



HAL
open science

Etude par simulations et calculs atomistiques, de la formation de dislocations aux défauts de surface dans un cristal de silicium soumis à des contrainte

Julien Godet

► **To cite this version:**

Julien Godet. Etude par simulations et calculs atomistiques, de la formation de dislocations aux défauts de surface dans un cristal de silicium soumis à des contrainte. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Poitiers, 2004. Français. NNT: . tel-00154364

HAL Id: tel-00154364

<https://theses.hal.science/tel-00154364v1>

Submitted on 13 Jun 2007

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

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

Étude par simulations et calculs atomistiques, de la formation de dislocations aux défauts de surface dans un cristal de silicium soumis à des contraintes

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 24 septembre 2004

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Poitiers

(Diplôme national - Arrêté du 25 avril 2002)

Secteur de Recherche : Milieux denses, matériaux et composants

par

Julien GODET

Directeurs de Thèse : P. BEAUCHAMP et L. PIZZAGALLI

Composition du jury

<i>Président :</i>	J. RABIER	Directeur de Recherche CNRS, Poitiers
<i>Rapporteurs :</i>	L. KUBIN J. M. SOLER	Directeur de Recherche CNRS, ONERA, Châtillon Professeur à l'Université Autonome de Madrid
<i>Examineurs :</i>	J. GRILHE L. PIZZAGALLI P. BEAUCHAMP	Professeur émérite à l'Université de Poitiers Chargé de Recherche CNRS, Poitiers Directeur de Recherche CNRS, Poitiers
<i>Invitée :</i>	S. BROCHARD	Maître de Conférences à l'Université de Poitiers

Mis en page avec la classe thloria.

Remerciements

La majeure partie de ce travail de thèse, a été réalisée au sein du laboratoire de métallurgie physique de Poitiers. Je tiens à remercier M. J. Mimault et M. R. Gaboriaud, directeurs successifs du LMP, de m'avoir accueilli au laboratoire.

Je remercie très sincèrement mes directeurs de thèse, Pierre Beauchamp et Laurent Pizzagalli, de m'avoir confié ce sujet de recherche. De manière plus individuelle, je souhaite remercier Pierre de m'avoir fait partager sa connaissance très pointue du sujet et Pizza pour sa culture scientifique très diverse concernant aussi bien la physique que les techniques. Merci également à Sandrine Brochard, pour avoir contribué à l'enrichissement de cette thèse, par ses suggestions et ses remarques pointilleuses... Je les remercie tous les trois d'avoir été disponibles, de m'avoir encouragé et guidé tout au long de ce travail, et de m'avoir permis de réaliser une collaboration avec l'Espagne dans l'équipe de M. J. M. Soler qui m'a beaucoup apporté.

Je tiens évidemment à remercier sincèrement M. J. M. Soler de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour cette collaboration, d'avoir été disponible et constructif pour l'avancement de cette étude, et enfin d'avoir bien voulu rapporter ce travail de thèse.

Je suis sincèrement reconnaissant envers M. Ladislav Kubin d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Merci également à M. Jacques Rabier et M. Jean Grillé pour leur participation au jury.

Je souhaite également remercier Bab, qui m'a suivi, conseillé et guidé depuis mes premières années de fac jusqu'à aujourd'hui.

Par leur gentillesse et leur disponibilité, les personnels du LMP, ont grandement contribué à rendre ce travail vraiment agréable. Je pense tout particulièrement à Jacques Redon et Marie Noëlle Branlé qui ont ressuscité plus d'une fois mon PC. Les secrétaires toutes aussi charmantes, serviables et disponibles, les doctorants notamment ceux que j'ai le plus côtoyé Yves, Michael, Aurélien, Johann, Michael, Guillaume, Vincent, Valérie et tous les autres... Je n'oublie pas non plus Karim et Franck avec qui j'ai partagé mon bureau, ainsi qu'Oscar et Eduardo qui m'ont aidé au cours de mon séjour à Madrid.

Un grand merci à ma famille, mes parents, Christine et Régis, et ma soeur, Vanessa, pour leur soutien, leur aide et leur gentillesse tout au long de cette thèse (et même avant), sans oublier Michelle et Claude pour leur générosité et leur convivialité.

Je remercie infiniment tous mes amis avec qui j'ai partagé d'excellents moments, je pense notamment à Fabrice, Mathieu, Yan, Agnès, Létitia, Claire, Marie, Bruno, Anne Sophie, Peggy... j'en oublie beaucoup, mais je ne peux pas tous les citer ici. Ils ont toujours su me motiver et me faire oublier ma thèse lorsque j'en avais besoin.

Une petite pensée aussi pour celui qui m'a veillé inlassablement pendant les longues soirées de rédaction, mon chien Thalès.

Je finirais par Laure mon amie et ma confidente, qui a supporté et enduré la fin de cette thèse, qui a su me changer les idées aux moments opportuns, qui m'a rappelé à la réalité de la vie quand je sombrais de manière égoïste dans les profondeurs insondables de ma thèse. Et enfin merci pour toutes les choses que tu m'as apporté depuis que l'on se connaît.

Table des matières

Liste des tableaux	vii
Table des figures	ix
Introduction générale	1
Chapitre 1 État de l'art	
1.1 Le silicium : propriétés physiques	5
1.1.1 Quelques généralités	5
1.1.2 Structure cristalline	6
1.1.3 Défaut d'empilement, γ surface	7
1.1.4 Surfaces	10
1.1.5 Marches de surface	12
1.2 Le silicium : plasticité	15
1.2.1 Propriétés mécaniques	15
1.2.2 Énergie d'une dislocation dans un milieu continu	16
1.2.3 Systèmes de glissement dans un milieu périodique	17
1.2.4 Forces agissant sur les dislocations	19
1.2.5 Mobilité des dislocations	24
1.2.6 Compétition glide set - shuffle set : cas du silicium	25
1.3 Nucléation des dislocations	26
1.3.1 Formalisme classique de la nucléation	26
1.3.2 Force image	28
1.3.3 Energie de surface, énergie de marche	29
1.3.4 Localisation des contraintes près des rugosités de surface	31
1.3.5 Précisaillement élastique au voisinage de la marche (métaux)	31

1.4	Conclusion	32
-----	----------------------	----

Chapitre 2 Modèles et méthodes pour la simulation
--

2.1	Introduction	33
2.2	Potentiels semi-empiriques	34
2.2.1	Potentiel de Stillinger et Weber (SW)	34
2.2.2	Potentiel de Tersoff	36
2.2.3	EDIP (Environment Dependent Interatomic Potential)	39
2.3	Relaxation des positions atomiques	42
2.3.1	Relaxation statique (à 0 K)	42
2.3.2	Dynamique moléculaire	43
2.4	Méthodes <i>ab initio</i> (DFT-LDA)	44
2.4.1	Introduction	44
2.4.2	Fondements de la DFT	44
2.4.3	Formalisme de la DFT	46
2.4.4	Pseudo-potentiels	49
2.4.5	Fonctions d'onde électroniques	51
2.4.6	Relaxation des ions	55
2.5	Conclusion	56

Chapitre 3 Etude du silicium massif
--

3.1	Introduction	57
3.2	Coefficients élastiques du silicium	57
3.2.1	Détermination des c_{ij}	58
3.2.2	Techniques de simulation	59
3.2.3	Résultats - Discussions	60
3.3	Déformations du silicium suivant $\langle 011 \rangle$ en traction - compression	61
3.3.1	Méthodologie	61
3.3.2	Résultats - Discussions	62
3.4	Cisaillement homogène des plans $\{111\}$ du silicium suivant $\langle 110 \rangle$	65
3.4.1	Méthodologie	66
3.4.2	Résultats : Premiers Principes	68
3.4.3	Comportement des potentiels empiriques par rapport aux méthodes DFT-LDA	69
3.4.4	Conclusion	75
3.5	Surface d'énergie de défauts d'empilement généralisés et forces de rappel	76

3.5.1	Méthodologie	76
3.5.2	Comparaison des γ -surfaces	78
3.5.3	Comparaison des forces de rappel	83
3.5.4	Conclusion	84
3.6	Conclusion du chapitre	84

Chapitre 4 Nucléation des dislocations à partir des marches de surface

4.1	Introduction	87
4.2	Méthodologie	88
4.2.1	Géométrie du système	88
4.2.2	Application d'une contrainte uniaxiale	89
4.2.3	Technique de simulation	91
4.3	Résultats obtenus avec le potentiel de Stillinger-Weber (SW)	92
4.3.1	Étude préliminaire : Évolution de la limite élastique en fonction du type de marches et de	
4.3.2	Déformations plastiques à $T = 0$ K	97
4.3.3	Déformations plastiques à $T \neq 0$ K	100
4.4	Résultats obtenus avec les autres potentiels	101
4.5	Discussion	103
4.5.1	Influence des potentiels	103
4.5.2	Rôle de la marche de surface	104
4.5.3	Système de glissement : glide ou shuffle	105
4.5.4	Caractère de la dislocation nucléée	106
4.5.5	Comparaison avec les métaux - déformations élastiques des plans $\{111\}$ au voisinage de	
4.6	Conclusion	111

Chapitre 5 Processus de nucléation des dislocations - étude <i>ab initio</i>

5.1	Introduction	113
5.2	Choix de la base	114
5.2.1	Coefficients élastiques du silicium	114
5.2.2	Limite élastique théorique suivant $[011]$	115
5.2.3	Cisaillements homogènes du silicium massif	117
5.2.4	Conclusion	119
5.3	Modèles et méthode de simulation	120
5.4	Résultats	122
5.4.1	Petits systèmes (bases DZP et SZ)	122

5.4.2	Grands systèmes (base SZ)	125
5.4.3	Saturation des liaisons pendantes par des hydrogènes	126
5.5	Discussion	128
5.5.1	Validité de la base et des dimensions des systèmes	128
5.5.2	Phénomènes physiques impliqués dans le processus de nucléation des dislocations	129
5.6	Conclusion	131
Conclusion générale		133
Bibliographie		137
Annexes		
Annexe A Bases multiple-ζ utilisées dans le code SIESTA		147
A.1	Base double- ζ plus polarisation	147
A.2	Base simple- ζ	147
Annexe B Détermination des principaux paramètres de chaque code		149
Annexe C Rappels d'élasticité linéaire anisotrope		151
C.1	Quelques notions	151
C.2	Application d'une contrainte uniaxiale d'orientation quelconque	152
Annexe D Étude de la micro-macle		155

