in coarsening as mounds with a characteristic periodicity $\mathcal{L}_{\rm m} > \mathcal{L}_{\rm d}$ grow on the surface [171].

In our simulations, the condition $\mathcal{L}_{\rm m} > \mathcal{L}_{\rm n}$ prevails. For example, $\mathcal{L}_{\rm n} = 87$ and $\mathcal{L}_{\rm m} = 400$ at 1450 K as seen in Fig. 5.12. This situation is different from the study of Rusanen *et al.* who observed that the wavelength of meanders evolved from $\lambda_{\rm BZ}$ to a value close to $\mathcal{L}_{\rm n}$ [190]. In fact, when we carefully analyze the simulation parameters used in Ref. [96], we realize that a large ES barrier was applied, [4] and that $\mathcal{L}_{\rm ES} \gg \mathcal{L}_{\rm n}$. In contrast, our simulations consider a small ES barrier with $\mathcal{L}_{\rm ES} < \mathcal{L}_{\rm n}$, confirming the fact that the wavelength should converge to a value much larger than $\mathcal{L}_{\rm n}$.

4. In Ref. [96], the authors said they considered an ES barrier in their simulations without quantifying $E_{\rm ES}$. Since the activation energies were taken from Ref. [251], we assumed that the total activation energy for crossing an ES barrier is 0.578 eV.

Repeated simulations at 1450 K and 1400 K have always shown the occurrence of the nucleation and coalescence instability when W is set close to, but larger than $\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$.

The predicted nucleation and coalescence meandering instability opens new avenues for the self-assembly of nanopatterns with a characteristic wavelength different from those of the BZ and KESE meandering instabilities. An experimental determination of a phase diagram similar to that of Fig. 5.4 would allow a simple access to this new meandering wavelength by choosing growth conditions such that $W \simeq \mathcal{L}_{\mathrm{n}} < \mathcal{L}_{\mathrm{n2}}/2$.

5.5 Conclusion

Using the LAUKMC method, an accelerated version of the KMC method, we have constructed a phase diagram that describes the transition from step-flow to 3D layer-by-layer growth on a vicinal surface. This transition occurs through 2D nucleation in which the coalescence of islands can significantly modify the BZ meandering instability. When $\mathcal{L}_{\mathrm{n}} < W < \mathcal{L}_{\mathrm{n2}}/2$, a new type of meandering instability appears — the nucleation and coalescence meandering instability — which is governed by the correlation through space and time of nucleation sites. As the coverage increases, the meanders develop larger protrusions and ripples, and exhibit coarsening up to a wavelength which is close to the characteristic distance between mounds observed on singular surfaces. Like the KESE meandering instability, the meanders are typically initially out of phase and tend to adopt an in-phase configuration. Unlike the BZ and KESE meandering instabilities which are characterized by steps which do not deform with time, the nucleation and coalescence meandering instability steps have a time periodicity such that the spatial pattern is recovered with a 1 ML period.

In further studies, the desorption of adatoms should be considered since it modifies the effective diffusion length (before desorption) of adatoms [41, 163]. Moreover, step interactions could be included in our simulations since it has been shown that these modify the stability of a train of steps during step-flow growth [136]. These considerations would help to complete the situation depicted in this study.

The predicted nucleation and coalescence meandering instability, as it occurs for vicinal surfaces with a smaller miscut angle from a high symmetry plane than the BZ and the KESE meandering instabilities, opens the door to new possibilities for periodic self-assembly. Moreover, as it naturally leads to the appearance of mounds, it is a straightforward candidate for the growth of quantum dots.

5.6 Acknowledgments

This work was funded by *Le Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies* (FQRNT) of Québec and the *Ministère du développement économique, de l'innovation et de l'exportation* (MDEIE) of Québec. We are thankful to P. Kratzer for the initial version of the KMC code and to S. Bedwani for fruitful discussions.

5.7 Appendix A : low adatom update kinetic Monte Carlo method with a reattachment procedure

A special procedure for considering detachment events permits to speed-up our LAUKMC simulations. This idea, consisting in attempting to compensate detachment by an attachment event, has already been applied in continuum studies where an island grows locally at a velocity that is the difference between the attachment and detachment velocities [252]. When a detachment event is chosen, the atom is virtually moved to its new location and all diffusion rates are calculated. The newly detached atom can either reattach or diffuse once more. All atoms detaching from an island edge thus always perform two consecutive diffusion events. If the adatom reattaches, no update is necessary, while if it diffuses away, a complete update procedure is applied. Since this procedure forces a time correlation between those two events, great care should be taken before its application. Indeed, it artificially overestimates the detachment and attachment activation rates. While this increase has little impact for large rates, a correction is needed for smaller rates and for the deposition flux. We therefore assure that the right number of atoms were deposited on the surface during the simulations by increasing the flux when necessary. To do so, we use the fact that the number of deposited atoms should be, on average, $N = FSt$, where S is the number of sites in a monolayer and t is the simulated growth time. A new atom is deposited on the surface every time N reaches an integer value. For the growth regime investigated here, where detachment events are amongst the rarest, and where attachment events have the largest possible rates (identical to that of surface diffusion), the reattachment procedure can be used with confidence. Therefore, few simulations steps are on average necessary before the newly detached adatom can either reattach or diffuse in a different direction.

By combining our LAUKMC method with this reattachment procedure, we were able to carry out simulations nearly six times faster than with the standard KMC method, with equivalent results.

5.8 Appendix B : determination of the second layer nucleation critical size

In order to determine the second layer nucleation critical size ($\mathcal{L}_{n2}$ in Fig. 5.13), we begin by placing several circular islands of increasing radius (by increments of one atomic unit) over a flat surface. No attached atoms from the first layer islands could diffuse (including no detachment nor edge diffusion), and the deposition was allowed only on one of these islands. One ML was deposited on the islands using the LAUKMC method. Each adatom that crossed an edge of an island, thereby leaving the island, was removed from the surface. This allowed for the determination of the smallest first layer island above which a second layer island could be found. This procedure was repeated several times (∼30 times) to obtain representative statistical distributions, and to estimate the error bars shown in Fig. 5.4.

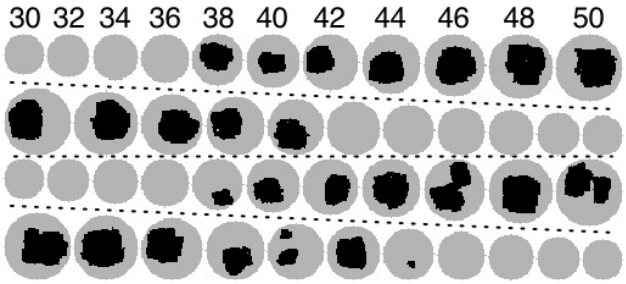

FIGURE 5.13 Surface structure used to determine the second layer nucleation critical size (here the growth temperature is 1250 K). Each row (separated by dotted lines) is used to find the smallest island (in gray) above which a second layer island (in black) can be found. The numbers above the first row indicate the diameter of the gray islands. Note that the direction of increasing gray island diameter alternates from one row to the next. Since the second nucleation length $\mathcal{L}_{n2}$ is the diameter of the smallest first layer island above which a second layer island is observed, this figure shows, from first to last row, that $\mathcal{L}_{n2}$ have values of 38, 42, 38, and 38 in normalized units.

The fact that the size of the smallest island over which a second layer island grows varies little from one simulation to the other is coherent with the work of Tersoff, Denier van der Gon and Tromp who showed that the probability of second layer nucleation varies from a value close to zero to a value of nearly one in the vicinity of a critical first layer size [250].

Indeed, when the nucleation probability is proportional to the square of the local atom density, the probability of second layer nucleation on a first layer island varies from 20% to 80% when the diameter of the island varies from 75% to 110% of $\mathcal{L}_{n2}$, approximately.

At 1250 K, the bond counting parameters described in section 5.3.2 allow to establish that the diffusion rate across an ES barrier is 2.5 % of that of a simple diffusion. Nonetheless, we observed that the size of second layer islands in Fig. 5.13 is much smaller than that of first layer islands, an indication that many adatoms have crossed the ES barrier. The fact that adatoms succeed in crossing this barrier before nucleating is, for example, responsible for the flat top of mounds created during the WC instability [164] and for the transition from 3D growth to layer-by-layer growth of Ag(111) when Sb is used as surfactant [253]. As the growth temperature increases, it becomes easier for adatoms to across the ES barrier, so that the coverage of second layer islands is even less than in Fig. 5.13.

CHAPITRE 6

DISCUSSION GÉNÉRALE

Dans l'introduction du premier volume du célèbre livre *The Feynman Lectures on Physics*, Feynman énonce ceci à propos du lien entre les théoriciens et les expérimentateurs [254].

> *Le principe de la science, la définition, presque, est la suivante :* Le test de toute connaissance est l'expérience. *L'expérience est le* seul juge *de la "vérité" scientifique. Mais quelle est la source de notre connaissance ? D'où viennent les lois à tester ? L'expérience aide à produire ces lois, en ce sens qu'elle nous fournit des indices. Mais il faut aussi de l'*imagination *pour créer, à partir de ces indices les grandes généralisations — pour deviner les merveilleux, simples, mais très étranges patrons sous-jacents, et ensuite expérimenter pour vérifier à nouveau si les hypothèses initiales étaient bonnes. Ce processus d'imagination est tellement difficile qu'il y a une division de tâches en physique : il y a des physiciens* théoriciens *qui imaginent, déduisent et devinent les nouvelles lois, mais n'expérimentent pas ; et il y a les physiciens* expérimentateurs *qui expérimentent, imaginent, déduisent et devinent.* [1]

Puisque ces lignes ont été écrites dans les années 1960, il est normal qu'il ne soit pas question des physiciens *simulateurs*. Ceux-ci élaborent des modèles théoriques qu'ils implantent en langage informatique et font des "expériences théoriques" à partir de ces modèles. La beauté de ces pseudo-expériences est que les paramètres peuvent être modifiés à la guise de l'utilisateur. Ceci est équivalent à dire à un expérimentateur qu'il a le contrôle sur *tous* les paramètres de son expérience, des matériaux qu'il peut inventer aux températures qu'il peut modifier avec toute la précision souhaitée. Il peut alors aller dans des régions non encore explorées de la science. Les physiciens simulateurs sont souvent considérés comme des théoriciens par les expérimentateurs et comme des expérimentateurs par les théoriciens. Cette crise d'identité peut facilement être résolue : les physiciens simulateurs sont à la fois théoriciens et expérimentateurs.

Les travaux de cette thèse sont ceux d'un physicien *simulateur*. Dans le chapitre 3 de cette thèse, nous avons développé un modèle permettant d'inclure les sauts à longue portée dans les simulations KMC. L'exécution des simulations a demandé beaucoup de ressources informatiques. Nous avons alors eu l'idée d'accélérer les simulations KMC en réduisant les

1. Il s'agit d'une traduction libre de l'anglais.

mises à jour des événements de diffusion simple. Une telle méthode de simulation a été développée dans le chapitre 4 et s'est avérée près de six fois plus rapide que les simulations KMC pour des conditions de croissance équivalentes. La possibilité de simuler de plus grandes surfaces sans augmenter la demande en ressources informatiques a alors permis d'étudier l'apparition de méandres en bordure des marches d'une surface vicinale et même de prédire une nouvelle forme d'instabilité de méandres due à la germination et à la coalescence d'îlots 2D. Ceci est le sujet du chapitre 5.

Dans ce chapitre, nous discutons de la pertinence des simulations KMC dans le domaine de la croissance épitaxiale dans la section 6.1. Nous y présentons les avantages ainsi que les inconvénients des simulations par rapport aux développements purement théoriques. Nous discutons aussi de l'utilité de développer des techniques de simulation efficaces qui conservent la plus grande résolution possible. Bien que la discussion concerne d'abord les instabilités de méandres pour la simple raison qu'il s'agit du phénomène que nous avons étudié plus en détail, elle est aussi valide pour la croissance épitaxiale en général. Nous terminons ce chapitre en présentant les retombées scientifiques de nos travaux et les perspectives dans les sections 6.2 et 6.3, respectivement.

6.1 Importance des simulations KMC sur le domaine de la croissance épitaxiale

Au cours des 22 dernières années, beaucoup de développements théoriques ont été faits pour comprendre comment évoluent les méandres de types BZ et KESE. L'issue de ces développements est une description assez complexe mathématiquement. Ainsi, l'un des modèles les plus complets pour décrire l'instabilité de méandres de type BZ est basé sur le formalisme des fonctions de Green [102, 141, 142]. Outre la diffusion et la désorption des atomes, ce modèle permet de considérer les phénomènes stochastiques de la diffusion, du dépôt, de la désorption, de l'attachement et du détachement des atomes. Malgré tout, il ne considère pas la germination, et encore moins les aspects stochastiques de celle-ci, qui sont particulièrement complexes à implanter [42, 43]. De plus, il ne permet pas une phase variable entre les méandres. Bref, un tel modèle serait tout à fait inefficace pour prédire et étudier l'instabilité de méandres de type NC qui est due à la corrélation temporelle et spatiale des événements de germination 2D sur une surface vicinale et qui présente des méandres dont la phase n'est pas aussi clairement identifiable que pour les méandres de types BZ et KESE.

Dans ce contexte, il est particulièrement intéressant d'avoir recours à des simulations. Celles-ci permettent d'étudier, souvent avec des paramètres relativement simples, des conditions difficilement accessibles par des modèles théoriques. C'est ainsi qu'il a été possible, par simulations KMC, de considérer l'évolution de la phase entre les méandres de type KESE qui, à partir d'une phase variable, évoluent vers un mode en phase ($\Phi = 0$) [96]. Il a aussi été possible de prédire l'apparition de monticules aux endroits où les méandres ont des défauts de phase [100]. Les simulations ont toutefois les défauts de leurs qualités. En effet, chaque simulation ne concerne que des conditions de croissance précises, ce qui rend difficile la prédiction de comportements dans les conditions non simulées. Les simulations sont donc un moyen d'extraire de l'information partielle sur un phénomène, et ce, même lorsqu'un modèle théorique n'a pas encore été développé. Il convient toutefois de préciser que les simulations numériques ne doivent pas être considérées comme inférieures aux développements théoriques. Elles sont plutôt un complément qui permet de confirmer la théorie ou même de prédire de nouveaux phénomènes tel qu'observé dans les chapitres 3 et 5.

Une autre limite à l'utilisation des simulations est que les comportements à grande échelle (temporelle et spatiale) sont difficilement accessibles. Avant de présenter la limite spatiale via (ii) l'étude couplée de la mise en paquet de marches et de l'instabilité de méandres, la limite temporelle sera considérée à travers (i) la prédiction de l'apparition de monticules lors de la croissance d'une surface vicinale.

(i) Pour étudier l'apparition de monticules comme instabilité secondaire aux méandres, Rost *et al.* ont simulé, à l'aide de la méthode KMC, la croissance de 3000 ML sur une surface de 300 sites $\times$ 300 sites. Ils arrivent à la conclusion qu'il ne semble pas y avoir apparition de monticules à long terme lorsque la barrière ES est suffisamment petite [100]. Il n'est cependant pas possible de confirmer avec certitude que des monticules n'apparaissent pas après 4000 ML, 10000 ML ou même 3001 ML, par exemple. Bref, l'extraction de la tendance lorsque $\theta \to \infty$ est surtout basée sur des spéculations. Les simulations ont donc une limite temporelle que les développements théoriques n'ont pas.