Liste des tableaux

1.1	Contraintes de Peierls dans le silicium obtenues par différentes méthodes.	23
3.1	Coefficients élastiques et modules de compressibilité du silicium en Mbar (100 GPa). . .	60
3.2	Limites élastiques théoriques du silicium massif suivant $\langle 011 \rangle$ en traction.	65
3.3	Limites élastiques théoriques obtenues en DFT-LDA et avec les différents potentiels semi-empiriques.	73
3.4	Énergies de défauts d'empilement instables γ_{us} , le long des principaux vecteurs de Burgers.	81
3.5	Maxima des forces de rappel (τ_{max}) le long des principales directions de glissement. . .	83
4.1	Évolution de la limite élastique pour différentes marches et températures en traction. . .	93
4.2	Évolution de la limite élastique pour différentes marches et températures en compression.	94
4.3	Revue des évènements plastiques obtenus avec le potentiel SW, pour diverses orientations de contrainte en tra	
5.1	Coefficients élastiques et modules de compressibilité du silicium en Mbar (100 GPa). . .	115
5.2	Limites élastiques théoriques du silicium massif suivant $\langle 110 \rangle$ en traction.	117
5.3	Limites élastiques théoriques en cisaillement obtenues en DFT-LDA avec les bases ondes planes, DZP et SZ, à	
B.1	Paramètres pertinents utilisés dans les codes <i>ab initio</i>	149

Table des figures

1.1	Maille cubique diamant du silicium de coté $a_0=5.43 \text{ \AA}$	6
1.2	Structure cubique diamant du silicium projetée sur un plan (110) et sur un plan de glissement (111).	7
1.3	Défaut d'empilement intrinsèque et extrinsèque de la structure diamant	8
1.4	Cristal parfait et défaut d'empilement intrinsèque obtenu par cisaillement d'un plan du glide set.	9
1.5	γ surfaces du silicium.	9
1.6	Représentation schématique de la relaxation et de la reconstruction d'une surface.	10
1.7	Surface (100) non reconstruite p(1×1) et reconstruite p(2×1) symétrique.	11
1.8	Reconstructions de la surface (100) du silicium.	12
1.9	Marches atomiques les plus stables sur une surface (100) reconstruite p(2×1) asymétrique.	14
1.10	Marches étudiées sur une surface (100).	14
1.11	Plan de coupure dans un réseau cubique simple.	17
1.12	Dissociation d'une dislocation parfaite du glide set en deux partielles de Shockley.	18
1.13	Cristal de silicium maclé.	19
1.14	Structure cubique diamant du silicium et systèmes de glissement projetée sur un plan (110) et sur un plan de glissement.	20
1.15	Projection de la contrainte sur un plan de glissement.	21
1.16	Représentation schématique de la nucléation et de la propagation d'un double décrochement pour faire passer une dislocation d'un plan de glissement à un autre.	22
1.17	(a) Modélisation d'une boucle de dislocation près d'une surface, (b) Dislocation près d'une surface libre et son interaction avec une surface.	23
1.18	Travail à fournir par unité de longueur de dislocation pour nucléer une dislocation située près d'une surface.	24
1.19	Forme de la surface quand une dislocation s'en approche, marche de surface relaxée.	30
2.1	Pseudo-fonction d'onde et pseudo-potentiel construits pour l'état 3s du silicium.	50
2.2	Écart à l'énergie de cohésion du silicium massif en fonction du cut-off de la base d'ondes planes.	55
3.1	Cellule de simulation utilisée pour le calcul de la limite élastique théorique du silicium massif suivant [011].	62
3.2	Évolution de la densité d'énergie du silicium soumis à une contrainte uniaxiale.	64

3.3	Principe du cisaillement homogène du silicium le long des plans denses.	66
3.4	Définition du déplacement et du cisaillement observés dans une structure cubique diamant.	67
3.5	Cellule de calcul projetée suivant la direction [121] (gauche) et $[\bar{1}01]$ (droite).	68
3.6	Évolution de la structure cristalline au cours du cisaillement.	69
3.7	Densité électronique en fonction du cisaillement appliqué.	70
3.8	Variation de l'énergie par atome et de la contrainte au cours du cisaillement homogène du silicium massif.	72
3.9	Déplacements et cisaillements dans les plans du shuffle et du glide set en fonction du cisaillement appliqué.	74
3.10	Principe du calcul de l'énergie de défauts d'empilement généralisés le long d'un plan de coupure.	77
3.11	Cellule de simulation pour le calcul des γ -surfaces le long d'un plan de shuffle set et du glide set.	78
3.12	γ -surfaces calculées dans le shuffle set et dans le glide set, par des méthode Premiers Principes.	79
3.13	Énergies de défauts d'empilement généralisés (relaxés) et forces de rappel (τ) correspondantes, dans les plans du shuffle set.	80
3.14	Énergies de défauts d'empilement généralisés (relaxés) et forces de rappel correspondantes, dans les plans du shuffle set.	81
4.1	Cellule de simulation avec deux marches D_B non reconstruites sur la surface.	90
4.2	Facteur de Schmid en fonction de l'orientation α de la contrainte appliquée pour cinq directions de glissement.	91
4.3	Structure diamant et système de glissement.	92
4.4	Évolution du cristal au cours d'un cycle de relaxation pour une contrainte non désorientée (potentiel SW).	96
4.5	Contrainte désorientée de 22.5° (potentiel SW).	98
4.6	Contrainte désorientée de 45° (potentiel SW).	99
4.7	Nucléation d'une dislocation parfaite 60° dans le plan shuffle set, pour une compression désorientée de 22.5° en temps.	100
4.8	Structures cristallines du silicium pour des contraintes désorientées de 22.5° proches de la limite élastique (Tersoff, EAM).	101
4.9	Déplacements relatifs entre deux plans de glissement adjacents au voisinage de la marche, pour des déformations pré-élastiques.	102
5.1	Évolution de la densité d'énergie du silicium soumis à une contrainte uniaxiale.	116
5.2	Graphe supérieur : variation de l'énergie atomique au cours du cisaillement. Graphe inférieur : contraintes de cisaillement.	117
5.3	Cellules de simulation utilisées pour les calculs <i>ab initio</i> effectués avec le code SIESTA.	121
5.4	Système de 124 atomes dupliqué 2 fois; calculs réalisés avec la base DZP	123
5.5	Système de 124 atomes dupliqué 2 fois; calculs réalisés avec la base SZ.	124
5.6	Système de 196 atomes dupliqué 2 fois; calculs réalisés avec la base SZ.	125
5.7	Système de 508 atomes dupliqué 2 fois; calculs réalisés avec la base SZ.	126
5.8	Système de 128 atomes dupliqué 2 fois; calculs réalisés avec la base SZ	127
D.1	Évolution des déformations plastiques à partir d'une marche D_B non rebonded, pour une compression non désorientée.	128

D.2	Géométrie de la cellule utilisée pour le calcul des cisaillements homogènes.	157
D.3	Énergie par atome en fonction de l'amplitude du cisaillement, mesurée au moyen du déplacement le long de la	
D.4	Évolution de la structure cristalline projetée suivant $[\bar{1}01]$ au cours du cisaillement, depuis la phase cubique dia	
D.5	Schématisation du mécanisme de maclage.	159
D.6	Agrandissement de la micro-macle nucléée à partir de la marche de surface (Fig. D.1). .	160
D.7	Étapes de formation de la micro-macle (voir légende de la figure D.5).	160

Introduction générale

Un des modes importants de la plasticité regroupe l'ensemble des déformations réalisées par nucléation, multiplication et mouvement des dislocations (glissement, montée...). Ces mécanismes de déformation sont généralement irréversibles, contrairement à la déformation élastique. On entend ici par déformation élastique le fait qu'un système se déforme sous l'action d'une contrainte sans changement de structure, c'est à dire qu'il retrouve sa configuration initiale lorsque la contrainte est relâchée. Dans les matériaux massifs, un mécanisme de multiplication des dislocations bien connu est celui de Frank-Read. Sous l'action d'une contrainte inférieure à la limite élastique théorique, un arc de dislocation préexistant et épinglé à ses extrémités se multiplie, et donne naissance à de nombreuses boucles de dislocations. Mais ce mécanisme ne peut pas toujours expliquer la formation des dislocations. Par exemple, pendant les premiers stades de déformation, avec des matériaux massifs vierges de dislocations, aucune source de Frank-Read ne peut être créée. Cependant, des observations réalisées après déformations sur des semi-conducteurs mono-cristallins montrent la présence de dislocations nucléées à partir des fronts de fissure [1, 2, 3, 4, 5]. Pour relaxer la contrainte appliquée, des fissures se propagent dans le cristal, et sous l'action des fortes contraintes concentrées en tête de fissure (pouvant atteindre localement plusieurs GPa), des dislocations se forment. Un autre exemple concerne les objets nano-structurés (nano-grains, whiskers, multi-couches). Dans ces systèmes les dimensions sont trop petites pour autoriser le mécanisme de Frank-Read [6], et pourtant des dislocations sont présentes. Dans les systèmes en épitaxie, lorsque les paramètres de réseau des deux matériaux sont différents, le film mince est soumis à des contraintes en compression ou en traction, selon le rapport des paramètres de réseaux. On parle alors de contraintes d'épitaxie. L'énergie du système due à la déformation élastique augmente à mesure que la couche croît. Lorsque l'énergie emmagasinée devient supérieure à l'énergie d'activation

d'une dislocation, cette dernière est nucléée à partir de la surface libre et glisse jusqu'à l'interface. On les appelle dislocations d'épitaxie car elles permettent d'accommoder les désaccords de réseaux cristallins. Notons que pour des contraintes d'épitaxie en tension, il est plus courant d'observer l'apparition de micro-fissures dans le film [7, 8]. Dans ces différents cas, les dislocations semblent provenir des surfaces ou des interfaces séparant deux milieux de compositions différentes et non du volume, ce qui peut être simplement expliquée, pour les petits systèmes, par la grande fraction volumique de matériau proche des surfaces ou des interfaces.

Bien que les dislocations semblent émises à partir de la surface dans les cas cités précédemment, ceci reste difficile à expliquer au regard de l'énergie d'activation de ces dislocations. En effet, à partir des modèles classiques, on peut montrer que la surface libre exerce sur la dislocation une force attractive, appelée force image, en $\frac{1}{r}$ (r étant la distance dislocation - surface). Pour nucléer une dislocation, il faut fournir une contrainte et/ou une énergie d'activation relativement importante [9, 10, 11, 12]. Toutefois, dans de nombreux cas, les surfaces sont rarement planes et sans défaut. Il a été proposé que des irrégularités de surface telles que les marches aident la nucléation des dislocations [10, 13]. Différentes raisons théoriques confortent cette idée. D'une part, en nucléant une dislocation, la marche peut disparaître, ce qui va diminuer l'énergie de surface et contribuer à abaisser l'énergie d'activation. D'autre part, lorsque le cristal est soumis à des contraintes, la marche, comme tout défaut géométrique, peut concentrer la contrainte de sorte que la limite élastique théorique du matériau soit atteinte localement, facilitant ainsi la formation des événements plastiques. Des études expérimentales semblent confirmer cette hypothèse. Par exemple, lorsque le silicium est déformé à basse température et sous haute pression de confinement afin d'éviter la fracture des échantillons [14, 15, 16], des dislocations sont nucléées en tête de fissure à partir de sources pouvant correspondre aux marches de clivage situées sur les faces de fissure. De même, lors de la micro-indentation du silicium, des macles se forment à partir de la surface. La première dislocation partielle nucléée forme une marche de surface qui concentre la contrainte et engendre la nucléation en cascade des dislocations suivantes, formant ainsi la macle [17]. D'autres observations sur des couches minces montrent que les dislocations d'épitaxie prennent également naissance au niveau des irrégularités de la surface libre [18]. Dans tous ces cas, les dislocations semblent provenir des défauts de surface situés dans des zones fortement contraintes.

Dans ce travail de thèse, nous voulons mettre en évidence le rôle des défauts de surface ou d'interface dans le processus de nucléation des dislocations, lorsque le substrat est soumis à de très fortes contraintes. Actuellement il est difficile d'étudier expérimentalement les premiers stades de formation des dislocations, car cela nécessite des observations à l'échelle atomique et sur des temps très courts. Les simulations et l'analyse théorique permettent par contre une telle étude. Les calculs analytiques basés sur la théorie classique de l'élasticité ne sont pas adaptés pour traiter ce genre de problème, en particulier lorsque la distance dislocation-surface tend vers zéro, le modèle du milieu continu n'a plus de réalité physique et l'énergie du système est indéterminée. De nombreux calculs atomistiques ont été réalisés sur les interactions entre une dislocation et une surface ou une interface [19, 20], entre marches et front de fissures [21], ou encore sur les instabilités dues aux marches de surface sous contraintes [22]. Nous avons également choisi de réaliser cette étude au moyen de simulations numériques atomistiques, afin d'observer et de comprendre les mécanismes de déformations au niveau de l'échelle atomique et sur des temps extrêmement courts, encore inaccessibles expérimentalement.

Nous présentons ici une étude du mécanisme de nucléation des dislocations à partir de défauts élémentaires de surface, telles que des marches simples rectilignes et infinies, sur un cristal contraint. Une étude similaire réalisée par S. Brochard [23, 24] a déjà permis de mettre en évidence ce mécanisme, pour des métaux CFC. Nous nous proposons ici de le vérifier pour les semi-conducteurs. La compréhension d'un tel mécanisme dans les semi-conducteurs est motivée par plusieurs raisons. D'un point de vue technologique, ce sont les matériaux de base pour la micro-électronique. Or, la fabrication des composants induit des contraintes d'épitaxie qui sont relaxées par la formation de dislocations. Ces défauts forment des canaux de conduction électrique qui peuvent détériorer les propriétés électriques des systèmes. Il est alors important de comprendre les mécanismes de déformation dans ces matériaux, afin d'en améliorer les processus de fabrication. D'un point de vue plus fondamental, la question de la nucléation de dislocation en surface, particulièrement aux défauts de surface, est cruciale : c'est par exemple le cas de la nucléation de dislocation en tête de fissure, qui va être déterminante pour la transition fragile-ductile.

Pour modéliser les semi-conducteurs, nous avons utilisé le silicium comme prototype. Depuis qu'il est possible de fabriquer du silicium mono-cristallin extrêmement pur et relativement bon marché, il est devenu le semi-conducteur par excellence pour la réalisation

des composants de la micro-électronique. De nombreuses études ont permis de bien le caractériser, que ce soit au niveau de sa plasticité, de ses reconstructions (surfaces, marches, clusters...), ou de ses propriétés électroniques. De plus, de nombreux semi-conducteurs (par exemple ceux qui cristallisent dans la structure cubique diamant ou 'zinc-blende') présentent des propriétés plastiques similaires. D'autre part, les études expérimentales sur des systèmes mono-cristallins permettent en plus de bonnes comparaisons avec les simulations numériques qui sont toujours réalisées sur des matériaux parfaits. Finalement plusieurs potentiels empiriques de qualité sont disponibles pour la modélisation du silicium.

Dans le premier chapitre, nous rappelons quelques propriétés physiques et plastiques du silicium, ainsi que les mécanismes connus de nucléation de dislocation à partir des surfaces libres. Nous présentons ensuite les techniques de simulations utilisées pour cette étude. Après une comparaison des différents potentiels semi-empiriques avec une technique *ab initio*, dans le but de déterminer le potentiel le mieux adapté pour notre étude, nous dressons quelques conclusions basées sur les résultats obtenus avec ce potentiel. Finalement, grâce à une technique *ab initio*, nous détaillons les mécanismes physiques mis en jeu lors de la nucléation d'une dislocation à partir d'une marche.

Chapitre 1

État de l'art

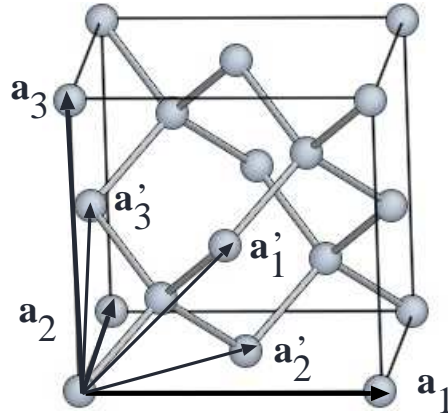
1.1 Le silicium : propriétés physiques

1.1.1 Quelques généralités

Le silicium a été découvert par Jöns Jacob Berzelius (Suède) en 1824. L'étymologie du nom vient du latin *silicis* qui signifie silex. Sa masse atomique est de $28.0855(3)$ g mol⁻¹, il est solide à température ambiante et son point de fusion est à 1683.15 K. Il se situe dans la quatrième colonne du tableau de Mendeleiev (groupe IV A, numéro atomique 14) et sa configuration électronique est [Ne] 3s² 3p².

Le silicium est un semi-conducteur, il a la propriété d'être isolant à basse température et conducteur à haute température. Le silicium pur et mono-cristallin est appelé semi-conducteur intrinsèque par opposition au silicium dopé appelé extrinsèque. La bande de valence est séparée de la bande de conduction par une bande interdite en énergie, dont la largeur, appelée gap, est d'environ 1.16 eV (gap indirect). A 0 K, la conductivité est nulle car tous les états de la bande de valence sont remplis et tous ceux de la bande de conduction sont inoccupés. Quand la température augmente, les électrons sont thermiquement excités de la bande de valence vers la bande de conduction, où ils deviennent mobiles.

Les liaisons atomiques du silicium sont covalentes. Chaque liaison est généralement formée par deux électrons provenant chacun d'un atome lié. Les électrons participant à la liaison tendent à être partiellement localisés entre les deux atomes liés, les spins des deux électrons étant antiparallèles. L'énergie de la liaison Si-Si est de 1.8 eV et l'énergie de cohésion du silicium est de 4.63 eV [25].


 FIG. 1.1 – Maille cubique diamant du silicium de coté $a_0=5.43 \text{ \AA}$.

1.1.2 Structure cristalline

A température ambiante, le silicium cristallise dans une structure cubique diamant. La maille cubique contient huit atomes, son coté mesurant 5.43 \AA (Fig. 1.1). Le réseau est cubique faces centrées (CFC) et la cellule primitive comporte deux atomes placés en $(0,0,0)$ et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ dans le repère cubique $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, ce qui correspond à deux réseaux CFC décalés l'un par rapport à l'autre d'un vecteur $\frac{1}{4}[111]$. La cellule primitive est définie par trois vecteurs :

$$\mathbf{a}'_1 = \frac{1}{2}[101], \quad \mathbf{a}'_2 = \frac{1}{2}[110], \quad \mathbf{a}'_3 = \frac{1}{2}[011].$$

Les plans denses du silicium sont de type $\{111\}$ et $\{100\}$. Ceux de type $\{111\}$ sont très importants pour notre étude, car ce sont les plans de glissement des dislocations. Ces plans $\{111\}$, de symétrie hexagonale, sont empilés périodiquement, chaque période étant composée de six plans suivant le schéma AaBbCcAaBbCc... (Fig. 1.2). Ils sont répartis en deux sous ensembles, ceci étant dû au fait que la cellule primitive en chaque noeud du réseau CFC possède deux atomes. Le premier sous ensemble est appelé 'glide set'. Il regroupe les plans $\{111\}$ compris entre deux plans atomiques faiblement espacés d'indices différents (a-B, b-C, c-A). Ces plans ont la même configuration que les plans de glissement de type $\{111\}$ des matériaux CFC. Les atomes du plan supérieur sont situés à la verticale des centres des triangles équilatéraux formés par trois atomes du plan inférieur. Le nom 'glide set' provient de l'analogie faite avec les cristaux CFC où les plans $\{111\}$ peuvent glisser les uns sur les autres (modèle des sphères dures). Le second sous ensemble est appelé