(ii) Pour étudier simultanément les phénomènes de mise en paquet de marches et de méandres sur une surface vicinale, il est nécessaire d'utiliser de grandes surfaces. Une image obtenue par microscope à force atomique (AFM) montrant ces deux types d'instabilités est présentée à la figure 6.1 [101]. On y voit des marches contenant environ 50 plans atomiques représentées par des lignes claires. Les méandres sont perçus comme de petites oscillations dans la direction parallèle aux marches.

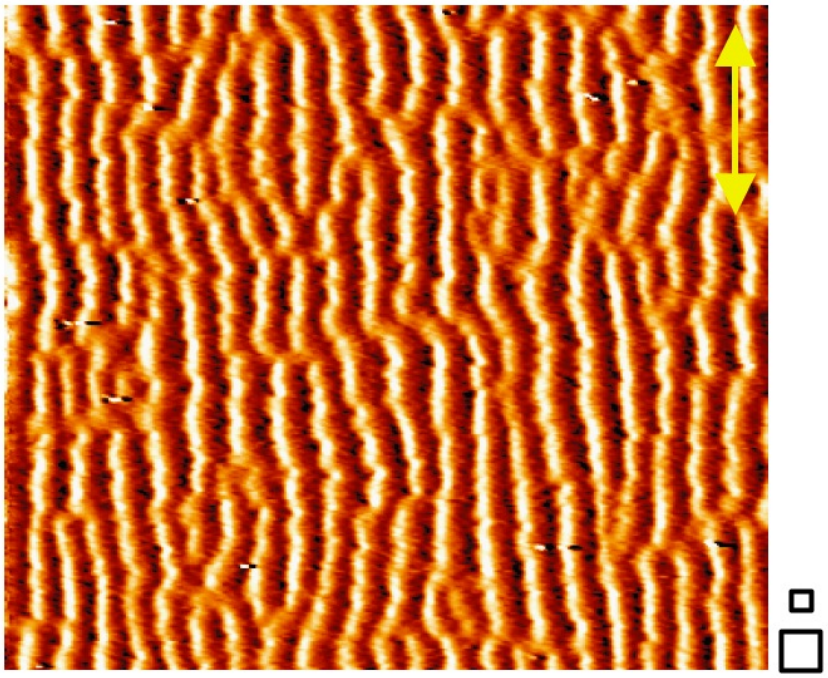

FIGURE 6.1 Image AFM obtenue lors de la croissance de Si/Si(0 0 1) à 400°C. Les marches sont orientées perpendiculairement à la direction [1 1 0] et la flèche double est parallèle aux marches. La surface a des dimensions approximatives de 4,9 μm $\times$ 4,3 μm. Les petits carrés dans le coin inférieur droit servent à donner la dimension typique des surfaces simulées par la méthode KMC. Cette figure est issue de la référence [101].

Pascale a obtenu les résultats de la figure 6.1 en effectuant la croissance de 500 nm de Si sur une surface d'environ 4,9 μm $\times$ 4,3 μm de Si(0 0 1) [2×1] avec des marches perpendiculaires à la direction [1 1 0] [101]. Pour arriver à comparer ces résultats expérimentaux avec les simulations, les dimensions seront plutôt données en distance entre atomes. Ainsi, pour la surface Si(0 0 1), la distance entre deux rangées consécutives d'atomes dans la direction [1 1 0] est de $\tilde{a} = 3{,}84$ Å, alors que la distance entre deux plans atomiques dans la direction [0 0 1] est de $\tilde{b} = 1{,}38$ Å. En normalisant les dimensions de la figure 6.1 par ces dimensions, un dépôt de $3{,}6 \times 10^3$ ML [2] a été fait sur une surface de $12{,}8 \times 10^3$ sites $\times$ $11{,}2 \times 10^3$ sites, ce qui donne un total d'atomes déposés de 5×10^{11}, approximativement. Pour arriver à reproduire une partie de ces résultats expérimentaux, Pascale a simulé la croissance de 800 ML sur des surfaces de 320 sites $\times$ 320 sites et de 640 sites $\times$ 640 sites (voir les deux carrés dans le coin inférieur droit de la figure 6.1 pour une comparaison des dimensions des simulations et de la

2. Dans la littérature, il est parfois considéré qu'une ML de Si(0 0 1) [2×1] contient deux plans atomiques successifs avec des types de reconstruction en alternance. Ici, nous considérerons qu'une ML ne contient qu'un plan atomique.

surface expérimentale), ce qui donne un nombre d'atomes maximal de $3{,}3 \times 10^8$ [101]. Les expériences considéraient alors au moins 1500 fois plus d'atomes que les simulations. Une telle différence est imputable aux ressources informatiques qui sont limitées. Bien que Pascale arrive à reproduire la mise en paquet des marches et les méandres [101], il est évident que des phénomènes à longue portée pourraient ne pas encore avoir été étudiés par les simulations KMC. Les simulations ont donc une limite spatiale que les développements théoriques n'ont pas.

Cette taille limitée des surfaces simulées fausse aussi les résultats dans certains cas. Deux de ces cas seront présentés ici. (i) Il est commun, dans les simulations KMC de considérer des conditions périodiques. Virtuellement, la surface est alors infinie puisqu'un atome qui diffuse dans une direction donnée ne rencontre jamais une frontière de simulation. Dans de telles conditions, la corrélation spatiale est forcée puisque la surface est périodique [62]. Dans le cas des méandres qui ont une longueur d'onde caractéristique, une surface trop petite peut ne pas permettre à cette longueur d'onde de se manifester. La périodicité forcée peut aussi favoriser certaines longueurs d'onde aux détriments d'autres. C'est ainsi que l'étude des conditions de l'apparition de l'instabilité des méandres a révélé des effets de bords importants. En effet, pour des surfaces trop petites, les simulations ne montrent pas de méandres dont l'amplitude tend vers l'infini lorsque le flux dépasse sa valeur critique [62, 191]. (ii) De même, pour étudier la longueur d'onde des méandres, il est commun de réduire le nombre de terrasses, ce qui diminue la possibilité de défauts de phase [96]. Les méandres évoluent alors rapidement vers le mode en phase. C'est d'ailleurs cette stratégie que nous avons appliquée dans la section 5.4 pour déterminer la longueur d'onde des méandres de type BZ. Pourtant, il est généralement observé qu'à longue portée, des défauts de phase apparaissent [51, 98, 100, 183]. Il est donc évident qu'une étude plus complète contient un grand nombre de terrasses pour ne pas empêcher les défauts de phase de se manifester.

Ces cas particuliers démontrent qu'il est nécessaire d'avoir recours à de grandes surfaces pour que les résultats des simulations soient valides. Le développement de méthodes de simulations accélérées revêt alors toute son importance. Il est donc normal de voir les méthodes hybrides et multiéchelles qui permettent de traiter les différentes portions de la surface avec des niveaux de précision différents se multiplier [21, 255]. C'est dans cette optique que s'inscrit le développement de notre méthode LAUKMC qui permet, par rapport à la méthode KMC, de traiter des systèmes de tailles égales plus rapidement ou de simuler dans des temps égaux des systèmes de tailles plus grandes. Bien que l'application de cette méthode ait été faite pour l'étude de l'instabilité de méandres sur une surface vicinale (voir

chapitre 5), l'accélération est possible pour toute simulation de croissance épitaxiale. Par exemple, l'étude de l'effet de l'interaction élastique entre les marches d'une surface vicinale demande de considérer une portée d'interaction beaucoup plus grande qu'entre les plus proches voisins ou second plus proches voisins, ce qui augmente significativement les temps de simulation. L'étude de phénomènes de diffusion concertés a le même effet. Notons au passage que la méthode LAUKMC permet une diminution des temps de simulation d'autant plus importante que la portée des interactions est grande.

Bien sûr, il pourrait être souhaitable d'utiliser un niveau d'approximation plus grossier que pour les simulations KMC (qui est le même que pour les simulation LAUKMC) pour diminuer encore plus les temps de simulation. À ce titre, le formalisme des courbes de niveau (LS) [92], lorsqu'il est appliqué à la croissance épitaxiale, permet d'accéder facilement à des dimensions de surface 10 μm $\times$ 10 μm en utilisant une grille de simulation plus grossière [256]. Toutefois, pour y parvenir, plusieurs approximation sont faites : la diffusion des atomes est considérée collectivement via une densité d'atomes et cette diffusion est déterministe, la probabilité germination est proportionnelle au carré de la densité locale d'atomes, et les bordures d'îlots évoluent de façon continue. En raison de ces approximations, les simulations LS ne parviennent pas à atteindre une résolution microscopique et ne donnent qu'une tendance à long terme et à grande échelle spatiale de l'évolution de la surface. Lorsque la description microscopique n'est pas nécessaire, les LS sont particulièrement appropriées puisqu'elles sont plus rapides que les simulations KMC. Toutefois, dans les cas où la résolution microscopique est nécessaire, comme dans le régime d'agrégation limitée par la diffusion, il est plus pertinent d'utiliser des simulations KMC. L'un des désavantages majeurs des simulations LS est que la description continue de la bordure des îlots (ou des terrasses) fait en sorte qu'il n'est plus simple de favoriser l'attachement à un cran par rapport à l'attachement à un site comportant moins de plus proches voisins. Ceci peut être considéré partiellement via la courbure locale κ de la bordure, mais ce traitement est d'autant moins précis que la grille numérique est large.

Dans les cas où une résolution microscopique est souhaitable, voire nécessaire, pourquoi ne pas avoir recours à un niveau de précision encore plus poussé ? Les simulations KMC ont déjà un niveau d'approximation grossier par rapport aux simulations par MD qui sont cohérentes avec la mécanique quantique. Les simulations par MD ont en effet une résolution atomique qui permet de considérer le mouvement des atomes entre les sites de la grille utilisée dans l'approximation SOS généralement implantée dans les simulations KMC. Dans tous les cas, la plus petite résolution est souhaitable, mais dans la mesure où les ressources informatiques sont limitées, les simulations KMC constituent un choix judicieux qui offre un

bon compromis entre la résolution (qui est microscopique plutôt qu'atomique comme dans les simulations par MD) et la taille des surfaces (qui contiennent plusieurs millions d'atomes plutôt que plusieurs milliards comme dans les simulations LS).

Avec l'augmentation de la rapidité de traitement des ordinateurs, les simulations KMC pourront considérer de plus en plus d'atomes. Elles tendront alors vers une taille cohérente avec les expériences de croissance, tout en gardant une précision microscopique.

6.2 Retombées scientifiques

À l'image des trois chapitres de résultats de cette thèse (chapitres 3 à 5), les retombées scientifiques de nos travaux peuvent être divisées en trois catégories. Dans cette section, nous présentons donc les retombées scientifiques de chaque chapitre individuellement.

Suite à l'étude effectuée dans le chapitre 3, il est clair que la détermination expérimentale du coefficient de diffusion doit être faite avec attention. Il ne suffit pas d'évaluer le coefficient de diffusion pour différentes températures et de déterminer l'énergie d'activation à l'aide d'une courbe théorique de type Arrhenius de la forme $D = D_0 e^{-\Delta E/k_B T}$. En effet, le coefficient de diffusion suit une tendance supra-Arrhenius lorsque les sauts de longue portée s'appliquent. Il est donc nécessaire, pour extraire l'énergie d'activation de la diffusion simple de comparer les résultats expérimentaux avec des simulations. Ceci est particulièrement important lorsque le nombre de sauts de portée ℓ ($\mathcal{N}_\ell$) est significatif par rapport au nombre de sauts entre plus proches voisins ($\mathcal{N}_1$), tel qu'observé expérimentalement pour la diffusion de Pd sur du W(2 1 1) à 133 K, alors que $\mathcal{N}_2/\mathcal{N}_1 = 0{,}20$ et $\mathcal{N}_3/\mathcal{N}_1 = 0{,}13$ [10].

Les sauts à longue portée ne semblent pas être universels sur toutes les surfaces et sont difficiles à observer expérimentalement [3]. Il est donc normal qu'il ne soit pas commun de les inclure dans les simulations KMC. Toutefois, plusieurs autres approximations sont fréquentes pour les simulations KMC et les modèles d'équations de taux (*rate equations*) dans la littérature et il est nécessaire de les remettre en question. (i) Par exemple, le régime d'agrégation irréversible est souvent imposé : tous les atomes qui s'attachent à la bordure d'un îlot ou d'une terrasse ne peuvent alors pas s'en détacher. En plus de violer le critère de balance détaillée cohérent avec l'équilibre thermodynamique [257], cette approximation n'est valide qu'à basse température, alors que le taux de détachement des atomes est faible. Dès que l'activation de tels événements devient importante, la rugosité des bordures en est affectée, de même que la densité d'atomes et d'îlots de petites tailles. (ii) La taille critique

est aussi souvent fixée à une valeur précise (par exemple dans la référence [227]). Cette taille critique correspond à la taille des agrégats d'atomes tout juste avant qu'un îlot soit stable par rapport à la fragmentation [258]. Dans les équations de taux et les simulations KMC, il est commun d'utiliser une seule taille critique pour simplifier les calculs. En fait, le portrait est beaucoup plus complexe. Nous avons en effet observé qu'en régime d'agrégation fortement réversible, tous les îlots sont instables par rapport à la fragmentation, c'est-à-dire que tous les îlots peuvent perdre des atomes au point de se fragmenter [259]. Évidemment, les îlots les plus gros, qui ont un plus grand périmètre, ont une probabilité plus grande de capter des atomes environnants alors que les atomes au centre sont "protégés", mais la transition d'îlot stable à instable n'est pas nette. De plus, la stabilité des îlots est fortement associée à l'organisation de ses atomes et non pas seulement à sa taille. En effet, les îlots ayant une plus grande rugosité sont moins nombreux que les autres. Ceci est détecté par une densité surfacique inférieure des petits îlots qui ne peuvent adopter une forme compacte (par exemple les îlots formés de trois, cinq ou sept atomes).

Grâce à l'étude effectuée dans le chapitre 4, il est possible de faire des simulations plus rapides que les simulations KMC en raison d'une meilleure gestion de la mise à jour de la liste des événements. L'approche proposée permet de réduire les temps de simulation d'un facteur quatre en régime d'écoulement de marches, par exemple. Une stratégie supplémentaire de rattachement immédiat suivant un détachement permet de réduire davantage les temps de simulations, pour une réduction totale d'un facteur approximatif de six. Cette accélération peut soit être utilisée pour obtenir plus rapidement une distribution statistique d'un comportement observé pendant les simulations ou élargir les surfaces simulées. Dans le second cas, il est alors possible d'étudier des phénomènes à longue portée. Par exemple, l'autoassemblage de points quantiques est pressenti comme une approche possible pour la synthèse automatisée de compostantes électroniques [260]. La simulation d'un tel autoassemblage demande minimalement d'avoir une surface capable de contenir plusieurs points quantiques qui peuvent facilement être formés de plusieurs millions d'atomes, chacun [261, 262]. La possiblité de simuler des surfaces plus grandes dans des temps équivalents devient alors particulièrement intéressante.