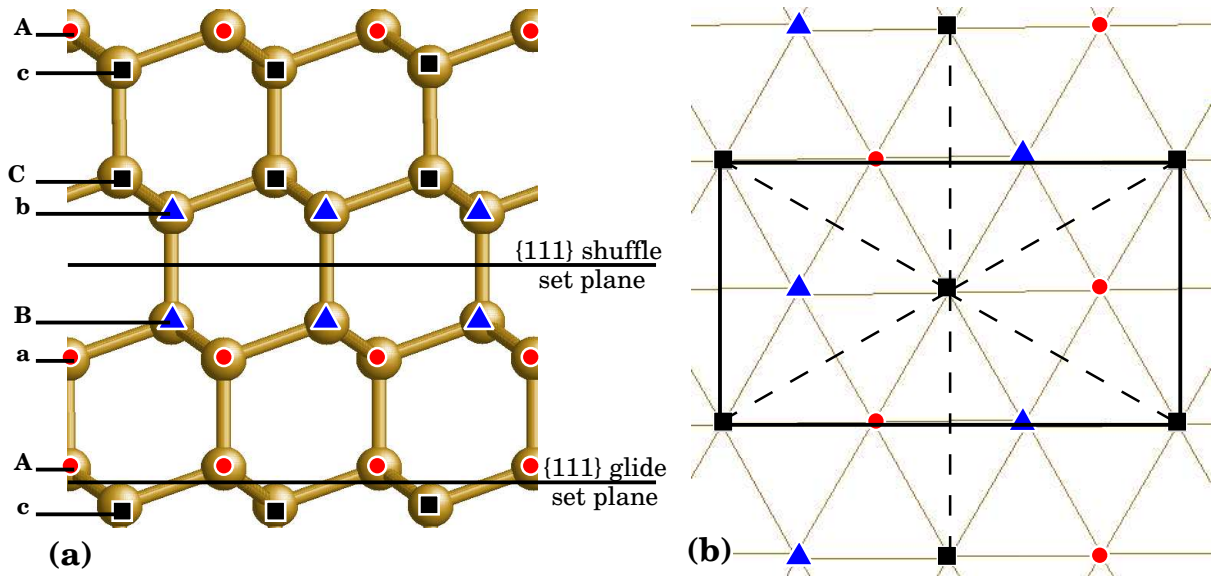


FIG. 1.2 – Structure cubique diamant du silicium projetée sur un plan (110) (a) et sur un plan de glissement (111) (b). Les deux ensembles de plans de glissement 'shuffle' et 'glide' sont représentés sur la figure (a). Les traits en pointillés montrent la symétrie hexagonale des plans (111), le rectangle définit les dimensions des γ surfaces présentées dans la section suivante.

'shuffle set'. Il regroupe les plans $\{111\}$ compris entre deux plans atomiques largement espacés de même indice (A-a, B-b, C-c). Les atomes du plan supérieur sont à la verticale de ceux du plan inférieur. Cette particularité est en partie liée à la nature directionnelle des liaisons covalentes.

1.1.3 Défaut d'empilement, γ surface

Certains matériaux cristallins (les structures CFC ou diamant) possèdent des familles de plans atomiques qui supportent des défauts d'ordre d'empilement. Ces défauts sont généralement produits par une insertion ou une suppression de plans atomiques dans la structure parfaite. Pour le silicium, la périodicité des plans $\{111\}$ est AaBbCcAaBbCc... (Fig. 1.2). Un défaut intrinsèque est réalisé en supprimant un couple de plans de même indice, par exemple un couple Cc, on obtient alors l'empilement AaBbAaBbCc. Un défaut extrinsèque est créé en introduisant un couple de même indice, par exemple un couple Aa entre Bb et Cc, d'où l'empilement AaBbAaCcAa (Fig. 1.3). Le défaut d'empilement intrinsèque peut être obtenu physiquement par glissement le long d'un plan du glide set. Il suffit de réaliser une coupe dans le plan et de déplacer une partie par rapport à l'autre

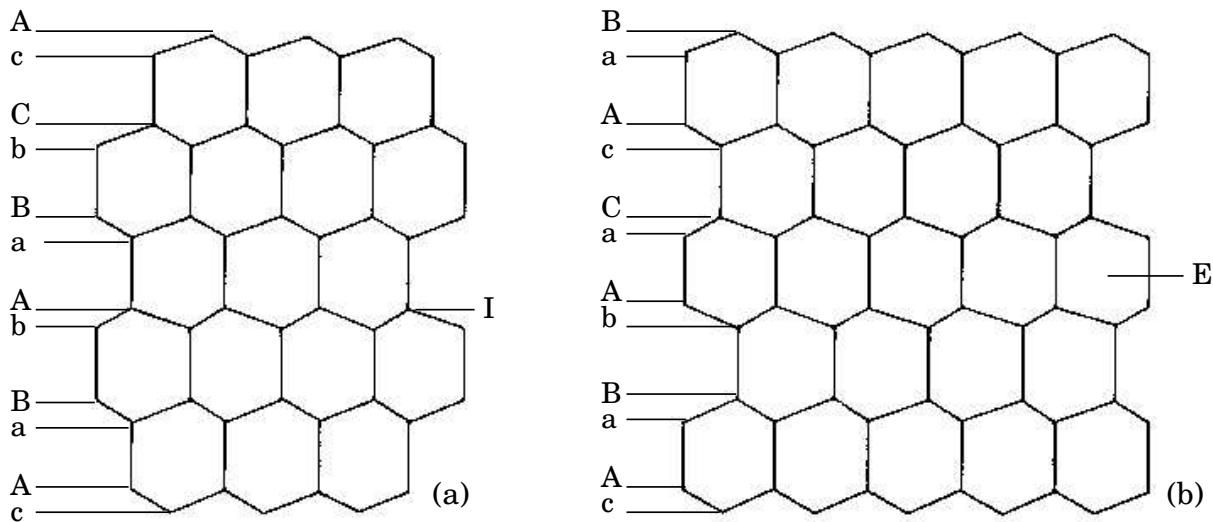


FIG. 1.3 – Défaut d'empilement (a) intrinsèque I, (b) extrinsèque E, de la structure diamant projetée le long de la direction $[110]$.

d'un vecteur $\frac{1}{6}[112]$ comme indiqué sur la figure 1.4. L'énergie du défaut d'empilement intrinsèque, obtenu par des calculs, est relativement faible, de l'ordre de $0.006 \text{ eV } \text{Å}^{-2}$ [26, 27], ce qui s'explique par la conservation de la coordination de chaque atome d'une part et des angles entre les liaisons covalentes d'autre part.

Considérons un cristal fini suffisamment grand et coupé en son centre suivant un plan. Il est possible de calculer la variation d'énergie du système par unité de surface du plan de coupure, en fonction du déplacement d'une partie du cristal par rapport à l'autre le long de ce plan. Le déplacement crée alors un défaut dans l'ordre d'empilement des plans parallèles au plan du coupure. La variation d'énergie par unité de surface occasionnée par ce déplacement est appelée énergie de défaut d'empilement généralisé. Son évolution en fonction du vecteur déplacement contenu dans le plan conduit à des surfaces d'énergie appelées γ surfaces. Cette définition peut s'étendre à tous les plans de coupure possibles d'une structure cristalline. Un exemple de γ surface est tracée sur la figure 1.5 pour le silicium, le long des plans $\{111\}$ du glide set (a) et du shuffle set (b). Ces surfaces montrent qu'une translation de la partie supérieure du cristal égale à un vecteur du réseau cristallin $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$, conserve la structure cubique diamant du cristal. En conséquence, aucun défaut n'est créé dans l'empilement des plans, l'énergie associée à ce déplacement est nulle. La γ surface du glide set est similaire à celle d'un plan $\{111\}$ d'une structure CFC. Sa symétrie

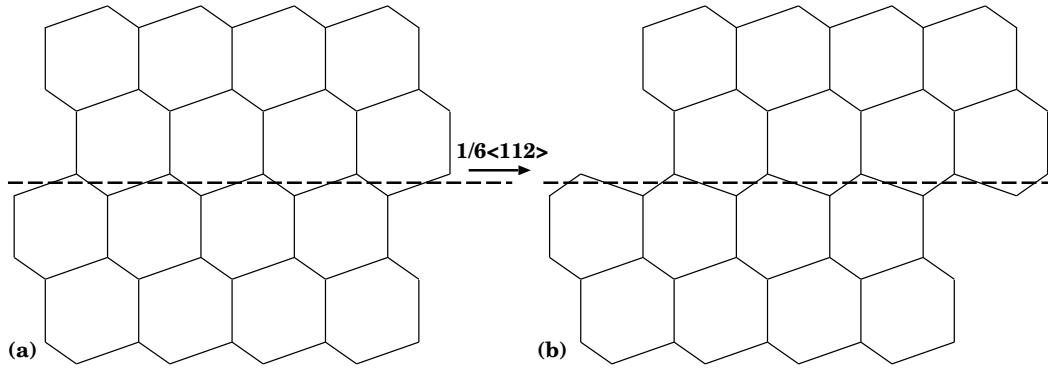


FIG. 1.4 – (a) cristal parfait, (b) défaut d’empilement intrinsèque obtenu par cisaillement d’un plan du glide set.

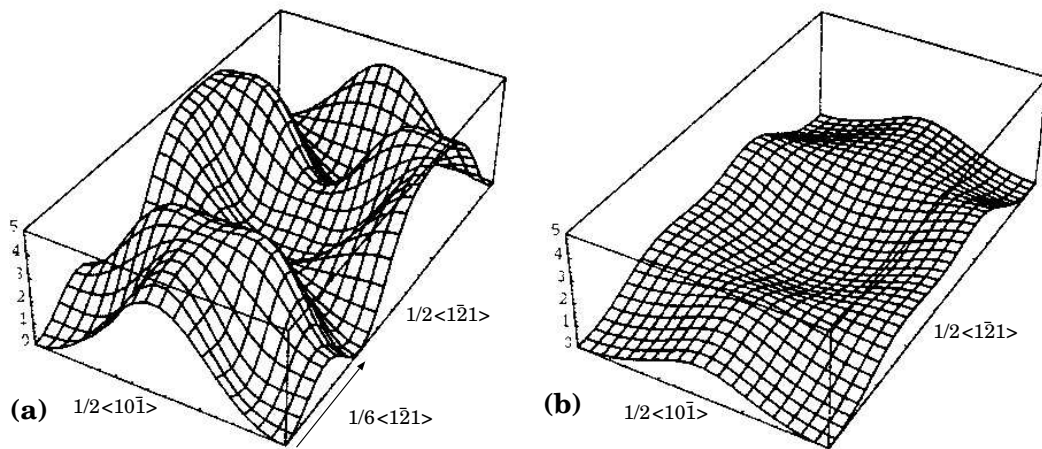


FIG. 1.5 – γ surfaces du silicium en eV \AA^{-2} , (a) plan du glide set (b) plan du shuffle set, tirées des travaux de Juan et Kaxiras [26].

est de six, mais sur la figure 1.5 on ne dénombre pas les six translations car la γ -surface ne couvre pas la totalité des translations (Fig. 1.2). Pour réaliser une translation égale au vecteur du réseau cristallin (d’un point d’énergie nulle au suivant), par exemple du coin inférieur vers le centre de la γ -surface, le système va choisir les translations qui produisent le moins de résistance possible. Pour cela, le chemin le plus favorable est celui où les barrières d’énergie sont les plus faibles, c’est à dire par la position métastable située en $\frac{1}{6}\langle 1\bar{2}1 \rangle$. La γ surface du shuffle set présente les mêmes symétries que celle du glide set mais ne possède pas de minimum local permettant d’abaisser les barrières d’énergie rencontrées lors des translations. Dans ce type de plan, il n’est donc pas favorable de décomposer une translation égale au vecteur du réseau cristallin.