À partir de l'étude effectuée dans le chapitre 5, nous comprenons mieux les conditions menant à la transition d'un régime d'écoulement de marches à un régime de croissance tridimensionnelle couche par couche. Bien que le diagramme de phase que nous avons obtenu n'est valide que pour des paramètres de simulation très spécifiques, l'analyse faite à partir d'un tel diagramme est valide pour les diagrammes de phases qui pourraient être obtenus

expérimentalement, par exemple. Il devient alors possible, pour un expérimentateur, de choisir les conditions de croissance menant à une longueur d'onde de méandres particulière. Les choix de cette longueur d'onde sont désormais au nombre de trois, correspondant aux trois différents mécanismes menant à l'apparition de méandres en bordure des marches d'une surface vicinale : mécanisme de Bales-Zangwill (BZ), mécanisme de la barrière de Ehrlich-Schwoebel de cran (KESE) et mécanisme de germination et coalescence d'îlots avec la bordure des marches (NC). Ce choix est intéressant dans la mesure où les méandres peuvent être utilisés comme patron pour la croissance de points quantiques, ces dernier ayant une préférence pour certaines facettes [261]. D'ailleurs, dans l'instabilité de méandres de type NC, les événements de germination sont corrélés, ce qui permet un autoassemblage des monticules, qui peuvent alors agir comme précurseurs pour des points quantiques.

6.3 Perspectives

Dans cette thèse, la méthode KMC a été largement utilisée. L'un des problèmes majeurs de cette méthode est que l'utilisateur doit préciser au préalable tous les événements possibles et établir leurs taux d'activation. Par soucis de simplicité, nous n'avons permis que des événements basés sur un modèle qui compte les liens entre plus proches voisins. Ceci signifie que nous avons négligé plusieurs événements concertés, de même que des voies de diffusion alternatives. Ainsi, nous considérons que le passage de la surface d'une configuration A à une configuration B ne peut se faire que d'une seule façon. Pourtant, des mécanismes d'échange sont possibles et même fréquents sur les surfaces [3] et ceux-ci doivent être considérés simultanément avec les sauts simples. De plus, nous considérons que la surface est sans mémoire en ce sens que les taux d'activation des événements de diffusion sont indépendants des événements précédents. Toutefois, un modèle plus complet de la théorie des taux de réaction considère que les événements de diffusion ne sont pas sans mémoire [14, 15]. Il n'en demeure pas moins que les simulations KMC sont utilisées largement dans la littérature car elles sont semi-réalistes en ce sens qu'elles permettent, avec un choix judicieux de processus de diffusion possible, de reproduire plusieurs phénomènes. Même avec un modèle basé sur le nombre de liens entre plus proches voisins tel que celui que nous avons utilisé dans cette thèse, il est possible, par exemple, de reproduire les oscillations observées par diffraction d'électrons de haute énergie après réflexion (*RHEED*) sur des sufaces vicinales de GaAs(0 0 1) [248] par simulation KMC [246, 247]. Par conséquent, malgré les approximations faites, nous pouvons saisir une bonne partie de la physique de la croissance, particulièrement dans des domaines où peu d'études ont été faites, comme ceux des sauts à longue portée ou des

méandres produits par la coalescence d'îlots avec la terrasse d'une surface vicinale.

Dans le chapitre 3, un modèle a été développé pour inclure les sauts à longue portée dans les simulations KMC. Ce modèle est simpliste en ce sens qu'il considère que les retours en arrière ne sont pas possibles. En fait, de tels retours pourraient même être la norme plutôt que l'exception [3]. Dans la mesure où les retours en arrière s'appliquent, nous n'avons fait que surestimer le nombre de sauts en avant, ce qui est équivalent à sous-estimer l'énergie d'activation des sauts à longue portée. En d'autres mots, les tendances prédites par nos simulations sont encore valides, seulement avec des énergies d'activation de sauts à longue portée légèrement plus faibles que celles annoncées. Il convient entre autres de remarquer que nos simulations doivent être considérées comme un travail initial à poursuivre, dans l'optique où peu de simulations ont été faites sur le sujet des sauts à longue portée.

Par ailleurs, les résultats du chapitre 3 ont tous été obtenus en appliquant la règle de Meyer-Neldel (MNR), laquelle est très controversée dans le milieu scientifique. Nos simulations ne sont pas un plaidoyer sur l'application généralisée de la MNR. Elles tentent plutôt d'attirer l'attention sur les impacts qu'auraient cette loi dans les cas où elle s'applique. La portée de nos résultats ne se limite toutefois pas aux surfaces pour lesquelle la MNR s'applique. En effet, la section 3.10.1 montre qu'il est possible d'obtenir des surfaces équivalentes aux nôtres en n'appliquant pas la MNR. Une simple modification du flux et de la température de croissance est nécessaire. En fait, tant que la température (T) est inférieure à la température isocinétique (T_{iso}) lorsque la MNR s'applique, il est possible d'obtenir des surfaces équivalentes sans appliquer la MNR. En revanche, lorsque la $T > T_{\text{iso}}$, des surfaces équivalentes ne sont pas possibles si on ne considère pas la MNR. Cette dernière situation n'a toutefois pas été considérée lors de nos simulations.

Dans le chapitre 4, la méthode LAUKMC a été développée. Cette méthode ne comporte aucune approximation par rapport à la méthode KMC, ce qui fait que les limites de la méthode KMC définies au début de cette section sont aussi celles de la méthode LAUKMC. Nous avons ainsi développé une méthode de simulation plus rapide sans affecter le formalisme de la méthode KMC elle-même. Puisque la méthode *first passage kinetic Monte Carlo*, à l'instar de la méthode LAUKMC, ne fait aucune approximation par rapport à la méthode KMC, il serait intéressant, dans des travaux futurs, de comparer la performance de ces deux méthodes dans des situations de croissance équivalentes. Comme l'accélération de la méthode LAUKMC par rapport aux simulations KMC est d'autant plus grande que la portée d'interaction est importante, nous souhaitons aussi faire une étude quantitative de cette

situation en considérant, par exemple, que les interactions en seconds et troisièmes plus proches voisins sont possibles.

Lorsque la procédure de rattachement immédiat est appliquée dans la méthode LAUKMC, ce rattachement immédiat des atomes nouvellement détachés de la bordure des îlots (ou des terrasses) contrevient à la nature stochastique des simulations KMC en forçant une corrélation temporelle entre certains événements. Cette corrélation fait en sorte que les taux d'activation des événements d'attachement (Γ_{att}) et de détachement (Γ_{det}) sont artificiellement supérieurs aux valeurs choisies au début de la simulation. Pour compenser partiellement ces taux d'activation gonflés, le flux doit être modifié dynamiquement pendant les simulations, sans quoi le nombre d'atomes déposés aurait été légèrement faussé. De la même manière, il faudrait augmenter artificiellement le taux d'activation de tous les autres événements de diffusion. Ceci n'a pas été fait dans nos simulations car les événements de détachement sont parmi les plus rares sur la surface. Pour les événements ayant un taux d'activation (Γ) très supérieur à Γ_{det}, l'augmentation de Γ_{det} est négligeable par rapport à Γ. En revanche, pour les événements plus rares (comme l'arrivée de nouveaux atomes sur la surface), cette augmentation est considérable. Qualitativement, nos simulations LAUKMC ont donné des résultats comparables à ceux des simulations KMC, même lorsque la procédure de rattachement faisait diminuer le temps de simulation de 50%. [3] Une étude systématique de l'effet de la procédure de rattachement est toutefois nécessaire pour que son application soit gérée par le code de simulation lui-même. Nous désirons donc, dans nos prochains travaux, établir des critères permettant de déterminer et possiblement de corriger les effets secondaires de cette procédure sur les taux d'activation.

Dans le chapitre 5, la méthode LAUKMC développée au chapitre 4 a été utilisée pour étudier l'impact de la germination sur la croissance d'une surface vicinale. Un diagramme de phase a été produit pour arriver à prédire l'évolution d'une surface vicinale en fonction de la largeur (W) des terrasses. Ce diagramme présente les longueurs de germination de première ($\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$) et seconde ($\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$) couches en fonction du coefficient de diffusion. Les valeurs de $\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$ et $\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$ sont assez complexes à obtenir. Selon Politi et Villain, $\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$ est donnée par la largeur des terrasses pour lesquelles un germe apparaît [178]. Toutefois, cette définition soulève plusieurs questions. Quel est le délai maximal d'apparition d'un tel germe ? Dans un régime d'agrégation réversible, faut-il aussi considérer les germes instables ou seulement ceux qui ont une probabilité faible de se fragmenter ? Considérant que la probabilité de voir une germe

3. En régime d'écoulement de marche, le temps de simulation des simulation LAUKMC par rapport aux simulations KMC est réduit d'un facteur approximatif de 4 sans procédure de rattachement et d'un facteur d'environ 6 lorsque cette procédure est appliquée.

apparaître augmente avec la longueur (dans la direction parallèle aux marches) des terrasses, quelle est la longueur (L) des terrasses à utiliser ? Dans notre étude, nous avons considéré que $\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$ était la largeur d'une terrasse sur laquelle apparaissait un germe stable (de taille comparable à W) pendant le dépôt d'une monocouche. Concernant la longueur des terrasses, nous avons vérifié que lorsque $L \gg W$, $\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$ varie très peu avec L et avons donc choisi une valeur universelle de 1500 sites, que nos résultats permettaient de juger suffisamment grande.

Pour ce qui est de l'obtention de $\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$, il s'agit de la taille critique des îlots pour laquelle un germe de deuxième couche apparaît. Nous avons donc choisi de simuler le dépôt d'une monocouche sur des îlots ronds inaltérables afin de déterminer le diamètre minimal de l'îlot de première couche sur lequel un îlot de deuxième couche stable était observé.

Il est à noter qu'il n'existe pas dans la littérature une tendance unanime pour les longueurs de germination [53, 169, 172, 188, 190, 249, 250] et que nos résultats ne permettent pas de sélectionner une tendance comme plus valide qu'une autre. Dans de prochains travaux, nous voulons, à partir d'une équation de diffusion continue des atomes, donner une description de ces longueurs qui soit cohérente avec nos résultats de simulation.

La difficulté d'obtention de $\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$ et $\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$ fait en sorte que nos résultats sont semi-quantitatifs. Il n'en demeure pas moins qu'il est possible de prédire qualitativement l'évolution des surfaces vicinales ayant une largeur donnée. Bien que le diagramme de phase obtenu ne s'applique que pour nos paramètres de simulation, les prédictions qui en découlent sont universelles : il suffit de tracer le diagramme de phase de la surface à étudier.

La dernière partie du chapitre 5 présente un nouveau type d'instabilité de méandres dû à la germination et à la coalescence d'îlots sur les terrasses. Nous avons vérifié pour deux températures (1400 et 1450 K) que dans les conditions appropriées ($W \simeq \mathcal{L}_{\mathrm{n}} < \mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$) l'instabilité apparaissait. Bien qu'il soit logique de croire que le portrait est le même pour d'autres températures de croissance, il n'est pas possible, pour l'instant, de confirmer que cette instabilité est observée de façon générale. Nous souhaitons donc vérifier à l'aide de simulations si cette instabilité se manifeste pour d'autres surfaces en modifiant les paramètres de croissance.

Nous désirons aussi élaborer un modèle de la germination et de la croissance d'îlots considérant que la probabilité de germination locale est proportionnelle au carré de la densité d'atomes pour arriver à prédire le phénomène de *coarsening* observé pour la longueur d'onde

des méandres. Un tel modèle, bien que simpliste (en ce sens que la germination est beaucoup plus complexe à considérer) permettra tout de même de comprendre et potentiellement de reproduire une partie des résultats de simulation.

CHAPITRE 7

CONCLUSION

L'objectif principal de cette thèse était d'étudier les phénomènes cinétiques à longue portée lors de la croissance épitaxiale à l'aide de la méthode Monte Carlo cinétique, cette méthode étant le fil directeur de notre travail.

Nous avons débuté par étudier un cas particulier, soit celui de la croissance épitaxiale en présence de sauts à longue portée dans un régime d'agrégation réversible. Cette étude nous a permis de constater à quel point les simulations KMC peuvent demander d'importantes ressources informatiques, particulièrement lorsque l'événement le plus fréquent est aussi celui avec le plus grand taux d'activation. Nous avons alors utilisé une stratégie pour réduire le temps de calcul des simulations KMC en diminuant le nombre de mises à jour de la liste d'événements dans la méthode KMC sans altérer la méthode elle-même. Dans la dernière partie de notre travail, nous avons utilisé le nouvel algorithme de simulation accéléré pour étudier un nouveau type d'instabilité de méandres qui apparaît lorsque la germination et la coalescence des îlots avec les terrasses d'une surface vicinale se produit.

Le chapitre 3 de cette thèse a été consacré à l'étude de l'impact des sauts à longue portée, du régime d'agrégation réversible et de la règle de Meyer-Neldel (MNR) sur la croissance épitaxiale sur une surface singulière lorsque moins d'une monocouche est déposée. Individuellement, les sauts à longue portée et le régime d'agrégation fortement réversible augmentent tous les deux la densité d'adatomes. Lorsqu'ils sont combinés, des effets synergiques sont observés puisqu'un grand nombre d'atomes se détachent de la bordure des îlots et que les sauts à longue portée contribuent à les éloigner, retardant leur rattachement. La densité d'adatomes augmente alors loin des îlots et de nombreux germes métastables sont observés. D'ailleurs, la densité de ces germes est tellement importante qu'elle mène à l'apparition d'une distribution bimodale de la taille des îlots, les modes étant d'autant plus séparés que le régime d'agrégation est fortement réversible et que les sauts ont une grande portée maximale. Par ailleurs, les sauts à longue portée font en sorte que le coefficient de diffusion suit un comportement de type supra-Arrhenius qui est d'autant plus marqué que la portée maximale des saut est grande. Bien qu'il soit possible de compenser l'augmentation du coefficient de diffusion due aux sauts à longue portée par une diminution de la température de croissance, la morphologie de la surface obtenue est très différente de celle observée lorsque

les sauts à longue portée ne s'appliquent pas. Ceci s'explique par la différence entre les taux d'activation des autres processus de diffusion. Bien que tous ces résultats aient été obtenus lorsque la MNR s'appliquait, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des morphologies de surface identiques en modifiant simplement le flux et la température de croissance.

Les simulations du chapitre 3 ont demandé beaucoup de ressources informatiques. En effet, les simulations KMC sont d'autant plus lourdes que la portée des interactions est grande, ce qui est le cas des sauts à longue portée. Cette situation est due au fait qu'une mise à jour de la liste des événements possibles est nécessaire à chaque pas de simulation et que la mise à jour doit être faite pour tous les sites inclus à l'intérieur du rayon d'interaction. Cette constatation a permis d'élaborer, dans le chapitre 4 la méthode LAUKMC qui contribue à accélérer les simulations KMC. L'idée de base est que la mise à jour de la liste des événements peut être réduite pour la diffusion des adatomes qui ne sont pas dans le rayon d'interaction d'un autre atome. La méthode LAUKMC s'est avérée plus de quatre fois plus rapide que les simulations KMC standard dans un régime d'écoulement de marches (SF). Une seconde stratégie a alors été utilisée pour accélérer davantage les simulations : le rattachement immédiat des atomes nouvellement détachés de la bordure d'un îlot ou d'une terrasse est tenté pour éviter de faire des mises à jour inutiles. En effet, lorsque le coefficient de diffusion pour l'attachement est comparable ou supérieur au coefficient de diffusion libre, les atomes nouvellement détachés ont une grande probabilité de se rattacher au site qu'ils viennent de quitter. En permettant ce rattachement immédiat, les mises à jour de deux événements successifs qui s'annulent sont évitées, ce qui permet une accélération des simulations. Cette accélération est particulièrement importante dans un régime d'agrégation fortement réversible. Ainsi, lorsque la procédure de rattachement est appliquée à la méthode LAUKMC, nous avons observé que nos simulations de SF étaient près de six fois plus rapides que les simulations KMC.