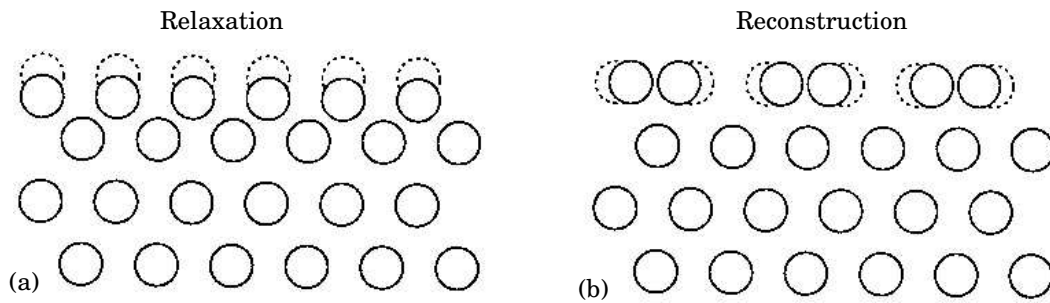


FIG. 1.6 – Représentation schématique (a) de la relaxation et (b) de la reconstruction d’une surface. Les cercles en pointillés représentent les positions des atomes dans le massif.

1.1.4 Surfaces

La création d’une surface s’accompagne systématiquement d’une redistribution des charges électriques permettant de minimiser l’énergie du système. En conséquence les positions des noyaux près de la surface peuvent évoluer. Un premier effet, dû à la création d’une surface, est un déplacement des plans atomiques le long de la normale à la surface ; c’est le phénomène de relaxation (Fig. 1.6-a). On peut l’observer pour toutes les surfaces (métaux, semi-conducteurs, isolants). Le second effet se traduit par des reconstructions de surface. Les déplacements ne sont pas identiques pour tous les atomes, on observe alors une modification de la cellule élémentaire périodique et la création de sur-structures (Fig. 1.6-b). Pour les semi-conducteurs et les isolants, les liaisons pendantes, correspondant aux liaisons covalentes brisées, sont très coûteuses en énergie. Par conséquent, pour ces matériaux, le processus de reconstruction domine largement le processus de relaxation, afin de limiter le nombre de ces liaisons non saturées et très réactives.

Dans le silicium, les surfaces les plus stables sont de type (111) ou (100). Elles sont généralement obtenues par clivage le long des plans denses de mêmes indices. Ces surfaces sont fréquemment utilisées, car elles permettent de faire croître des couches facilement, par exemple par des techniques telles que l’épitaixie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy). Dans notre étude nous nous concentrerons sur la surface (100) car ses reconstructions sont beaucoup plus simples que celles de la surface (111).

La surface non reconstruite (100) a une périodicité appelée $p(1 \times 1)$, la cellule élémentaire étant un carré de côté a (Fig. 1.7-a). Pour diminuer l’énergie de la surface (100) les atomes en surface se rapprochent pour former des dimères diminuant par deux le nombre

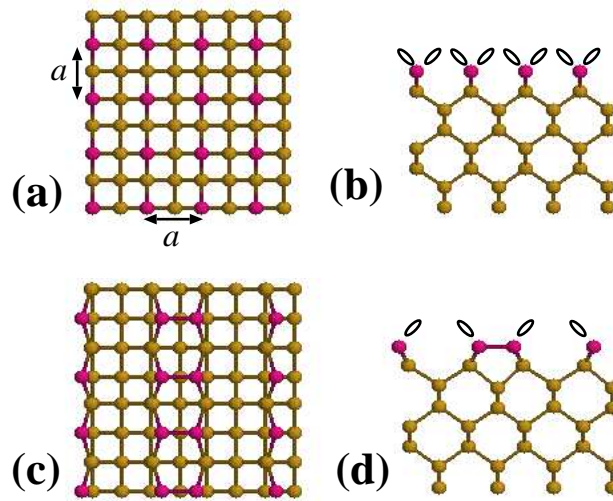


FIG. 1.7 – Surface (100) non reconstruite $p(1 \times 1)$ (a) vue de dessus, (b) vue de profil et (c-d) reconstruite $p(2 \times 1)$ symétrique. Les ellipses symbolisent les liaisons pendantes.

de liaisons pendantes du système. Les liaisons atomiques des atomes de surface sont alors inclinées pour accommoder la reconstruction (Fig. 1.7-b). La surface reconstruite montre des rangées de dimères alignées suivant une direction de type $\langle 110 \rangle$. Si un plan atomique (100) est déposé sur l'ensemble de la surface, la reconstruction donnera les mêmes rangées de dimères mais alignées suivant une direction normale à la précédente. Après reconstruction, la cellule élémentaire périodique devient un rectangle de largeur a et de longueur $2a$, et la périodicité est dite $p(2 \times 1)$ symétrique. Les calculs de reconstruction de surface montrent un transfert de charge au niveau des dimères qui tend à localiser la densité électronique sur l'un des atomes constituant le dimère. Il en résulte une inclinaison des dimères dans le plan normal à la surface, i.e. un des atomes constituant le dimère s'écarte de la surface. La reconstruction $p(2 \times 1)$ asymétrique est obtenue lorsque tous les dimères sont inclinés de la même façon (Fig. 1.8). Les différentes reconstructions de la surface (100) du silicium ont été étudiées par D.J. Chadi [28] à partir de méthodes *ab initio*. Ces reconstructions sont représentées sur la figure 1.8 accompagnées de leurs énergies respectives, déterminées par Ramstad *et al.* [29].

Dans la suite nous considérerons la reconstruction $p(2 \times 1)$ symétrique, car les potentiels empiriques ne peuvent pas modéliser les reconstructions plus complexes, qui proviennent des transferts de charge. Cependant, cette restriction ne devrait pas influencer les résultats de notre étude, car les différences d'énergie avec les reconstructions plus stables sont

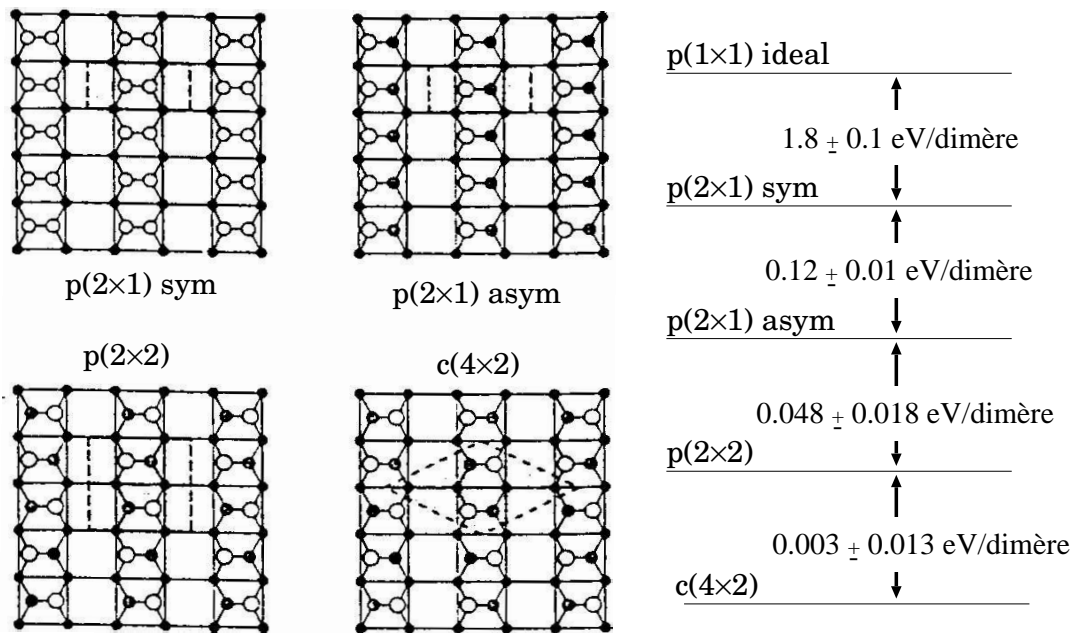


FIG. 1.8 – Reconstitutions de la surface (100) du silicium. Schémas tirés de l'étude réalisée par Ramstad *et al.* [29]. Les plus petites sphères noires correspondent aux atomes du plan juste en dessous des dimères. Quand les dimères sont inclinés, les atomes des dimères éloignés de la surface sont représentés par des cercles vides, ceux proches de la surface par des sphères noires de large diamètre. Les pointillés délimitent les cellules élémentaires périodiques des reconstitutions de surface. A droite, les énergies correspondant à ces différentes reconstitutions.

relativement faibles devant les énergies considérables mises en jeu lors de nos simulations, provenant des fortes contraintes appliquées sur les systèmes.

1.1.5 Marches de surface

Une marche élémentaire de surface correspond au dénivelé créé par un plan atomique ne couvrant pas toute la surface. De nombreux processus sont susceptibles de former une marche, comme par exemple lors des dépôts, où la diffusion atomique peut être aidée par l'agitation thermique. De même, lorsqu'une dislocation émerge sur une surface plane, elle peut conduire à la nucléation d'une marche. Sa hauteur est alors égale à la projection du vecteur de Burgers sur la normale à la surface. Les marches de grande hauteur sont généralement formées par d'autres mécanismes comme le clivage, lorsque la propagation du front de fissure laisse des irrégularités sur les surfaces. Comme pour les surfaces, les marches peuvent être reconstituées afin de minimiser leur énergie.