Dans le chapitre 5, la méthode LAUKMC a été utilisée pour étudier l'instabilité de méandres qui se manifeste pendant la croissance épitaxiale de surfaces vicinales. Nous avons tout d'abord observé qu'en régime SF, la longueur d'onde des méandres de type Bales-Zangwill (BZ) semble peu affectée par la largeur (W) des terrasses lorsque celle-ci est petite. Lorsque W croît, la longueur d'onde des méandres croît linéairement avec W. Ces observations doivent toutefois être révisées quand la germination est permise sur la surface. En effet pour un W suffisamment grand, des germes apparaissent et viennent perturber les méandres. Les comportements peuvent être prédits par l'établissement d'un diagramme de phase illustrant les longueurs de germination de première ($\mathcal{L}_{\mathrm{n}}$) et de seconde ($\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$) couches.

Lorsque la probabilité de germination est faible (ou de façon équivalente lorsque $W < \mathcal{L}_{\mathrm{n}}$), peu de germes sont observés et les rares qui apparaissent ne perturbent pas trop les méandres qui ont suffisamment de temps pour se "réparer" avant la coalescence d'un autre îlot. Dès que $W > \mathcal{L}_{\mathrm{n}}$, de nombreux germes apparaissent et perturbent la phase entre les méandres de type BZ qui ne sont alors plus visibles. À mesure que W tend vers $\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$, plus de germes apparaissent sur la surface et leur coalescence laisse des îlots vacants qui sont d'autant plus difficiles à combler que la barrière ES est grande. Le retard de remplissage de ces îlots vacants modifie alors la probabilité de germination des îlots successifs qui deviennent de plus en plus gros. Lorsque $W > \mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$, la tendance observée diffère seulement par le fait que des germes de deuxième couche apparaissent au-dessus des îlots de première couche qui atteignent une taille suffisamment grande. Le régime de croissance tridimensionnelle couche par couche (3DLBL) se manifeste alors.

Par ailleurs, lorsque $W \simeq \mathcal{L}_{\mathrm{n}}$, il est possible d'observer une nouvelle instabilité de méandres due à la germination et à la coalescence d'îlots avec les terrasses. Cette instabilité se manifeste parce que les sites de germination sont corrélés dans le temps et l'espace. En effet, la coalescence d'îlots avec la terrasse voisine augmente localement la largeur de la terrasse qui a alors une plus grande probabilité de voir croître un autre germe. Les îlots laissés vacants suite à la coalescence de même que l'augmentation de la taille des saillies qui dépasse $\mathcal{L}_{\mathrm{n2}}$ font en sorte que des monticules apparaissent sur la surface vicinale. D'ailleurs, la longueur d'onde des méandres de cette instabilité tend, à long terme vers la longueur d'onde des monticules observés lors de la croissance en régime 3DLBL sur une surface singulière.

Nos travaux ont des implications directes au niveau de la compréhension de l'impact des sauts de longue portée et du régime d'agrégation réversible lors de la croissance épitaxiale. Grâce à la méthode LAUKMC que nous avons développée, il est possible de faire des simulations plus rapidement et de traiter des surfaces plus grandes. Ceci est particulièrement intéressant pour l'étude des phénomènes cinétiques à longue portée ou à long terme qui sont généralement difficiles d'accès par les simulations KMC standard en raison des grandes ressources informatiques demandées. Finalement, notre étude de l'impact de la germination sur la croissance de surfaces vicinales permet aux expérimentateurs de mieux prédire les conditions de croissance à utiliser pour contrôler la longueur d'onde des méandres qui pourraient être utilisés pour l'autoassemblage de points quantiques, par exemple.

RÉFÉRENCES

[1] Semiconductor Industry Association, "http ://www.sia-online.org/," 2011.

[2] R. Farrow, *Molecular Beam Epitaxy - Applications to Key Materials*. William Andrew Publishing/Noyes, 1995.

[3] G. Antczak et G. Ehrlich, "Jump processes in surface diffusion," *Surface Science Reports*, vol. 62, no. 2, pp. 39 – 61, 2007.

[4] B. D. Yu et M. Scheffler, "Anisotropy of growth of the close-packed surfaces of silver," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 1095–1098, 1996.

[5] C. M. Chang, C. M. Wei, et S. P. Chen, "Self-diffusion of small clusters on fcc metal (1 1 1) surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, pp. 1044–1047, 2000.

[6] M.-C. Marinica, C. Barreteau, M.-C. Desjonquères, et D. Spanjaard, "Influence of short-range adatom-adatom interactions on the surface diffusion of Cu on Cu(111)," *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 075415, 2004.

[7] K. Kyuno et G. Ehrlich, "Diffusion and dissociation of platinum clusters on Pt(1 1 1)," *Surface Science*, vol. 437, no. 1–2, pp. 29 – 37, 1999.

[8] B. Borovsky, M. Krueger, et E. Ganz, "Piecewise diffusion of the silicon dimer," *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1598–1601, 1999.

[9] J. C. Hamilton, M. R. Sørensen, et A. F. Voter, "Compact surface-cluster diffusion by concerted rotation and translation," *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. R5125–R5128, 2000.

[10] D. C. Senft, "Atomic jump lengths in surface diffusion : Experiment and theory," *Applied Surface Science*, vol. 94–95, no. 0, pp. 231 – 237, 1996.

[11] D. C. Senft et G. Ehrlich, "Long jumps in surface diffusion : One-dimensional migration of isolated adatoms," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, pp. 294–297, 1995.

[12] G. Antczak et G. Ehrlich, "Long jump rates in surface diffusion : W on W(1 1 0)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 166105, 2004.

[13] G. Antczak et G. Ehrlich, "Long jumps in diffusion of iridium on W(1 1 0)," *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 115422, 2005.

[14] H. Kramers, "Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions," *Physica*, vol. 7, no. 4, pp. 284 – 304, 1940.

[15] P. Hänggi, P. Talkner, et M. Borkovec, "Reaction-rate theory : Fifty years after Kramers," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 62, pp. 251–341, 1990.

[16] W. J. Stewart, *Probability, Markov chains, queues and simulation : The mathematical basis of performance modeling*. Princeton University Press, 5ème éd., 2009.

[17] H. Müller-Krumbhaar et K. Binder, "Dynamic properties of the Monte Carlo method in statistical mechanics," *Journal of Statistical Physics*, vol. 8, pp. 1–24, 1973.

[18] K. Binder et D. W. Heermann, *Monte Carlo simulation in statistical physics : An introduction*. Springer, 5ème éd., 2010.

[19] K. A. Fichthorn et W. H. Weinberg, "Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 95, no. 2, pp. 1090–1096, 1991.

[20] R. Ghez, *A primer of diffusion problems*. A Wiley-Interscience publication, Wiley, 1988.

[21] A. Chatterjee et D. Vlachos, "An overview of spatial microscopic and accelerated kinetic Monte Carlo methods," *Journal of Computer-Aided Materials Design*, vol. 14, pp. 253–308, 2007.

[22] A. Bortz, M. Kalos, et J. Lebowitz, "A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems," *Journal of Computational Physics*, vol. 17, no. 1, pp. 10 – 18, 1975.

[23] B. J. Alder et T. E. Wainwright, "Phase transition for a hard sphere system," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 27, no. 5, pp. 1208–1209, 1957.

[24] B. J. Alder et T. E. Wainwright, "Studies in molecular dynamics. I. General method," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 31, no. 2, pp. 459–466, 1959.

[25] G. Evangelakis et N. Papanicolaou, "Adatom self-diffusion processes on (0 0 1) copper surface by molecular dynamics," *Surface Science*, vol. 347, no. 3, pp. 376 – 386, 1996.

[26] G. Boisvert et L. J. Lewis, "Self-diffusion of adatoms, dimers, and vacancies on Cu(1 0 0)," *Phys. Rev. B*, vol. 56, pp. 7643–7655, 1997.

[27] E. Fermi, *Thermodynamics*. Dover Publications, 1956.

[28] C. Misbah, O. Pierre-Louis, et Y. Saito, "Crystal surfaces in and out of equilibrium : A modern view," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, pp. 981–1040, 2010.

[29] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, et E. Teller, "Equation of state calculations by fast computing machines," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, no. 6, pp. 1087–1092, 1953.

[30] K. J. Laidler et M. C. King, "Development of transition-state theory," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, no. 15, pp. 2657–2664, 1983.

[31] F. F. Abraham et G. M. White, "Computer simulation of vapor deposition on two-dimensional lattices," *Journal of Applied Physics*, vol. 41, no. 4, pp. 1841–1849, 1970.

[32] G. H. Gilmer et P. Bennema, "Simulation of crystal growth with surface diffusion," *Journal of Applied Physics*, vol. 43, no. 4, pp. 1347–1360, 1972.

[33] D. T. Gillespie, "A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions," *Journal of Computational Physics*, vol. 22, no. 4, pp. 403 – 434, 1976.

[34] T. P. Schulze, "Kinetic Monte Carlo simulations with minimal searching," *Phys. Rev. E*, vol. 65, p. 036704, 2002.

[35] P. Chen, T. Y. Wang, et M. F. Luo, "A statistical simulation approach for early stage thin-film growth from vapor-deposited atoms," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 127, no. 14, p. 144714, 2007.

[36] T. P. Schulze, P. Smereka, et W. E, "Coupling kinetic Monte-Carlo and continuum models with application to epitaxial growth," *Journal of Computational Physics*, vol. 189, no. 1, pp. 197 – 211, 2003.

[37] T. P. Schulze, "A hybrid scheme for simulating epitaxial growth," *Journal of Crystal Growth*, vol. 263, no. 1–4, pp. 605 – 615, 2004.

[38] C.-C. Chou et M. L. Falk, "Multiscale diffusion Monte Carlo simulation of epitaxial growth," *Journal of Computational Physics*, vol. 217, no. 2, pp. 519 – 529, 2006.

[39] L. Mandreoli, J. Neugebauer, R. Kunert, et E. Schöll, "Adatom density kinetic Monte Carlo : A hybrid approach to perform epitaxial growth simulations," *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 155429, 2003.

[40] G. Russo, L. M. Sander, et P. Smereka, "Quasicontinuum Monte Carlo : A method for surface growth simulations," *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 121406, 2004.

[41] W. K. Burton, N. Cabrera, et F. C. Frank, "The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 243, no. 866, pp. 299–358, 1951.

[42] P. Politi et C. Castellano, "Process of irreversible nucleation in multilayer growth. I. Failure of the mean-field approach," *Phys. Rev. E*, vol. 66, p. 031605, 2002.

[43] P. Politi et C. Castellano, "Process of irreversible nucleation in multilayer growth. II. Exact results in one and two dimensions," *Phys. Rev. E*, vol. 66, p. 031606, 2002.

[44] J. P. DeVita, L. M. Sander, et P. Smereka, "Multiscale kinetic Monte Carlo algorithm for simulating epitaxial growth," *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 205421, 2005.

[45] T. Opplestrup, V. V. Bulatov, G. H. Gilmer, M. H. Kalos, et B. Sadigh, "First-passage Monte Carlo algorithm : Diffusion without all the hops," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, p. 230602, 2006.

[46] T. Oppelstrup, V. V. Bulatov, A. Donev, M. H. Kalos, G. H. Gilmer, et B. Sadigh, "First-passage kinetic Monte Carlo method," *Phys. Rev. E*, vol. 80, p. 066701, 2009.

[47] V. I. Tokar et H. Dreyssé, "Accelerated kinetic Monte Carlo algorithm for diffusion-limited kinetics," *Phys. Rev. E*, vol. 77, p. 066705, 2008.

[48] G. Nandipati, Y. Shim, et J. G. Amar, "First-passage time approach to kinetic Monte Carlo simulations of metal (1 0 0) growth," *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 235415, 2010.

[49] G. Prévot, "Ostwald ripening of three-dimensional clusters on a surface studied with an ultrafast kinetic Monte Carlo algorithm," *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 045434, 2011.

[50] V. I. Tokar et H. Dreyssé, "Universality in size distributions of irreversibly grown epitaxial islands : Kinetic Monte Carlo simulations and the rate equations study," *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 161403, 2009.

[51] T. Maroutian, L. Douillard, et H.-J. Ernst, "Morphological instability of Cu vicinal surfaces during step-flow growth," *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 165401, 2001.

[52] P. Müller et J. étois, "Low distortion reflection electron microscopy for surface studies," *Surface Science*, vol. 599, no. 1–3, pp. 187 – 195, 2005.

[53] P. Politi, G. Grenet, A. Marty, A. Ponchet, et J. Villain, "Instabilities in crystal growth by atomic or molecular beams," *Physics Reports*, vol. 324, no. 5–6, pp. 271 – 404, 2000.

[54] R. L. Schwoebel et E. J. Shipsey, "Step motion on crystal surfaces," *Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 10, pp. 3682–3686, 1966.

[55] G. Ehrlich et F. G. Hudda, "Atomic view of surface self-diffusion : Tungsten on tungsten," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 44, no. 3, pp. 1039–1049, 1966.

[56] W. W. Mullins et R. F. Sekerka, "Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy," *Journal of Applied Physics*, vol. 35, no. 2, pp. 444–451, 1964.

[57] J.-M. Flesselles, A. Simon, et A. Libchaber, "Dynamics of one-dimensional interfaces : An experimentalist's view," *Advances in Physics*, vol. 40, no. 1, pp. 1–51, 1991.

[58] G. S. Bales et A. Zangwill, "Morphological instability of a terrace edge during step-flow growth," *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 5500–5508, 1990.

[59] M. Giesen-Seibert, R. Jentjens, M. Poensgen, et H. Ibach, "Time dependence of step fluctuations on vicinal Cu(1 1 19) surfaces investigated by tunneling microscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, pp. 3521–3524, 1993.

[60] N. Néel, T. Maroutian, L. Douillard, et H.-J. Ernst, "Spontaneous structural pattern formation at the nanometre scale in kinetically restricted homoepitaxy on vicinal surfaces," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 15, no. 47, pp. S3227–S3240, 2003.

[61] J. Kallunki, *Growth instabilities of vicinal crystal surfaces during Molecular Beam Epitaxy*. PhD thesis, Université Duisburg-Essen, 2003.

[62] Y. Saito et M. Uwaha, "Fluctuation and instability of steps in a diffusion field," *Phys. Rev. B*, vol. 49, pp. 10677–10692, 1994.

[63] M. Sato, M. Uwaha, Y. Saito, et Y. Hirose, "Step wandering induced by the drift of adatoms in a conserved system," *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 245427, 2002.

[64] M. Degawa, H. Minoda, Y. Tanishiro, et K. Yagi, "In-phase step wandering on Si(1 1 1) vicinal surfaces : Effect of direct current heating tilted from the step-down direction," *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 045309, 2001.

[65] H. Hibino, Y. Homma, M. Uwaha, et T. Ogino, "Step wandering induced by homoepitaxy on Si(1 1 1) during "1×1"–7×7 phase transition," *Surface Science*, vol. 527, no. 1–3, pp. L222 – L228, 2003.

[66] M. Degawa, H. Nishimura, Y. Tanishiro, H. Minoda, et K. Yagi, "Direct current heating induced giant step bunching and wandering on Si(1 1 1) and (0 0 1) vicinal surfaces," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 38, no. Part 2, No. 3B, pp. L308–L311, 1999.

[67] M. Degawa, H. Minoda, Y. Tanishiro, et K. Yagi, "Direct-current-induced drift direction of silicon adatoms on Si(1 1 1)-(1×1) surfaces," *Surface Science*, vol. 461, no. 1–3, pp. L528 – L536, 2000.