Revenons plus particulièrement sur le cas du silicium. Une marche double D est formée

par deux plans atomiques. Dans ce cas, les rangées de dimères sur la terrasse inférieure ont la même orientation que sur la terrasse supérieure. Une marche simple S est formée par un seul plan atomique. Dans ce cas, l'orientation des rangées de dimères change d'une terrasse à l'autre. De plus, les marches sont indexées selon que l'orientation des dimères de la terrasse supérieure est normale A ou parallèle B à la ligne de marche. Chadi a calculé les énergies de reconstruction de ces différentes marches, sur une surface (100) reconstruite $p(2 \times 1)$ asymétrique, au moyen d'une technique semi-empirique de type liaisons fortes [30]. Les énergies par unité de longueur des marches représentées sur la figure 1.9 sont :

$$\lambda(S_A) \simeq (0.01 \pm 0.01 \text{ eV})/a, \quad \lambda(S_B) \simeq (0.15 \pm 0.10 \text{ eV})/a$$

$$\lambda(D_A) \simeq (0.54 \pm 0.10 \text{ eV})/a, \quad \lambda(D_B) \simeq (0.05 \pm 0.02 \text{ eV})/a$$

où a est le coté de la cellule primitive d'une surface non reconstruite $p(1 \times 1)$ (Fig. 1.7), $a = \frac{\sqrt{2}}{2}a_0 \simeq 3.85 \text{ \AA}$.

L'émergence d'une dislocation parfaite sur la surface donnera naissance à une marche double D . Comme les dislocations parfaites peuvent se dissocier en deux partielles de Shockley, l'émergence d'une partielle conduira en revanche à une marche simple S . Notons que dans ce cas, les rangées de dimères des terrasses supérieure et inférieure seront orientées dans le même sens, car un défaut de structure en volume a été créé par la partielle. Le long du plan de glissement, l'émergence d'une dislocation parfaite sur une surface (100) peut également conduire à une marche double, sans que les terrasses supérieure et inférieure soient reliées par un atome supplémentaire comme pour la marche D_B . La configuration reliée sera appelée D_B reconstruite et celle non reliée D_B non reconstruite (Fig. 1.10). Lorsque plusieurs dislocations parfaites émergent d'un même plan de glissement, un empilement de marches D_B non reconstruites peut être créé, de telle sorte que le front de marche forme une facette $\{111\}$. Cette grande marche peut servir de modèle pour les marches de clivage. Dans la suite, nous nous intéresserons aux marches les plus stables, la simple S_A et la double D_B reconstruite. Puis, nous étendrons notre étude à la marche D_B non reconstruite et à la marche de clivage formée par cinq D_B non reconstruites afin de déterminer le rôle des reconstructions et des hauteurs de marches sur la nucléation des défauts.

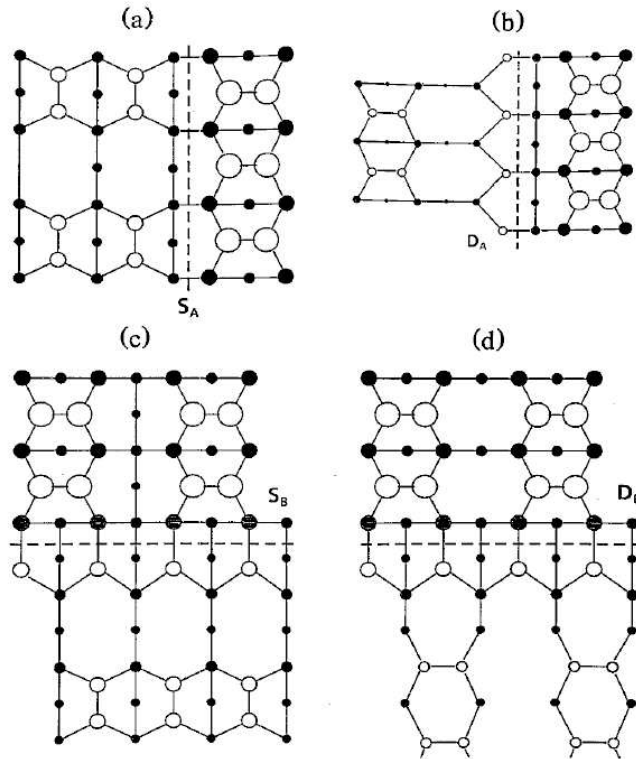


FIG. 1.9 – Marches atomiques les plus stables sur une surface (100) reconstruite $p(2\times 1)$ asymétrique; figures extraites de la publication par Chadi [30]. Les marches sont indiquées par des traits en pointillés. Les atomes sont représentés par des sphères dont les rayons diminuent avec la profondeur des plans atomiques. Les cercles vides correspondent à des atomes avec des liaisons pendantes. Les figures ne sont pas à l'échelle, car normalement tous les dimères sont inclinés.

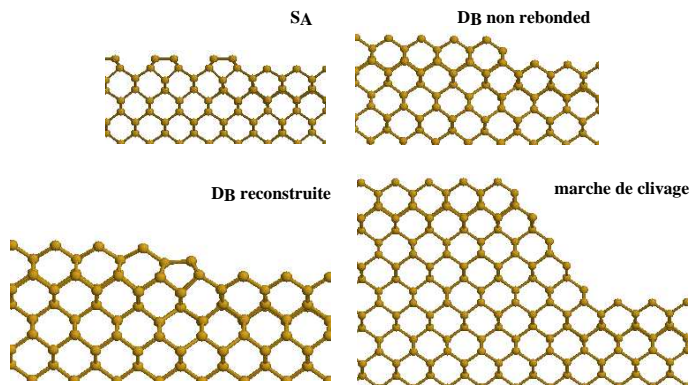


FIG. 1.10 – Marches étudiées sur une surface (100).

1.2 Le silicium : plasticité

1.2.1 Propriétés mécaniques

Lorsqu'un matériau est soumis à des contraintes extérieures, des déformations peuvent être occasionnées par des fissures. La manière dont se propage ces fissures caractérise le mode de déformation ductile ou fragile du système. Dans le cas où la tête de fissure est émoussée par la nucléation de dislocations, on dit que le comportement du matériau est ductile. L'arrondissement de la tête de fissure absorbe progressivement la contrainte appliquée, celle-ci devenant trop faible pour propager la fissure. A l'inverse, le comportement est fragile lorsque la fissure se propage directement sans que l'on ait besoin d'augmenter la contrainte appliquée. Ce processus conduit au clivage du cristal.

Le silicium présente un comportement fragile à basse température et ductile à haute température. L'ensemble des auteurs s'accordent pour dire que la transition du domaine fragile au domaine ductile est relativement étroite, typiquement de quelques Kelvins [31]. Cependant, la température à laquelle s'effectue cette transition dépend de la structure des échantillons (géométrie, orientation, pureté, défauts), de la vitesse de déformation imposée, et du mode de charge. Ainsi, selon les études réalisées et les vitesses de déformation appliquées, la température de transition est comprise entre 550 et 900 °C à pression atmosphérique. Quelques résultats sont regroupés dans le papier de Hirsch et Roberts [31].

Le régime ductile fait intervenir un des modes importants de la plasticité qui regroupe les processus basés sur la nucléation, la multiplication, le déplacement (glissement, montée) et l'interaction des dislocations. La nucléation des dislocations en tête de fissure est donc l'élément clef qui contrôle la transition fragile-ductile [2, 3, 4, 15, 32]. Il est donc important d'étudier l'influence des défauts de surface sur la nucléation des dislocations, notamment sur les surfaces de fissure, pour mieux caractériser cette transition. Dans la suite, nous allons rappeler certaines propriétés plastiques du silicium, telles que les systèmes de glissement ou la mobilité des dislocations. Puis, nous verrons les conditions requises pour nucléer une dislocation à partir d'une surface. Enfin, nous présenterons plusieurs études qui justifient l'utilité d'une marche de surface pour aider la nucléation des dislocations.

1.2.2 Énergie d'une dislocation dans un milieu continu

Pour former une dislocation dans un milieu continu, il suffit de faire une coupe partielle du matériau le long d'un plan, et de déplacer une des parties du matériau par rapport à l'autre d'un vecteur \mathbf{b} contenu dans le plan de coupure. La ligne de dislocation est définie par la limite du plan de coupure dans le matériau. Le vecteur unitaire tangent à cette ligne est noté $\boldsymbol{\xi}$ et \mathbf{b} est le vecteur de Burgers de la dislocation. Si β est l'angle entre \mathbf{b} et $\boldsymbol{\xi}$, on peut décomposer \mathbf{b} en deux composantes, une perpendiculaire à $\boldsymbol{\xi}$ appelée \mathbf{b}_{coin} et une parallèle à $\boldsymbol{\xi}$ appelée \mathbf{b}_{vis} , telles que $b_{\text{coin}} = b \sin \beta$ et $b_{\text{vis}} = b \cos \beta$. Le plan de glissement de la dislocation est défini par le plan formé par $\boldsymbol{\xi}$ et la composante coin du vecteur de Burgers. Les dislocations vis n'ont donc pas de plan de glissement défini *a priori*. Considérons une dislocation rectiligne avec un vecteur de Burgers défini comme précédemment dans un milieu infini, continu et isotrope. On peut calculer l'énergie associée à ce défaut grâce à la théorie de l'élasticité linéaire. L'énergie totale par unité de longueur dans un cylindre de rayon R centré sur la ligne de dislocation est donnée par la somme des énergies des dislocations coin et vis sous la forme :

$$\frac{W}{L} = \frac{\mu b^2}{4\pi} \left(\cos^2 \beta + \frac{\sin^2 \beta}{1 - \nu} \right) \ln \frac{\alpha R}{b} \quad (1.1)$$

avec μ le module de cisaillement du matériau, ν le coefficient de Poisson et $\alpha = \frac{b}{r_0}$. On peut remarquer que l'énergie diverge lorsque R devient infini. En réalité les systèmes n'étant jamais infinis, on peut choisir R comme la distance entre la dislocation et la surface libre la plus proche. Le facteur α permet d'ajuster le rayon de coeur r_0 de la dislocation afin de prendre en compte l'énergie du coeur. Cette énergie ne peut pas être traitée par la théorie de l'élasticité linéaire pour plusieurs raisons. D'une part, les déformations au niveau du coeur sont trop grandes pour être décrites par l'élasticité linéaire. D'autre part, le rayon de coeur des dislocations est typiquement de quelques Å, et le modèle du milieu continu n'a plus de réalité physique pour de si petites dimensions. Dans certains matériaux, notamment les covalents, les interactions atomiques peuvent entraîner des reconstructions de coeur dont les configurations sont fondamentalement différentes de celles du massif. Dans ce cas, les effets dus à la structure cristalline peuvent dominer les effets élastiques [33].

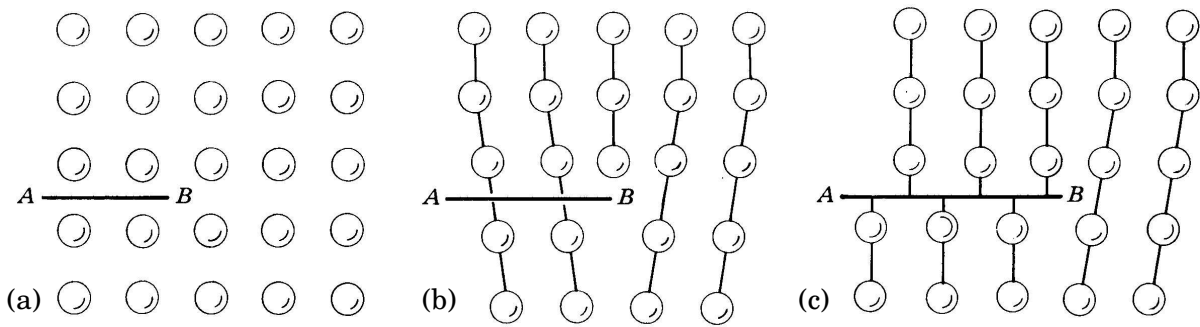


FIG. 1.11 – (a) Plan de coupure dans un réseau cubique simple, (b) dislocation parfaite créée par un vecteur de Burgers égale à un vecteur de translation du réseau, (c) dislocation imparfaite. Schémas extraits de Hirth et Lothe [34].

1.2.3 Systèmes de glissement dans un milieu périodique

Dans un milieu périodique, pour que l'énergie d'une dislocation soit minimale, la translation \mathbf{b} ne doit pas perturber la structure cristalline le long du plan de coupure. Pour cela il suffit que \mathbf{b} soit égal à un vecteur de base du réseau cristallin le long des directions denses. Les dislocations ainsi formées sont appelées parfaites (Fig. 1.11). Pour le silicium, les vecteurs de Burgers des parfaites sont de la forme $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ et les plans de glissement sont du type $\{111\}$ (shuffle set et glide set).

Pour les matériaux à faible énergie de défaut d'empilement, les dislocations parfaites peuvent se dissocier en dislocations partielles, dont les vecteurs de Burgers ne sont pas des vecteurs de base du réseau cristallin. Pour le silicium, la γ surface dans le glide set présente un défaut d'empilement de faible énergie en $\frac{1}{6}\langle 1\bar{2}1 \rangle$ (Fig. 1.5-a). De plus, l'équation (1.1) montre que l'énergie associée à une dislocation est proportionnelle à b^2 . Si le vecteur de Burgers \mathbf{b} d'une dislocation parfaite peut se décomposer en deux dislocations partielles de vecteur \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 tels que $\mathbf{b} = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2$, alors la dislocation se dissocie si et seulement si :

$$b^2 > b_1^2 + b_2^2.$$

C'est le critère de Frank. D'après ce critère, il est donc énergétiquement favorable de dissocier les dislocations parfaites du glide set en dislocations partielles (Fig. 1.12) appelées partielles de Shockley, suivant la relation :

$$\frac{1}{2}\langle 1\bar{1}0 \rangle = \frac{1}{6}\langle 1\bar{2}1 \rangle + \frac{1}{6}\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle.$$

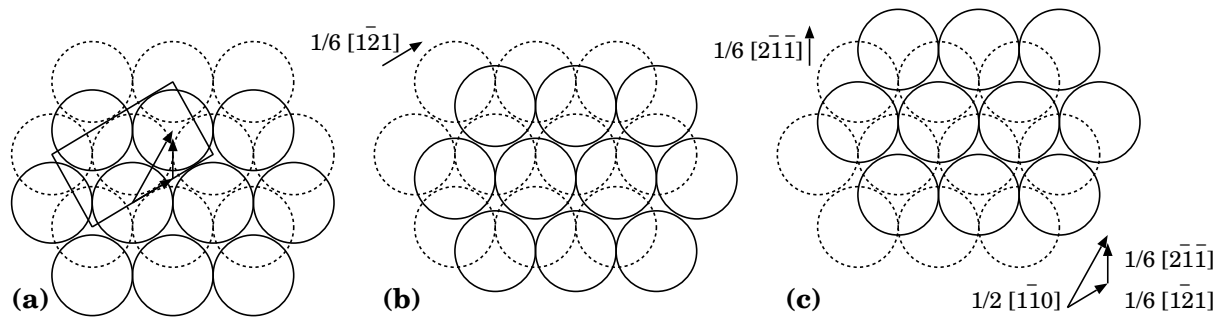


FIG. 1.12 – Dissociation d’une dislocation parfaite du glide set $\frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}0]$ en deux partielles de Shockley $\frac{1}{6}[\bar{1}\bar{2}1]$ et $\frac{1}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$. Représentation schématique de deux plans atomiques $\{111\}$ consécutif formant un ensemble de type glide (a). Les sphères en pointillées correspondent aux atomes du plan inférieur. (b) Disposition des plans atomiques après le passage de la partielle $\frac{1}{6}[\bar{1}\bar{2}1]$ et (c) après la passage de la seconde partielle $\frac{1}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$. Les flèches représentent les vecteurs de Burgers des différentes dislocations. Le rectangle délimite la cellule périodique utilisée pour le calcul de la γ surface (Fig. 1.5).

Comme les vecteurs de Burgers des partielles ne joignent pas deux noeuds du réseau CFC, il subsiste systématiquement un défaut d’empilement derrière la première partielle (partielle de tête) qui disparaît au passage de la seconde (partielle de queue). L’élasticité linéaire montre que ces deux dislocations partielles, distantes de r , se repoussent avec une force variant en $\frac{1}{r}$ qui empêche leur recombinaison. D’autre part, l’énergie due au défaut d’empilement augmente avec la distance entre les partielles. Il en résulte une force attractive entre les partielles qui tend à éliminer le défaut d’empilement. Lorsque le cristal est libre de contrainte, il existe donc une distance d’équilibre entre les partielles pour laquelle la somme de ces deux forces est nulle. On comprend alors que les partielles qui composent une dislocation parfaite ne soient pas indépendantes.

Cependant, il peut arriver que toute une partie du cristal se déforme par le glissement d’une dislocation partielle de tête, dans plusieurs plans consécutifs du glide set ; on forme alors une macle (les partielles de queue sont absentes). Localement le cristal maculé est l’image du cristal parfait dans un miroir (Fig. 1.13). Dans le cas du silicium, le système est alors défini par deux structures cubique diamant d’orientations différentes, séparées par un seul plan de défauts : le joint de macle. Dans la suite, une petite macle composée de quelques partielles sera appelée micro-macle.

Expérimentalement, on observe que les lignes de dislocations dans le silicium tendent à s’étendre le long des directions denses $\langle 110 \rangle$, appelées vallées de Peierls. Les dislocations sont caractérisées par l’angle formé par la ligne de dislocation $\langle 110 \rangle$ et le vecteur de

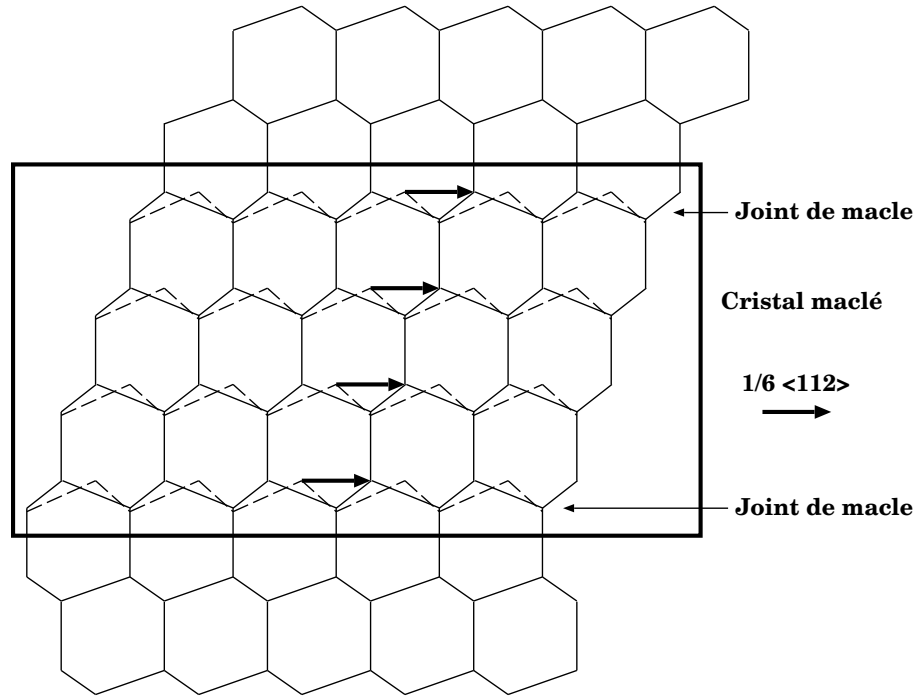


FIG. 1.13 – Cristal de silicium maclé. La structure du glide set avant le passage de la partielle est représentée par des pointillés.

Burgers. Les parfaites sont alors appelées 60° ou vis, et les partielles, 90° ou 30° (Fig. 1.14) selon la valeur de cet angle. On rappelle que les partielles 30° et 90° ne sont possibles que dans les plans du glide set.