[68] M. Degawa, H. Minoda, Y. Tanishiro, et K. Yagi, "New phase diagram of step instabilities on Si(1 1 1) vicinal surfaces induced by dc annealing," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 70, no. 4, pp. 1026–1034, 2001.

[69] M. Degawa, K. Thürmer, I. Morishima, H. Minoda, K. Yagi, et E. Williams, "Initial stage of in-phase step wandering on Si(1 1 1) vicinal surfaces," *Surface Science*, vol. 487, no. 1–3, pp. 171 – 179, 2001.

[70] H. Minoda, I. Morishima, M. Degawa, Y. Tanishiro, et K. Yagi, "Time evolution of DC heating-induced in-phase step wandering on Si(1 1 1) vicinal surfaces," *Surface Science*, vol. 493, no. 1–3, pp. 487 – 493, 2001.

[71] M. Sato et M. Uwaha, "Wandering instability of an isolated step with direct electric current," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 65, no. 7, pp. 2146–2151, 1996.

[72] M. Sato, M. Uwaha, et Y. Saito, "Control of chaotic wandering of an isolated step by the drift of adatoms," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, pp. 4233–4236, 1998.

[73] M. Sato et M. Uwaha, "Pattern formation in the instability of a vicinal surface by the drift of adatoms," *Phys. Rev. E*, vol. 60, pp. 7120–7125, 1999.

[74] M. Sato, M. Uwaha, et Y. Saito, "Instabilities of steps induced by the drift of adatoms and effect of the step permeability," *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 8452–8472, 2000.

[75] N. Suga, J. Kimpara, N.-J. Wu, H. Yasunaga, et A. Natori, "Novel transition mechanism of surface electromigration induced step structure on vicinal Si(1 1 1) surfaces," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, no. Part 1, No. 7B, pp. 4412–4416, 2000.

[76] F. Leroy, D. Karashanova, M. Dufay, J.-M. Debierre, T. Frisch, J.-J. Métois, et P. Müller, "Step bunching to step-meandering transition induced by electromigration on Si(1 1 1) vicinal surface," *Surface Science*, vol. 603, no. 3, pp. 507 – 512, 2009.

[77] K. Yagi, H. Minoda, et M. Degawa, "Step bunching, step wandering and faceting : self-organization at Si surfaces," *Surface Science Reports*, vol. 43, no. 2–4, pp. 45 – 126, 2001.

[78] R. Kato, M. Uwaha, et Y. Saito, "Step wandering due to the structural difference of the upper and the lower terraces," *Surface Science*, vol. 550, no. 1–3, pp. 149 – 165, 2004.

[79] P. Finnie et Y. Homma, "Stability-instability transitions in silicon crystal growth," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, pp. 3237–3240, 2000.

[80] M. A. ZŁauska-Kotur, F. Krzyżewski, et S. Krukowski, "Surface patterns due to step flow anisotropy formed in crystal growth process," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 356, no. 37–40, pp. 1935 – 1939, 2010.

[81] J. Seo, H.-Y. Kim, et J.-S. Kim, "Steering effects on growth instability during step-flow growth of Cu on Cu$(1, 1, 17)$," *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 075414, 2005.

[82] K. Ikawa et M. Sato, "Step wandering on Si(1 1 1) vicinal face near the $1\times1\leftrightarrow7\times7$ transition temperature with drift of adatoms parallel to steps," *Phys. Rev. E*, vol. 77, p. 062601, 2008.

[83] R. Kato, M. Uwaha, Y. Saito, et H. Hibino, "Step wandering due to the gap in diffusion coefficient on the upper and the lower terraces," *Surface Science*, vol. 522, no. 1–3, pp. 64 – 74, 2003.

[84] P. Tejedor, F. Allegretti, P. Šmilauer, et B. Joyce, "Temperature-dependent unstable homoepitaxy on vicinal GaAs(1 1 0) surfaces," *Surface Science*, vol. 407, no. 1–3, pp. 82 – 89, 1998.

[85] L. Schwenger, R. L. Folkerts, et H.-J. Ernst, "Bales-Zangwill meandering instability observed in homoepitaxial step-flow growth," *Phys. Rev. B*, vol. 55, pp. R7406–R7409, 1997.

[86] N. Néel, T. Maroutian, L. Douillard, et H.-J. Ernst, "From meandering to faceting, is step flow growth ever stable ?," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 226103, 2003.

[87] R. T. Tung et F. Schrey, "Topography of the Si(1 1 1) surface during silicon molecular-beam epitaxy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, pp. 1277–1280, 1989.

[88] H. Omi et T. Ogino, "Growth-induced atomic step ordering on patterned and non-patterned Si(1 1 1)," *Thin Solid Films*, vol. 380, no. 1–2, pp. 15 – 19, 2000.

[89] P. Tejedor, P. Šmilauer, C. Roberts, et B. A. Joyce, "Surface-morphology evolution during unstable homoepitaxial growth of GaAs(1 1 0)," *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 2341–2345, 1999.

[90] T. Maroutian, L. Douillard, et H.-J. Ernst, "Wavelength selection in unstable homoepitaxial step flow growth," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, pp. 4353–4356, 1999.

[91] Y. Homma, P. Finnie, et M. Uwaha, "Morphological instability of atomic steps observed on Si(1 0 0) surfaces," *Surface Science*, vol. 492, no. 1–2, pp. 125 – 136, 2001.

[92] J. A. Sethian, *Level set methods and fast marching methods : Evolving interfaces in computational geometry, fluid mechanics, computer vision, and meterial science.* Cambridge University Press, 2ème éd., 1999.

[93] A. Pimpinelli, I. Elkinani, A. Karma, C. Misbah, et J. Villain, "Step motions on high-temperature vicinal surfaces," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 6, no. 14, pp. 2661–2680, 1994.

[94] K. Nishino, M. Uwaha, et Y. Saito, "Power-law behavior of step roughening with surface diffusion," *Surface Science*, vol. 374, no. 1–3, pp. 291 – 297, 1997.

[95] A. Videcoq, M. Vladimirova, et A. Pimpinelli, "Kinetic surface structuring during homoepitaxy of GaAs (1 1 0) : A model study," *Applied Surface Science*, vol. 175–176, no. 0, pp. 140 – 145, 2001.

[96] J. Kallunki, J. Krug, et M. Kotrla, "Competing mechanisms for step meandering in unstable growth," *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 205411, 2002.

[97] J. Kallunki et J. Krug, "Breakdown of step flow growth in unstable homoepitaxy," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 66, no. 5, pp. 749–755, 2004.

[98] A. Ben-Hamouda, N. Absi, P. E. Hoggan, et A. Pimpinelli, "Growth instabilities and adsorbed impurities : A case study," *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 245430, 2008.

[99] M. Rusanen, I. T. Koponen, J. Heinonen, et T. Ala-Nissila, "Instability and wavelength selection during step flow growth of metal surfaces vicinal to fcc(0 0 1)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 5317–5320, 2001.

[100] M. Rost, P. Šmilauer, et J. Krug, "Unstable epitaxy on vicinal surfaces," *Surface Science*, vol. 369, no. 1–3, pp. 393 – 402, 1996.

[101] A. M. Pascale, *Évolution morphologique des nanostructures $Si_{1-x}Ge_x$ pendant la croissance par EJM*. PhD thesis, Université de la Méditerranée, 2003.

[102] O. Pierre-Louis et C. Misbah, "Dynamics and fluctuations during MBE on vicinal surfaces. II. Nonlinear analysis," *Phys. Rev. B*, vol. 58, pp. 2276–2288, 1998.

[103] A. D. Verga, "Anisotropic dynamics of a vicinal surface under the meandering step instability," *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 174115, 2009.

[104] M. Guedda, H. Trojette, S. Peponas, et M. Benlahsen, "Effect of step stiffness and diffusion anisotropy on dynamics of vicinal surfaces : A competing growth process," *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 195436, 2010.

[105] A. B. Hamouda, A. Pimpinelli, et F. Nita, "Linear growth equation with spatiotemporally correlated noise to describe the meandering instability," *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 100, no. 7, p. 072009, 2008.

[106] O. Pierre-Louis, "Phase field models for step flow," *Phys. Rev. E*, vol. 68, p. 021604, 2003.

[107] Y.-M. Yu et B.-G. Liu, "Self-organized formation of regular nanostripes on vicinal surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 205414, 2004.

[108] K. Jin You, Y. Dong Hee, C. Pil-Ryung, et Y. Jong-Kyu, "Study for step instabilities induced by ES barrier," *Materials Science Forum*, vol. 475–479, pp. 3181–3184, 2005.

[109] Y.-M. Yu et B.-G. Liu, "Coexistence of meandering and bunching of steps on vicinal surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 035416, 2006.

[110] Y.-M. Yu, A. Voigt, X. Guo, et Y. Liu, "Simultaneous step meandering and bunching instabilities controlled by Ehrlich-Schwoebel barrier and elastic interaction," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 26, p. 263106, 2011.

[111] Z. Hu, J. S. Lowengrub, S. M. Wise, et A. Voigt, "Phase-field modeling of epitaxial growth : Applications to step trains and island dynamics," *Physica D : Nonlinear Phenomena*, vol. 241, no. 2, pp. 77 – 94, 2012.

[112] O. Pierre-Louis, "Dynamics of crystal steps," *Comptes Rendus Physique*, vol. 6, no. 1, pp. 11 – 21, 2005.

[113] S. Ghez et S. S. Iyer, "The kinetics of fast steps on crystal surfaces and its application to the molecular beam epitaxy of silicon," *IBM Journal of Research and Development*, vol. 32, no. 6, pp. 804 – 818, 1988.

[114] L. Landau et E. Lifshits, *Statistical Physics*. Pergamon Press, Oxford, 1969.

[115] I. Bena, C. Misbah, et A. Valance, "Nonlinear evolution of a terrace edge during step-flow growth," *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 7408–7419, 1993.

[116] F. Gillet, *Dynamique non linéaire de surfaces vicinales hors de l'équilibre*. PhD thesis, Université Joseph Fourier — Grenoble I, 2000.

[117] M. Uwaha et Y. Saito, "Kinetic smoothing and roughening of a step with surface diffusion," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, pp. 224–227, 1992.

[118] T. Salditt et H. Spohn, "Kinetic roughening of a terrace ledge," *Phys. Rev. E*, vol. 47, pp. 3524–3531, 1993.

[119] A. A. Nepomnyashchii, "Stability of wavy conditions in a film flowing down an inclined plane," *Fluid Dynamics*, vol. 9, pp. 354–359, 1974.

[120] Y. Kuramoto et T. Tsuzuki, "Persistent propagation of concentration waves in dissipative media far from thermal equilibrium," *Progress of Theoretical Physics*, vol. 55, no. 2, pp. 356–369, 1976.

[121] G. Sivashinsky, "Nonlinear analysis of hydrodynamic instability in laminar flames – I. Derivation of basic equations," *Acta Astronautica*, vol. 4, no. 11–12, pp. 1177 – 1206, 1977.

[122] O. Pierre-Louis, G. Danker, J. Chang, K. Kassner, et C. Misbah, "Nonlinear dynamics of vicinal surfaces," *Journal of Crystal Growth*, vol. 275, no. 1–2, pp. 56 – 64, 2005.

[123] A. Karma et C. Misbah, "Competition between noise and determinism in step flow growth," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, pp. 3810–3813, 1993.

[124] M. Kardar, G. Parisi, et Y.-C. Zhang, "Dynamic scaling of growing interfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, pp. 889–892, 1986.

[125] M. P. A. Fisher, D. S. Fisher, et J. D. Weeks, "Agreement of capillary-wave theory with exact results for the interface profile of the two-dimensional Ising model," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 48, pp. 368–368, 1982.

[126] M. E. Fisher et D. S. Fisher, "Wall wandering and the dimensionality dependence of the commensurate-incommensurate transition," *Phys. Rev. B*, vol. 25, pp. 3192–3198, 1982.

[127] G. Danker, *Anisotropy effects during unstable step flow growth*. PhD thesis, Université Otto-von-Guericke, 2005.

[128] G. Danker, O. Pierre-Louis, K. Kassner, et C. Misbah, "Interrupted coarsening of anisotropic step meander," *Phys. Rev. E*, vol. 68, p. 020601, 2003.

[129] C. Herring, "Some theorems on the free energies of crystal surfaces," *Phys. Rev.*, vol. 82, pp. 87–93, 1951.

[130] Y. Saito et M. Uwaha, "Anisotropy effect on step morphology described by Kuramoto-Sivashinsky equation," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 65, no. 11, pp. 3576–3581, 1996.

[131] M. Sato et M. Uwaha, "Change of wandering pattern with anisotropy in step kinetics," *Journal of Crystal Growth*, vol. 198–199, Part 1, no. 0, pp. 38 – 42, 1999.

[132] V. I. Marchenko et A. Y. Parshin, "Elastic properties of crystal surfaces," *Soviet Physics – JETP*, vol. 52, pp. 129–131, 1980.

[133] B. Houchmandzadeh et C. Misbah, "Elastic interaction between modulated steps on a vicinal surface," *J. Phys. I France*, vol. 5, no. 6, pp. 685–698, 1995.

[134] R. Najafabadi et D. Srolovitz, "Elastic step interactions on vicinal surfaces of fcc metals," *Surface Science*, vol. 317, no. 1–2, pp. 221 – 234, 1994.

[135] C. Jayaprakash, C. Rottman, et W. F. Saam, "Simple model for crystal shapes : Step-step interactions and facet edges," *Phys. Rev. B*, vol. 30, pp. 6549–6554, 1984.

[136] O. Pierre-Louis et C. Misbah, "Out-of-equilibrium step meandering on a vicinal surface," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, pp. 4761–4764, 1996.

[137] D.-H. Yeon, P.-R. Cha, J. S. Lowengrub, A. Voigt, et K. Thornton, "Linear stability analysis for step meandering instabilities with elastic interactions and Ehrlich-Schwoebel barriers," *Phys. Rev. E*, vol. 76, p. 011601, 2007.

[138] R. Ghez, H. G. Cohen, et J. B. Keller, "Stability of crystals that grow or evaporate by step propagation," *Applied Physics Letters*, vol. 56, no. 20, pp. 1977–1979, 1990.

[139] F. Liu et H. Metiu, "Stability and kinetics of step motion on crystal surfaces," *Phys. Rev. E*, vol. 49, pp. 2601–2616, 1994.

[140] C. Misbah et W.-J. Rappel, "Cellular structures in step-flow growth," *Phys. Rev. B*, vol. 48, pp. 12193–12201, 1993.

[141] O. Pierre-Louis, *Instabilités, dynamique non linéaire et fluctuations des surfaces vicinales hors de l'équilibre*. PhD thesis, Université Joseph Fourier — Grenoble I, 1997.

[142] O. Pierre-Louis et C. Misbah, "Dynamics and fluctuations during MBE on vicinal surfaces. I. Formalism and results of linear theory," *Phys. Rev. B*, vol. 58, pp. 2259–2275, 1998.

[143] F. Gillet, O. Pierre-Louis, et C. Misbah, "Non-linear evolution of step meander during growth of a vicinal surface with no desorption," *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 18, pp. 519–534, 2000.

[144] P. Jensen, H. Larralde, et A. Pimpinelli, "Effect of monomer evaporation on a simple model of submonolayer growth," *Phys. Rev. B*, vol. 55, pp. 2556–2569, 1997.

[145] O. Pierre-Louis, C. Misbah, Y. Saito, J. Krug, et P. Politi, "New nonlinear evolution equation for steps during molecular beam epitaxy on vicinal surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, pp. 4221–4224, 1998.

[146] P. J. Olver, *Applications of Lie Groups to Differential Equations*. Graduate Texts in Mathematics, Springer, 2ème éd., 1993.

[147] J. Kallunki et J. Krug, "Asymptotic step profiles from a nonlinear growth equation for vicinal surfaces," *Phys. Rev. E*, vol. 62, pp. 6229–6232, 2000.

[148] F. Haußer et A. Voigt, "Step meandering in epitaxial growth," *Journal of Crystal Growth*, vol. 303, no. 1, pp. 80 – 84, 2007.

[149] T. Frisch et A. Verga, "Nonlinear evolution of the step meandering instability of a growing crystal surface," *Physica D : Nonlinear Phenomena*, vol. 235, no. 1–2, pp. 15 – 20, 2007.

[150] G. Danker, O. Pierre-Louis, K. Kassner, et C. Misbah, "Peculiar effects of anisotropic diffusion on dynamics of vicinal surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 185504, 2004.

[151] P. Šmilauer et D. D. Vvedensky, "Coarsening and slope evolution during unstable spitaxial growth," *Phys. Rev. B*, vol. 52, pp. 14263–14272, 1995.

[152] T. Ala-Nissila, R. Ferrando, et S. C. Ying, "Collective and single particle diffusion on surfaces," *Advances in Physics*, vol. 51, no. 3, pp. 949–1078, 2002.

[153] D. J. Chadi, "Stabilities of single-layer and bilayer steps on Si(0 0 1) surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, pp. 1691–1694, 1987.

[154] B. S. Swartzentruber, N. Kitamura, M. G. Lagally, et M. B. Webb, "Behavior of steps on Si(0 0 1) as a function of vicinality," *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 13432–13441, 1993.

[155] C. Schelling, G. Springholz, et F. Schäffler, "Kinetic growth instabilities on vicinal Si(0 0 1) surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, pp. 995–998, 1999.

[156] C. Schelling, G. Springholz, et F. Schäffler, "New kinetic growth instabilities in Si(0 0 1) homoepitaxy," *Thin Solid Films*, vol. 369, no. 1–2, pp. 1 – 4, 2000.

[157] J. Mysliveček, C. Schelling, F. Schäffler, G. Springholz, P. Šmilauer, J. Krug, et B. Voigtländer, "On the microscopic origin of the kinetic step bunching instability on vicinal Si(0 0 1)," *Surface Science*, vol. 520, no. 3, pp. 193 – 206, 2002.

[158] T. Frisch et A. Verga, "Effect of step stiffness and diffusion anisotropy on the meandering of a growing vicinal surface," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 166104, 2006.

[159] S. Paulin, F. Gillet, O. Pierre-Louis, et C. Misbah, "Unstable step meandering with elastic interactions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 5538–5541, 2001.

[160] P. Politi et C. Misbah, "Nonlinear dynamics in one dimension : A criterion for coarsening and its temporal law," *Phys. Rev. E*, vol. 73, p. 036133, 2006.

[161] I. L. Aleĭner et R. A. Suris, "Morphological stability of a vicinal surface in molecular epitaxy," *Soviet physics, Solid state*, vol. 34, pp. 809–818, 1992.

[162] R. Kunkel, B. Poelsema, L. K. Verheij, et G. Comsa, "Reentrant layer-by-layer growth during molecular-beam epitaxy of metal-on-metal substrates," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, pp. 733–736, 1990.

[163] J. Villain, "Continuum models of crystal growth from atomic beams with and without desorption," *Journal de Physique I France*, vol. 1, pp. 19 – 42, 1991.

[164] J. Krug, P. Politi, et T. Michely, "Island nucleation in the presence of step-edge barriers : Theory and applications," *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 14037–14046, 2000.

[165] M. Rusanen, I. Koponen, et T. Ala-Nissila, "Meandering instability of curved step edges on growth of a crystalline cone," *Surface Science*, vol. 507–510, no. 0, pp. 305 – 310, 2002.

[166] Z. Hu, S. Li, et J. S. Lowengrub, "Morphological stability analysis of the epitaxial growth of a circular island : Application to nanoscale shape control," *Physica D : Nonlinear Phenomena*, vol. 233, no. 2, pp. 151 – 166, 2007.

[167] O. Pierre-Louis, M. R. D'Orsogna, et T. L. Einstein, "Edge diffusion during growth : The kink Ehrlich-Schwoebel effect and resulting instabilities," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, pp. 3661–3664, 1999.

[168] I. Elkinani et J. Villain, "Le paradoxe de Zénon d'Elée," *Solid State Communications*, vol. 87, no. 2, pp. 105 – 108, 1993.

[169] Ilya Elkinani et Jacques Villain, "Growth roughness and instabilities due to the schwoebel effect : A one-dimensional model," *J. Phys. I France*, vol. 4, no. 6, pp. 949–973, 1994.

[170] Joachim Krug et Martin Schimschak, "Metastability of step flow growth in 1+1 dimensions," *J. Phys. I France*, vol. 5, no. 8, pp. 1065–1086, 1995.

[171] J. Krug, "Origins of scale invariance in growth processes," *Advances in Physics*, vol. 46, no. 2, pp. 139–282, 1997.

[172] Paolo Politi, "Different regimes in the Ehrlich-Schwoebel instability," *J. Phys. I France*, vol. 7, no. 6, pp. 797–806, 1997.

[173] M. V. R. Murty et B. H. Cooper, "Instability in molecular beam epitaxy due to fast edge diffusion and corner diffusion barriers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, pp. 352–355, 1999.

[174] J. Krug, M. Plischke, et M. Siegert, "Surface diffusion currents and the universality classes of growth," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, pp. 3271–3274, 1993.

[175] M. D. Johnson, C. Orme, A. W. Hunt, D. Graff, J. Sudijono, L. M. Sander, et B. G. Orr, "Stable and unstable growth in molecular beam epitaxy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, pp. 116–119, 1994.

[176] M. Siegert et M. Plischke, "Slope selection and coarsening in molecular beam epitaxy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, pp. 1517–1520, 1994.

[177] P. Politi et J. Krug, "Crystal symmetry, step-edge diffusion, and unstable growth," *Surface Science*, vol. 446, no. 1–2, pp. 89 – 97, 2000.

[178] P. Politi et J. Villain, "Ehrlich-Schwoebel instability in molecular-beam epitaxy : A minimal model," *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 5114–5129, 1996.

[179] Jacques Villain, Alberto Pimpinelli, Leihan Tang, et Dietrich Wolf, "Terrace sizes in molecular beam epitaxy," *J. Phys. I France*, vol. 2, no. 11, pp. 2107–2121, 1992.

[180] J. Krug, "On the shape of wedding cakes," *Journal of Statistical Physics*, vol. 87, pp. 505–518, 1997.

[181] J. Heinonen, I. Bukharev, T. Ala-Nissila, et J. M. Kosterlitz, "Simple model for anisotropic step growth," *Phys. Rev. E*, vol. 57, pp. 6851–6858, 1998.

[182] M. Rusanen, I. T. Koponen, T. Ala-Nissila, C. Ghosh, et T. S. Rahman, "Morphology of ledge patterns during step flow growth of metal surfaces vicinal to fcc (0 0 1)," *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 041404, 2002.

[183] H. Emmerich, "Morphology transitions at vicinal Cu surfaces based on entropic step-step interaction and diffusion along steps," *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 233406, 2002.

[184] D. Wolf, "Correlation between energy, surface tension and structure of free surfaces in fcc metals," *Surface Science*, vol. 226, no. 3, pp. 389 – 406, 1990.

[185] F. Nita et A. Pimpinelli, "When smoothening makes it rough : Unhindered step-edge diffusion and the meandering instability on metal surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 106104, 2005.

[186] J. Ikonomov, K. Starbova, et M. Giesen, "Island coalescence and diffusion along kinked steps on Cu(0 0 1) : Evidence for a large kink Ehrlich-Schwoebel barrier," *Surface Science*, vol. 601, no. 5, pp. 1403 – 1408, 2007.

[187] N. Reinecke et E. Taglauer, "The kinetics of oxygen-induced faceting of Cu(1 1 5) and Cu(1 1 9) surfaces," *Surface Science*, vol. 454–456, no. 0, pp. 94 – 100, 2000.

[188] D. Vilone, C. Castellano, et P. Politi, "Breakdown of metastable step-flow growth on vicinal surfaces induced by nucleation," *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 245414, 2005.

[189] D. Vilone, C. Castellano, et P. Politi, "Nucleation and step-edge barriers always destabilize step-flow growth of a vicinal surface," *Surface Science*, vol. 588, no. 1–3, pp. L227 – L232, 2005.

[190] M. Rusanen, I. Koponen, et J. Kallunki, "Mixing length scales : Step meandering and island nucleation on vicinal surfaces," *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 36, pp. 141–147, 2003.

[191] M. Uwaha et Y. Saito, "Roughening and smoothing of steps with surface diffusion," *Surface Science*, vol. 283, no. 1–3, pp. 366 – 370, 1993.

[192] G. Boisvert, L. J. Lewis, et A. Yelon, "Many-body nature of the Meyer-Neldel compensation law for diffusion," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, pp. 469–472, 1995.

[193] A. Yelon et B. Movaghar, "Microscopic explanation of the compensation (Meyer-Neldel) rule," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, pp. 618–620, 1990.

[194] A. Yelon, B. Movaghar, et H. M. Branz, "Origin and consequences of the compensation (Meyer-Neldel) law," *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 12244–12250, 1992.

[195] A. Yelon, B. Movaghar, et R. S. Crandall, "Multi-excitation entropy : Its role in thermodynamics and kinetics," *Reports on Progress in Physics*, vol. 69, no. 4, pp. 1145–1194, 2006.

[196] J. Jacobsen, K. W. Jacobsen, et J. P. Sethna, "Rate theory for correlated processes : Double jumps in adatom diffusion," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, pp. 2843–2846, 1997.

[197] F. Montalenti et R. Ferrando, "Jumps and concerted moves in Cu, Ag, and Au(1 1 0) adatom self-diffusion," *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 5881–5891, 1999.

[198] R. Ferrando, R. Spadacini, G. Tommei, et G. Caratti, "Correlation functions in surface diffusion : The multiple-jump regime," *Surface Science*, vol. 311, no. 3, pp. 411 – 421, 1994.

[199] L. Y. Chen et S. C. Ying, "Solution of the Langevin equation for rare event rates using a path-integral formalism," *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 16965–16971, 1999.

[200] G. Boisvert et L. J. Lewis, "Self-diffusion on low-index metallic surfaces : Ag and Au (1 0 0) and (1 1 1)," *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 2880–2889, 1996.

[201] C. Ratsch, A. Zangwill, P. Šmilauer, et D. D. Vvedensky, "Saturation and scaling of epitaxial island densities," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, pp. 3194–3197, 1994.

[202] G. S. Bales et A. Zangwill, "Self-consistent rate theory of submonolayer homoepitaxy with attachment/detachment kinetics," *Phys. Rev. B*, vol. 55, pp. R1973–R1976, 1997.

[203] S. Payne, J.-S. McEwen, H. Kreuzer, et D. Menzel, "Adsorption and desorption of CO on Ru(0 0 0 1) : A comprehensive analysis," *Surface Science*, vol. 594, no. 1–3, pp. 240 – 262, 2005.

[204] H. Pfnür, P. Feulner, et D. Menzel, "The influence of adsorbate interactions on kinetics and equilibrium for CO on Ru(0 0 1). II. Desorption kinetics and equilibrium," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 79, no. 9, pp. 4613–4623, 1983.

[205] E. Westre, D. Brown, J. Kutzner, et S. George, "Anisotropy and coverage dependence of CO surface diffusion on Ru(S)-[15(001)×2(100)]," *Surface Science*, vol. 302, no. 3, pp. 280 – 294, 1994.

[206] K. Sinniah, M. G. Sherman, L. B. Lewis, W. H. Weinberg, J. T. Yates, et K. C. Janda, "New mechanism for hydrogen desorption from covalent surfaces : The monohydride phase on Si(1 0 0)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 62, pp. 567–570, 1989.

[207] G. A. Reider, U. Höfer, et T. F. Heinz, "Surface diffusion of hydrogen on Si(1 1 1)7×7," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, pp. 1994–1997, 1991.

[208] D. A. Hansen, M. R. Halbach, et E. G. Seebauer, "Experimental measurements of fast adsorption kinetics of H_2 on vicinal Si(1 0 0) and (1 1 1) surfaces," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, no. 18, pp. 7338–7343, 1996.

[209] P. W. Tamm et L. D. Schmidt, "Binding states of hydrogen on tungsten," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 54, no. 11, pp. 4775–4787, 1971.

[210] S. C. Wang et R. Gomer, "Diffusion of hydrogen, deuterium, and tritium on the (1 1 0) plane of tungsten," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 83, no. 8, pp. 4193–4209, 1985.

[211] M. Tringides et R. Gomer, "Anisotropy in surface diffusion : Oxygen, hydrogen, and deuterium on the (1 1 0) plane of tungsten," *Surface Science*, vol. 155, no. 1, pp. 254 – 278, 1985.

[212] G. Henkelman et H. Jónsson, "Multiple time scale simulations of metal crystal growth reveal the importance of multiatom surface processes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, p. 116101, 2003.

[213] F. Montalenti, "Transition-path spectra at metal surfaces," *Surface Science*, vol. 543, no. 1–3, pp. 141 – 152, 2003.

[214] T. R. Linderoth, S. Horch, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, et F. Besenbacher, "Surface diffusion of Pt on Pt(1 1 0) : Arrhenius behavior of long jumps," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 4978–4981, 1997.

[215] L. Y. Chen, M. R. Baldan, et S. C. Ying, "Surface diffusion in the low-friction limit : Occurrence of long jumps," *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 8856–8861, 1996.

[216] P. Šmilauer, M. R. Wilby, et D. D. Vvedensky, "Reentrant layer-by-layer growth : A numerical study," *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 4119–4122, 1993.

[217] T. Kaneko, P. Šmilauer, B. A. Joyce, T. Kawamura, et D. D. Vvedensky, "Reentrant layer-by-layer etching of GaAs(0 0 1)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, pp. 3289–3292, 1995.

[218] S. Koonin et D. Meredith, *Computational physics (FORTRAN version)*. Advanced book program, Addison-Wesley, 1990.

[219] M. Matsumoto et T. Nishimura, "Mersenne twister : A 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator," *ACM Trans. Model. Comput. Simul.*, vol. 8, no. 1, pp. 3–30, 1998.

[220] E. Seebauer et C. Allen, "Estimating surface diffusion coefficients," *Progress in Surface Science*, vol. 49, no. 3, pp. 265 – 330, 1995.

[221] W. Zhu, F. Buatier de Mongeot, U. Valbusa, E. G. Wang, et Z. Zhang, "Adatom ascending at step edges and faceting on fcc metal (1 1 0) surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 106102, 2004.

[222] U. Kürpick et T. S. Rahman, "Diffusion processes relevant to homoepitaxial growth on Ag(1 0 0)," *Phys. Rev. B*, vol. 57, pp. 2482–2492, 1998.

[223] G. S. Icking-Konert, M. Giesen, et H. Ibach, "Decay of Cu adatom islands on Cu(1 1 1)," *Surface Science*, vol. 398, no. 1–2, pp. 37 – 48, 1998.

[224] P. J. Feibelman, "Interlayer self-diffusion on stepped Pt(1 1 1)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, pp. 168–171, 1998.

[225] Y. Li et A. E. DePristo, "Potential energy barriers for interlayer mass transport in homoepitaxial growth on fcc(1 1 1) surfaces : Pt and Ag," *Surface Science*, vol. 319, no. 1–2, pp. 141 – 148, 1994.

[226] M. Giesen et H. Ibach, "Step edge barrier controlled decay of multilayer islands on Cu(1 1 1)," *Surface Science*, vol. 431, no. 1–3, pp. 109 – 115, 1999.

[227] J. G. Amar et F. Family, "Critical cluster size : Island morphology and size distribution in submonolayer epitaxial growth," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, pp. 2066–2069, 1995.

[228] M. R. S. rensen et A. F. Voter, "Temperature-accelerated dynamics for simulation of infrequent events," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 21, pp. 9599–9606, 2000.

[229] V. I. Melnikov, "Activated decay rate : Finite-barrier corrections," *Phys. Rev. E*, vol. 48, pp. 3271–3284, 1993.

[230] L. Kuipers et R. E. Palmer, "Influence of island mobility on island size distributions in surface growth," *Phys. Rev. B*, vol. 53, pp. R7646–R7649, 1996.

[231] A. Zangwill et E. Kaxiras, "Submonolayer island growth with adatom exchange," *Surface Science*, vol. 326, no. 3, pp. L483 – L488, 1995.

[232] M. Meixner, E. Schöll, V. A. Shchukin, et D. Bimberg, "Self-assembled quantum dots : Crossover from kinetically controlled to thermodynamically limited growth," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, p. 236101, 2001.

[233] A. K. Myers-Beaghton et D. D. Vvedensky, "Nonlinear equation for diffusion and adatom interactions during epitaxial growth on vicinal surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 42, pp. 5544–5554, 1990.

[234] A. K. Myers-Beaghton et D. D. Vvedensky, "Generalized Burton-Cabrera-Frank theory for growth and equilibration on stepped surfaces," *Phys. Rev. A*, vol. 44, pp. 2457–2468, 1991.

[235] G. Bales, "Crossover scaling during submonolayer epitaxy onvicinal substrates," *Surface Science*, vol. 356, no. 1–3, pp. L439 – L444, 1996.

[236] V. Fuenzalida, "Cluster-size distribution during epitaxial growth from the vapor on strongly misoriented surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 44, pp. 10835–10842, 1991.

[237] J. Evans, P. Thiel, et M. Bartelt, "Morphological evolution during epitaxial thin film growth : Formation of 2D islands and 3D mounds," *Surface Science Reports*, vol. 61, no. 1–2, pp. 1 – 128, 2006.

[238] K. Gronwald et M. Henzler, "Epitaxy of Si(1 1 1) as studied with a new high resolving LEED system," *Surface Science*, vol. 117, no. 1–3, pp. 180 – 187, 1982.

[239] J. Aarts et P. Larsen, "Monolayer and bilayer growth on Ge(1 1 1) and Si(1 1 1)," *Surface Science*, vol. 188, no. 3, pp. 391 – 401, 1987.

[240] H. Zeindl, V. Fuenzalida, J. Messarosch, I. Eisele, H. Oppolzer, et V. Huber, "Influence of substrate misorientation and temperature on MBE-grown Si," *Journal of Crystal Growth*, vol. 81, no. 1–4, pp. 231 – 236, 1987.

[241] R. Altsinger, H. Busch, M. Horn, et M. Henzler, "Nucleation and growth during molecular beam epitaxy (MBE) of si on Si(1 1 1)," *Surface Science*, vol. 200, no. 2–3, pp. 235 – 246, 1988.

[242] E. Somfai, D.E. Wolf, et J. Kertész, "Correlated island nucleation in layer-by-layer growth," *J. Phys. I France*, vol. 6, no. 3, pp. 393–401, 1996.

[243] M. Plapp et A. Karma, "Multiscale finite-difference-diffusion-Monte-Carlo method for simulating dendritic solidification," *Journal of Computational Physics*, vol. 165, no. 2, pp. 592 – 619, 2000.

[244] A. Beausoleil, P. Desjardins, et A. Rochefort, "Effects of long jumps, reversible aggregation, and Meyer-Neldel rule on submonolayer epitaxial growth," *Phys. Rev. E*, vol. 78, p. 021604, 2008.

[245] H. Mehl, O. Biham, I. Furman, et M. Karimi, "Models for adatom diffusion on fcc (0 0 1) metal surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 2106–2116, 1999.

[246] S. Clarke et D. D. Vvedensky, "Origin of reflection high-energy electron-diffraction intensity oscillations during molecular-beam epitaxy : A computational modeling approach," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, pp. 2235–2238, 1987.

[247] S. Clarke et D. D. Vvedensky, "Growth kinetics and step density in reflection high-energy electron diffraction during molecular-beam epitaxy," *Journal of Applied Physics*, vol. 63, no. 7, pp. 2272–2283, 1988.

[248] J. H. Neave, P. J. Dobson, B. A. Joyce, et J. Zhang, "Reflection high-energy electron diffraction oscillations from vicinal surfaces—a new approach to surface diffusion measurements," *Applied Physics Letters*, vol. 47, no. 2, pp. 100–102, 1985.

[249] A. Pimpinelli, J. Villain, et D. E. Wolf, "Surface diffusion and island density," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, pp. 985–985, 1992.

[250] J. Tersoff, A. W. Denier van der Gon, et R. M. Tromp, "Critical island size for layer-by-layer growth," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, pp. 266–269, 1994.

[251] J. Merikoski, I. Vattulainen, J. Heinonen, et T. Ala-Nissila, "Effect of kinks and concerted diffusion mechanisms on mass transport and growth on stepped metal surfaces," *Surface Science*, vol. 387, no. 1–3, pp. 167 – 182, 1997.

[252] M. Petersen, C. Ratsch, R. E. Caflisch, et A. Zangwill, "Level set approach to reversible epitaxial growth," *Phys. Rev. E*, vol. 64, p. 061602, 2001.

[253] G. Rosenfeld, R. Servaty, C. Teichert, B. Poelsema, et G. Comsa, "Layer-by-layer growth of Ag on Ag(1 1 1) induced by enhanced nucleation : A model study for surfactant-mediated growth," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, pp. 895–898, 1993.

[254] R. Feynman, R. Leighton, et M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics : Volume 1*, vol. 1 de *The Feynman Lectures on Physics*. Boston : Addison-Wesley, 2ème éd., 1963.

[255] W. E, B. Engquist, X. Li, W. Ren, et E. Vanden-Eijnden, "Heterogeneous multiscale methods : A review," *Commun. Comput. Phys.*, vol. 2, no. 3, pp. 367–450, 2007.

[256] S. Chen, B. Merriman, M. Kang, R. E. Caflisch, C. Ratsch, L.-T. Cheng, M. Gyure, R. P. Fedkiw, C. Anderson, et S. Osher, "A level set method for thin film epitaxial growth," *Journal of Computational Physics*, vol. 167, no. 2, pp. 475 – 500, 2001.

[257] M. Siegert et M. Plischke, "Instability in surface growth with diffusion," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, pp. 2035–2038, 1992.

[258] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, et M. Hanbucken, "Nucleation and growth of thin films," *Reports on Progress in Physics*, vol. 47, no. 4, p. 399, 1984.

[259] C. Ratsch, P. Šmilauer, A. Zangwill, et D. Vvedensky, "Submonolayer epitaxy without a critical nucleus," *Surface Science*, vol. 329, no. 1–2, pp. L599 – L604, 1995.

[260] Y. Shiraki et A. Sakai, "Fabrication technology of sige hetero-structures and their properties," *Surface Science Reports*, vol. 59, no. 7–8, pp. 153 – 207, 2005.

[261] I. Berbezier et A. Ronda, "Sige nanostructures," *Surface Science Reports*, vol. 64, no. 2, pp. 47 – 98, 2009.

[262] S. Kiravittaya, A. Rastelli, et O. G. Schmidt, "Advanced quantum dot configurations," *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, no. 4, p. 046502, 2009.

[263] G. Brocks, P. J. Kelly, et R. Car, "Binding and diffusion of a Si adatom on the Si(1 0 0) surface," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, pp. 1729–1732, 1991.

[264] Y.-W. Mo, J. Kleiner, M. Webb, et M. Lagally, "Surface self-diffusion of si on Si(0 0 1)," *Surface Science*, vol. 268, no. 1–3, pp. 275 – 295, 1992.

Annexe A

COURBURE D'UNE MARCHE

La courbure κ d'une terrace est l'équivalent de R^{-1}, où R est le rayon, pour un cercle. Pour une déformation de bordure de terrace ζ par rapport à la position moyenne, il est toujours possible de considérer que cette déformation correspond localement à un cercle, dont l'équation est

$$(x - x_0)^2 + (\zeta - \zeta_0)^2 = R^2. \tag{A.1}$$

Un tel cercle est centré en x_0 et ζ_0. Pour plus de détails sur les axes utilisés, voir la figure 2.7.

Pour trouver $\kappa = 1/R$, il suffit de remarquer que la première et la seconde dérivées par rapport à x de l'équation (A.1) donnent

$$2(x - x_0) + 2(\zeta - \zeta_0)\partial_x\zeta = 0 \qquad \text{et} \qquad 2 + 2\left(\partial_x\zeta\right)^2 + 2(\zeta - \zeta_0)\partial_{xx}\zeta = 0.$$

Ces deux équations peuvent être combinées pour éliminer $(x - x_0)$ et $(\zeta - \zeta_0)$ dans l'équation (A.1), ce qui donne

$$\frac{\left[1 + \left(\partial_x\zeta\right)^2\right]^3}{\left(\partial_{xx}\zeta\right)^2} = R^2.$$

Par conséquent,

$$\frac{1}{R} = \frac{\pm\partial_{xx}\zeta}{\left[1 + \left(\partial_x\zeta\right)^2\right]^{3/2}}.$$

Par convention, on prend κ positif (négatif) lorsque $\partial_{xx}\zeta$ est négatif (positif), soit lorsque le profil est convexe (concave), ce qui fait que

$$\kappa = \frac{-\partial_{xx}\zeta}{\left[1 + \left(\partial_x\zeta\right)^2\right]^{3/2}}.$$

Annexe B

DESCRIPTIONS DISCRÈTE ET CONTINUE DE LA CROISSANCE ÉPITAXIALE EN ABSENCE DE DÉSORPTION ET DE GERMINATION

Pour décrire l'évolution d'une surface, l'équation (1.2) a été présentée dans la section 1. Cette équation est

$$\partial_t C(\vec{r}) = \sum_s \mathcal{P}_s^+(\vec{r}) - \sum_s \mathcal{P}_s^-(\vec{r}).$$

Elle permet de faire un lien entre une configuration C à un site $\vec{r}$ donné et les probabilités d'entrée et de sortie d'un atome de ce même site. Au lieu de considérer une configuration C (due à la présence d'un atome dans un site donné), on peut réécrire cette équation en utilisant les taux de transition des atomes dans le voisinage du site $\vec{r}$

$$\partial_t \rho(\vec{r}) = \sum_s \Gamma_s^+ \rho_s^+ - \sum_s \Gamma_s^- \rho_s^- + F_{i,j,t}. \tag{B.1}$$

Dans l'équation (B.1), $\mathcal{P}_s^+$ ($\mathcal{P}_s^-$) a été remplacé par $\Gamma_s^+\rho_s^+$ ($\Gamma_s^-\rho_s^-$) puisque la probabilité qu'un atome entre dans le site (sorte du site) $\vec{r}$ est un produit de la probabilité de transition et de la densité d'atomes dans le site concerné. Lorsque le flux est non nul, il faut aussi ajouter le dernier terme de l'équation (B.1), soit $F_{i,j,t}$ qui désigne le nombre d'atomes qui arrivent sur le site (i,j) par unité de temps et de surface.

Pour élaborer des équations continues de la diffusion des atomes, il est commode d'écrire des équations discrètes spatialement. À cette fin, la position $\vec{r}$ sera associée au site de coordonnées (i,j) — avec i et j entiers — et on utilisera la notation $\rho_{i,j,t}$ pour indiquer la densité d'atomes au site (i,j) et au temps t. De même, $\Gamma_{i,j,t}^{i',j'}$ dénotera le taux de transition du site (i,j) au site (i',j') au temps t. Par soucis de simplicité, il sera aussi considéré que la diffusion se fait sur une surface cubique simple (001) dont le paramètre de maille est a et que seuls les sauts entre plus proches voisins (au nombre de quatre) sont permis. De plus, la désorption est interdite, bien qu'il serait simple d'inclure sa contribution dans les équations qui suivent. En outre, la germination ne sera pas considérée dans cette section. Ainsi, l'équation

(B.1) devient

$$\partial_t \rho_{i,j,t} = \Gamma^{i,j}_{i-1,j,t}\rho_{i-1,j,t} + \Gamma^{i,j}_{i+1,j,t}\rho_{i+1,j,t} + \Gamma^{i,j}_{i,j-1,t}\rho_{i,j-1,t} + \Gamma^{i,j}_{i,j+1,t}\rho_{i,j+1,t} - \left(\Gamma^{i-1,j}_{i,j,t} + \Gamma^{i+1,j}_{i,j,t} + \Gamma^{i,j-1}_{i,j,t} + \Gamma^{i,j+1}_{i,j,t}\right)\rho_{i,j,t} + F_{i,j,t} \quad \text{(B.2)}$$

Pour une diffusion isotrope d'un atome loin de la bordure des îlots, tous les taux de transitions $\Gamma^{i',j'}_{i,j,t}$ sont les mêmes et valent Γ_d, soit le taux de transition d'une diffusion simple. Dans un tel cas et si le flux est uniforme ($F_{i,j,t} = F$), l'équation (B.2) s'écrit

$$\partial_t \rho_{i,j,t} = \Gamma_\mathrm{d}\rho_{i-1,j,t} + \Gamma_\mathrm{d}\rho_{i+1,j,t} + \Gamma_\mathrm{d}\rho_{i,j-1,t} + \Gamma_\mathrm{d}\rho_{i,j+1,t} - 4\Gamma_\mathrm{d}\rho_{i,j,t} + F. \quad \text{(B.3)}$$

Pour les développements qui suivent, les différences finies spatiales (valides lorsque $a \ll W,\ L$) suivantes seront utilisées

$$\partial_x \rho_{i,j,t} = \frac{\rho_{i+1,j,t} - \rho_{i,j,t}}{a} \quad \text{ou} \quad \partial_x \rho_{i,j,t} = \frac{\rho_{i,j,t} - \rho_{i-1,j,t}}{a},$$
$$\partial_z \rho_{i,j,t} = \frac{\rho_{i,j+1,t} - \rho_{i,j,t}}{a} \quad \text{ou} \quad \partial_z \rho_{i,j,t} = \frac{\rho_{i,j,t} - \rho_{i,j-1,t}}{a},$$
$$\partial_{xx} \rho_{i,j,t} = \frac{\rho_{i+1,j,t} - 2\rho_{i,j,t} + \rho_{i-1,j,t}}{a^2} \quad \text{et}$$
$$\partial_{zz} \rho_{i,j,t} = \frac{\rho_{i,j+1,t} - 2\rho_{i,j,t} + \rho_{i,j-1,t}}{a^2}.$$

Ceci permet d'écrire la version continue de l'équation (B.3)

$$\partial_t \rho = a^2 \Gamma_\mathrm{d} \nabla^2 \rho + F.$$

Avec la définition du coefficient de diffusion $D = a^2\Gamma_\mathrm{d}$, l'équation de diffusion isotrope devient (voir l'équation (2.10))

$$\partial_t \rho = D\nabla^2 \rho + F. \quad \text{(B.4)}$$

De même, pour une marche ascendante plane définie par le plan $z = j_0 - 1$ (telle que la terrace est définie par $j \geq j_0$ et i quelconque), l'équation d'évolution discrète de la densité des atomes en bordure de la marche est (voir le tableau 1.1 pour la notation utilisée pour les taux de transition)

$$\partial_t \rho_{i,j_0,t} = -\left(\Gamma_\mathrm{d} + \Gamma_\mathrm{att} + 2\Gamma_{(\mathrm{edge},+)}\right)\rho_{i,j_0,t} + \Gamma_\mathrm{d}\rho_{i,j_0+1,t} + \Gamma_\mathrm{d}\rho_{i-1,j_0,t} + \Gamma_\mathrm{d}\rho_{i+1,j_0,t} + \frac{\Gamma_\mathrm{det}}{a^2} + F, \quad \text{(B.5)}$$

Dans la limite continue, l'équation précédente s'écrit

$$\partial_t \rho(z_+) = -\frac{D}{a^2}\rho(z_+) + \frac{D}{a}\partial_z \rho(z_+) + D_{(\text{edge},+)}\partial_{xx}\rho(z_+) + \frac{D_{\text{det}}}{a^4} + F, \tag{B.6}$$

où le terme z_+ est utilisé pour signaler que l'équation est appliquée en bordure de la marche ascendante.

De façon plus générale, si la bordure est parallèle à un plan quelconque défini par le vecteur unitaire normal $\vec{n}$ pointant vers la terrace la plus basse, l'équation B.6 s'écrit

$$\partial_t \rho(\vec{r}_+) = -\frac{D_{\text{att}}}{a^2}\rho(\vec{r}_+) + \frac{D}{a}\vec{n}\cdot\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_+) + D_{(\text{edge},+)}\partial_{ss}\rho(\vec{r}_+) + \frac{D_{\text{det}}}{a^4} + F, \tag{B.7}$$

où le terme $\vec{r}_+$ est utilisé pour signaler que l'équation est appliquée en bordure de la marche ascendante et ∂_{ss} indique une dérivée seconde suivant la bordure de la terrace. Comme ∂_{ss} est invariable lors de la transformation $s \to -s$, il n'est pas nécessaire de préciser le sens de $\vec{s}$, contrairement à $\vec{n}$.

Similairement, la version discrète de la condition frontière en bordure d'une marche descendante plane définie par le plan $z = j_0 + 1$ (telle que la terrace est définie par $j \leq j_0$ et i quelconque) s'écrit

$$\begin{aligned}\partial_t \rho_{i,j_0,t} = &-\left(\Gamma_{\text{d}} + \Gamma_{\text{ES}} + 2\Gamma_{(\text{edge},-)}\right)\rho_{i,j_0,t} \\ &+ \Gamma_{\text{d}}\rho_{i,j_0-1,t} + \Gamma_{\text{d}}\rho_{i-1,j_0,t} + \Gamma_{\text{d}}\rho_{i+1,j_0,t} + \frac{\Gamma_{\text{climb}}}{a^2} + F,\end{aligned} \tag{B.8}$$

La version continue est alors

$$\partial_t \rho(\vec{r}_-) = -\frac{D_{\text{ES}}}{a^2}\rho(\vec{r}_-) - \frac{D}{a}\vec{n}\cdot\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_-) + D_{(\text{edge},-)}\partial_{ss}\rho(\vec{r}_-) + \frac{D_{\text{climb}}}{a^4} + F. \tag{B.9}$$

Lorsqu'une solution numérique est souhaitée, il est possible d'utiliser la différence finie temporelle suivante

$$\partial_t \rho_{i,j,t} = \frac{\rho_{i,j,t+\Delta t} - \rho_{i,j,t}}{\Delta t}.$$

Cette approximation est valide lorsque $\Delta t \to 0$. Cette condition peut être relaxée légèrement. En effet, si on utilise la différence finie temporelle dans les équations discrètes (B.3), (B.5) et (B.8), ceci revient à considérer le nombre d'atomes qui entrent et sortent du site (i, j) pendant un intervalle de temps Δt. Pour que ces équations soient valides, il faut que le nombre maximal

d'atomes qui sortent d'un site pendant un intervalle de temps soit égal au nombre d'atomes présents au début de cet intervalle. Ceci permet d'écrire les trois conditions suivantes

$$\begin{aligned} \rho_{i,j,t} &\geq 4\Delta t\Gamma_{\mathrm{d}}\rho_{i,j,t}, \\ \rho_{i,j_0,t} &\geq \Delta t\left(\Gamma_{\mathrm{d}}+\Gamma_{\mathrm{att}}+2\Gamma_{(\mathrm{edge},+)}\right)\rho_{i,j_0,t} \qquad \text{et} \\ \rho_{i,j_0,t} &\geq \Delta t\left(\Gamma_{\mathrm{d}}+\Gamma_{\mathrm{ES}}+2\Gamma_{(\mathrm{edge},-)}\right)\rho_{i,j_0,t}. \end{aligned}$$

Écrit autrement,

$$\begin{aligned} \Delta t &\leq \frac{1}{4\Gamma_{\mathrm{d}}} = \frac{a^2}{4D}, \\ \Delta t &\leq \frac{1}{\Gamma_{\mathrm{d}}+\Gamma_{\mathrm{att}}+2\Gamma_{(\mathrm{edge},+)}} = \frac{a^2}{D+D_{\mathrm{att}}+2D_{(\mathrm{edge},+)}} \qquad \text{et} \\ \Delta t &\leq \frac{1}{\Gamma_{\mathrm{d}}+\Gamma_{\mathrm{ES}}+2\Gamma_{(\mathrm{edge},-)}} = \frac{a^2}{D+D_{\mathrm{ES}}+2D_{(\mathrm{edge},-)}}. \end{aligned}$$

Règle générale, le pas de temps maximal peut être défini par

$$\Delta t_{\max} = \frac{a^2}{4D_{\max}},$$

où $D_{\max}$ est le plus grand coefficient de diffusion possible pour la surface considérée. Ce pas de temps assure que la différence finie temporelle est valide.

Annexe C

VITESSE D'AVANCEMENT DES MARCHES

Il est commode de séparer la vitesse d'avancement d'une marche v_n en deux composantes : la contribution qui est due aux atomes au bas de la marche v_+ et celle qui est due aux atomes en haut de la marche v_-. À partir de l'équation discrète (B.5), il est facile de déterminer v_+ en considérant tout ce qui s'attache à cette marche et tout ce qui s'en détache. Ainsi,

$$v_+ = aD_{\text{att}}\rho(\vec{r}_+) - \frac{D_{\text{det}}}{a}. \tag{C.1}$$

À l'équilibre, c'est-à-dire lorsque $v_+ = 0$, la concentration d'atomes au bas de la marche est la concentration d'équilibre $\rho^0_{(\text{eq},+)}$. À partir de l'équation (C.1), on trouve

$$\rho^0_{(\text{eq},+)} = \frac{D_{\text{det}}}{a^2 D_{\text{att}}} \qquad \text{et} \qquad v_+ = aD_{\text{att}}\left[\rho(\vec{r}_+) - \rho^0_{(\text{eq},+)}\right]. \tag{C.2}$$

Il est alors possible de réécrire l'équation (B.7) :

$$\partial_t \rho(\vec{r}_+) = -\frac{D_{\text{att}}}{a^2}\left[\rho(\vec{r}_+) - \rho^0_{(\text{eq},+)}\right] + \frac{D}{a}\vec{n}\cdot\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_+) + D_{(\text{edge},+)}\partial_{ss}\rho(\vec{r}_+) + F, \tag{C.3}$$

L'utilisation de l'approximation quasistatique ($\partial_t \rho = 0$) dans l'équation (C.3) permet d'écrire que

$$v_+ = a^2 D\vec{n}\cdot\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_+) + a^3 D_{(\text{edge},+)}\partial_{ss}\rho(\vec{r}_+) + a^3 F. \tag{C.4}$$

Si on assume que la contribution du flux est négligeable, c'est-à-dire que

$$|a^2 D\vec{n}\cdot\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_+)| \gg a^3 F, \tag{C.5}$$

l'équation (C.4) devient

$$v_+ = a^2 D\vec{n}\cdot\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_+) + a^3 D_{(\text{edge},+)}\partial_{ss}\rho(\vec{r}_+). \tag{C.6}$$

Cette équation est celle appliquée pour obtenir le nombre d'onde k_{cut} dans l'équation (2.14).

On peut alors écrire (en combinant les équations (C.2) et (C.6))

$$D_{\text{att}}\left[\rho(\vec{r}_+) - \rho^0_{(\text{eq},+)}\right] = aD\vec{n}\cdot\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_+) + a^2 D_{(\text{edge},+)}\partial_{ss}\rho(\vec{r}_+).$$

L'approximation faite en (C.5) est justifiable si la bordure de la marche ascendante agit comme un fort capteur d'atomes. En effet, la version 1D du modèle énoncé ci-haut utilisant l'approximation quasistatique montre que si $D_{\text{att}} \to \infty$ alors que $D_{\text{ES}} = D_{\text{climb}} = 0$, l'approximation (C.5) se résume à $W \gg 0$.

Un traitement similaire pour la marche descendante montre que

$$v_- = aD_{\text{ES}}\rho(\vec{r}_+) - \frac{D_{\text{climb}}}{a}.$$

Ainsi,

$$\rho^0_{(\text{eq},-)} = \frac{D_{\text{climb}}}{a^2 D_{\text{ES}}} \qquad \text{et} \qquad v_- = aD_{\text{ES}}\left[\rho(\vec{r}_-) - \rho^0_{(\text{eq},-)}\right],$$

ce qui permet de trouver, en utilisant l'approximation quasistatique,

$$v_- = -a^2 D\vec{n}\cdot\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_-) + a^3 D_{(\text{edge},-)}\partial_{ss}\rho(\vec{r}_-) + a^3 F.$$

Tout comme pour le calcul de v_+, si la marche descendante est un capteur infini d'atomes,

$$v_- = -a^2 D\vec{n}\cdot\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_-) + a^3 D_{(\text{edge},-)}\partial_{ss}\rho(\vec{r}_-) \qquad \text{et}$$
$$D_{\text{ES}}\left[\rho(\vec{r}_-) - \rho^0_{(\text{eq},-)}\right] = -aD\vec{n}\cdot\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_-) + a^2 D_{(\text{edge},-)}\partial_{ss}\rho(\vec{r}_-).$$

Toutefois, en raison de la barrière ES, la marche descendante ne peut pas être considérée comme un capteur infini. Dans le cas plus près de la réalité où la marche ascendante est un capteur infini et la marche descendante agit comme un réflecteur d'atomes ($D_{\text{att}} \to \infty$ et $D_{\text{ES}} = D_{\text{climb}} = 0$), un modèle 1D montre que

$$D\vec{n}\cdot\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_-) = aF,$$

ce qui est logique : la vitesse v_- devrait être nulle lorsque les atomes ne peuvent passer la barrière ES. Ceci signifie que lorsque les marches n'agissent pas comme des capteurs infinis, il n'est pas possible de négliger la contribution du flux dans l'équation de la vitesse d'avancement des marches.

Bien que les équations précédentes ont été développées pour des marches planes, il est possible de considérer la courbure locale (κ) des marches en utilisant la relation de Gibbs-Thomson

$$\rho_{(\mathrm{eq},\pm)} = \rho^0_{(\mathrm{eq},\pm)} e^{\mu/k_B T} \simeq \rho^0_{(\mathrm{eq},\pm)} \left(1 + \Gamma\kappa\right).$$

Pour considérer l'effet d'une telle courbure sur la diffusion des atomes, il suffit de remplacer $\rho^0_{(\mathrm{eq},+)}$ et $\rho^0_{(\mathrm{eq},-)}$ par $\rho_{(\mathrm{eq},+)}$ et $\rho_{(\mathrm{eq},-)}$, respectivement.

Annexe D

ANISOTROPIE DE DIFFUSION DE SURFACE

Dans cette section, on supposera que le coefficient de diffusion qui s'applique à un atome ne dépend pas de la position de cet atome, c'est-à-dire que $D(x, y) \equiv D$. Cette approximation revient à dire que les interactions élastiques dues à une contrainte ou à un défaut de surface sont négligées. Dans un tel cas, la diffusion isotrope en absence de flux peut être décrite par l'équation

$$\partial_t \rho = D \nabla^2 \rho.$$

Lorsque la diffusion est anisotrope, cette équation devient plutôt

$$\partial_t \rho = \vec{\nabla} \cdot \underline{D} \vec{\nabla} \rho,$$

avec

$$\underline{D} = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{bmatrix}. \tag{D.1}$$

Comme l'anisotropie concerne les coordonnées spatiales (x et y) et non pas la variable temporelle t, seul le terme $\mathcal{B} \equiv \vec{\nabla} \cdot \underline{D} \vec{\nabla} \rho$ sera considéré dans les développements qui suivent.

Sous forme matricielle, on a

$$\mathcal{B} = \begin{bmatrix} \partial_x & \partial_y \end{bmatrix} \left(\begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \partial_x \rho \\ \partial_y \rho \end{bmatrix} \right).$$

Si on suppose que la diffusion peut être caractérisée par deux axes principaux X et Y comme c'est le cas lors de la croissance de Si/Si(0 0 1) [2×1] [263, 264], alors on a

$$\mathcal{B} = \begin{bmatrix} \partial_X & \partial_Y \end{bmatrix} \left(\begin{bmatrix} D_{\mathrm{A}} & 0 \\ 0 & D_{\mathrm{B}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \partial_X \rho \\ \partial_Y \rho \end{bmatrix} \right) = D_{\mathrm{A}} \partial_{XX} \rho + D_{\mathrm{B}} \partial_{YY} \rho. \tag{D.2}$$

Le but de cette annexe est de montrer que si l'équation de diffusion peut s'écrire sous la forme présentée dans l'équation (D.2) — c'est-à-dire si la diffusion peut être décrire à partir de deux axes principaux X et Y — alors une rotation du système d'axes XY autour de son origine fait en sorte que le tenseur $\underline{D}$ défini dans l'équation (D.1) est toujours tel que $D_{12} = D_{21}$.

Soit le système d'axes $X'Y'$ obtenue par une rotation horaire d'un angle θ du système d'axes XY. Dans un tel cas,

$$\begin{bmatrix} X' \\ Y' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix},$$

ce qui permet de réécrire l'équation (D.2) par rapport aux axes X' et Y', soit

$$\mathcal{B} = \begin{bmatrix} \partial_{X'} & \partial_{Y'} \end{bmatrix} \left(\underline{D'} \begin{bmatrix} \partial_{X'}\rho \\ \partial_{Y'}\rho \end{bmatrix} \right). \tag{D.3}$$

Dans l'équation (D.3),

$$\underline{D'} = \begin{bmatrix} D_\mathrm{A}\cos^2\theta + D_\mathrm{B}\sin^2\theta & (D_\mathrm{A} - D_\mathrm{B})\sin\theta\cos\theta \\ (D_\mathrm{A} - D_\mathrm{B})\sin\theta\cos\theta & D_\mathrm{A}\sin^2\theta + D_\mathrm{B}\cos^2\theta \end{bmatrix}.$$

Ceci revient donc à dire que pour n'importe quel angle de rotation θ, les termes hors de la diagonale sont égaux, ce qui était précisément le point de cette démonstration.