1.2.4 Forces agissant sur les dislocations

- **Contrainte externe**

Lorsqu'une dislocation de vecteur de Burgers \mathbf{b} est soumise à une contrainte uniforme σ_{ij} avec $i, j = 1, 2, 3$, il en résulte une force par unité de longueur L

$$\frac{\mathbf{F}}{L} = (\mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \times \boldsymbol{\xi}$$

normale à la ligne de dislocation $\boldsymbol{\xi}$. La composante normale au plan de glissement est appelée force de montée et la composante contenue dans le plan de glissement est appelée force de glissement. Dans le cas particulier où l'on applique une contrainte sur un mono-cristal, on peut déterminer la contrainte de cisaillement sur chaque système de glis-

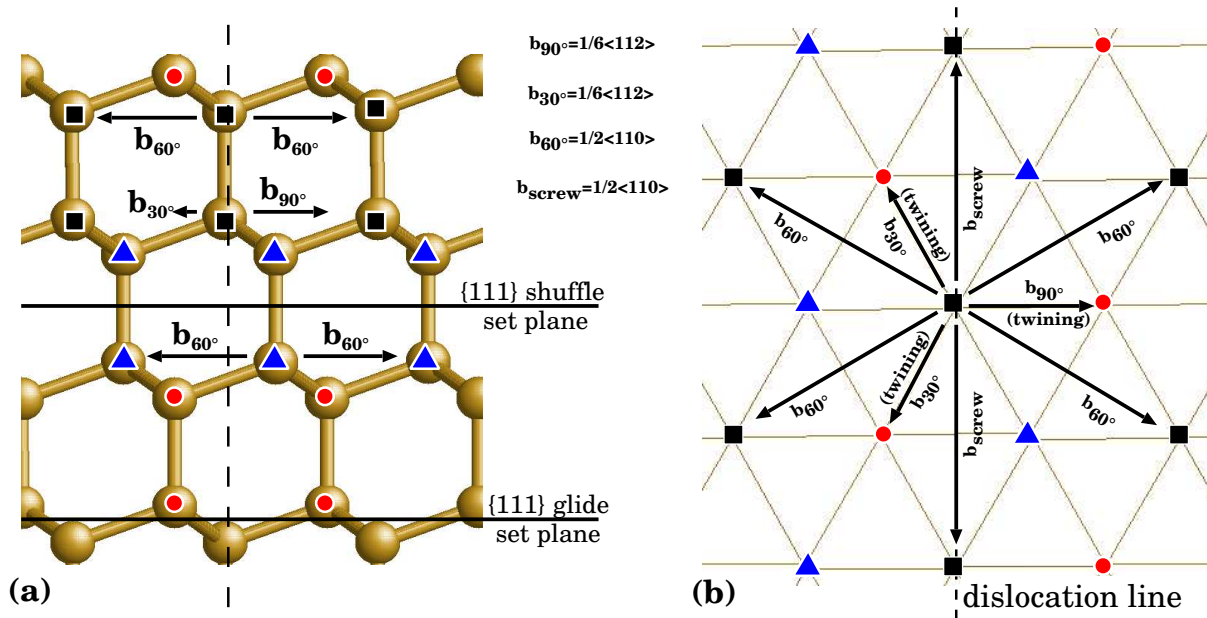


FIG. 1.14 – Structure cubique diamant du silicium projetée sur un plan (110) (a) et sur un plan de glissement (111) (b). Les vecteurs de Burgers des dislocations ainsi que les deux ensembles de plans de glissement 'shuffle' et 'glide' sont représentés sur la figure (a).

sement possible. L'équation précédente montre que seule la contrainte de cisssion résolue τ , contenue dans le plan de glissement et suivant \mathbf{b} intervient dans le calcul de la force de glissement. Ainsi le système de glissement privilégié sera celui sur lequel la contrainte de cisssion résolue est la plus grande.

Pour calculer la contrainte de cisssion résolue, il suffit de déterminer le tenseur des contraintes $\boldsymbol{\sigma}'$ dans le système d'axe $(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}'_3)$, où \mathbf{x}'_1 correspond à la direction de glissement \mathbf{b} et \mathbf{x}'_2 à la normale au plan de glissement \mathbf{n} (Fig. 1.15). Par exemple, pour une contrainte uniaxiale $\boldsymbol{\sigma} = \sigma_{11} \mathbf{x}_1$ dans le repère $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3)$, la contrainte de cisssion résolue $\tau = \sigma'_{12}$ est obtenue par

$$\tau = \cos \alpha \cos \beta \sigma_{11} = s \sigma_{11}$$

où α est l'angle entre $\boldsymbol{\sigma}$ et \mathbf{x}'_2 , et β celui entre $\boldsymbol{\sigma}$ et \mathbf{b} . Le facteur s est appelé facteur de Schmid et permet de calculer directement la contrainte de cisssion résolue sur un système de glissement.

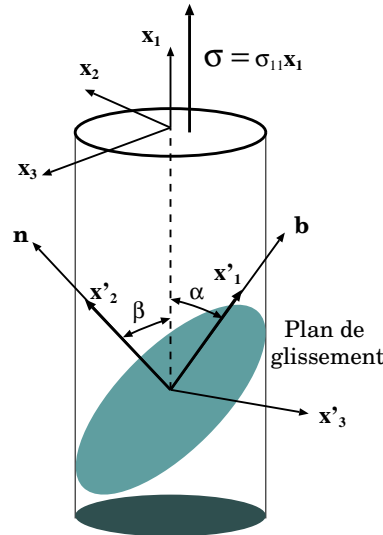


FIG. 1.15 – Projection de la contrainte sur un plan de glissement.

• Contrainte de Peierls

Dans un cristal, l'énergie d'une dislocation est fonction de sa position. Pour déplacer une dislocation rectiligne d'une position d'équilibre à la suivante, il faut franchir des barrières d'énergie appelées barrières de Peierls. L'énergie de la dislocation par rapport à sa position est une fonction périodique du réseau cristallin. Schématiquement, on peut se représenter le mouvement d'une dislocation le long d'un plan atomique comme un cylindre glissant sur une tôle ondulée. Les positions de la dislocation où l'énergie est minimum correspondent aux vallées de Peierls. Le glissement d'une dislocation d'une vallée à une autre nécessite de briser des liaisons atomiques au niveau du cœur de la dislocation. De nouvelles liaisons peuvent alors se former avec d'autres atomes afin de propager la dislocation. Durant la première partie du déplacement, l'environnement atomique va exercer une force qui va s'opposer à la rupture des liaisons et donc au mouvement de la dislocation. Pour contrer cette force, il est nécessaire d'appliquer une contrainte de cisaillement sur le cristal. La contrainte de Peierls σ_p définit la contrainte de cisaillement minimale, nécessaire au déplacement de la dislocation. Cette contrainte dépend des systèmes de glissement et de la nature des liaisons atomiques (covalentes, métalliques, ioniques) des matériaux.

Les premières estimations des contraintes de Peierls ont été réalisées par Peierls (1940)

[35] puis Nabarro (1947) [36]. Ces auteurs ont modélisé la force exercée par le réseau cristallin sur la dislocation par une fonction sinusoïdale dépendant du déplacement, et de même période que le réseau. Depuis, de nombreuses études ont eu pour but de préciser la valeur des contraintes de Peierls σ_p . Le tableau 1.1 regroupe les contraintes déterminées pour les différents types de dislocations. Dernièrement, Juan et Kaxiras [26] ont introduit dans le modèle de Peierls-Nabarro les valeurs d'énergie obtenue à partir des γ surfaces du silicium et les largeurs des dislocations calculées par des méthodes *ab initio*. Des calculs atomistiques ont également été réalisés afin de déterminer la contrainte de Peierls directement à partir de la contrainte de cisaillement appliquée, par exemple avec le potentiel de Stillinger Weber (SW) [37] [38, 39, 40], ou encore avec des méthodes *ab initio* [41, 42]. Les différentes méthodes donnent des contraintes de Peierls cohérentes d'un point de vue qualitatif. Les dislocations les plus faciles à déplacer sont dans l'ordre les parfaites 60° puis vis dans le shuffle set, suivies des partielles 90° et 30° dans le glide set. On peut remarquer que la valeur donnée par le calcul direct en *ab initio* réalisé par Miyata [41] sur la vis parfaite dans le shuffle set est un ordre de grandeur supérieur à la valeur obtenue dans notre équipe par Pizzagalli et Beauchamp [42]. D'autre part, avec le potentiel SW, les vallées de Peierls ne sont pas très bien reproduites. En particulier lorsque la dislocation vis se déplace d'une vallée de Peierls à la suivante, il existe une position entre ces deux vallées où la configuration de la dislocation a une énergie plus basse que dans les vallées précédentes. Ceci est en contradiction avec les calculs réalisés en *ab initio* [43]. Le glissement de la dislocation est donc facilité et conduit à une faible contrainte de Peierls comme le montre le calcul de Koizumi [39]. Toutefois, la différence entre la valeur obtenue par Koizumi et celle de Ren [38] n'est pas expliquée. Les contraintes de Peierls sur la vis et la 60° dans le shuffle set ont également été calculées dans notre équipe par Beauchamp [40], avec le potentiel SW et deux autres potentiels empiriques, celui de Tersoff [44] et EDIP (environment dependent interatomic potential) [45]. Avec le potentiel SW, il retrouve la même contrainte de Peierls sur la vis que celle donnée par Koizumi. De plus, la contrainte sur la 60° est également plus faible que celle sur la vis comme annoncé par Ren *et al.*, bien que ses valeurs soient différentes des leurs. Pour les deux autres potentiels, les contraintes de cisaillement appliquées n'ont pas suffi à déplacer les dislocations. Par exemple avec EDIP, le cristal devient instable pour un cisaillement de 11% ce qui empêche l'évaluation de la contrainte de Peierls.

TAB. 1.1 – Contraintes de Peierls dans le silicium obtenues par différentes méthodes : à partir du modèle de Peierls Nabarro (PN), et de manière directe à partir de la contrainte appliquée sur la dislocation (*ab initio* et potentiel de Stillinger Weber (SW)) pour différents types de dislocations.

Méthode	Unités	Shuffle parfaites		Glide parfaites		Glide partielles	
		60°	Vis	60°	Vis	30°	90°
PN	eV Å ⁻³	0.046	0.062	0.399	0.504	0.176	0.139
Juan	GPa	7.4	9.9	63.9	80.8	28.2	22.3
<i>et al.</i> [26]	μ (= 0.381 eV Å ⁻³)	0.121	0.163	1.048	1.324	0.462	0.365
<i>ab initio</i>	eV Å ⁻³		0.140 - 0.190				
Miyata	GPa		22.4 - 30.4				
<i>et al.</i> [41]	μ (= 0.48 eV Å ⁻³)		0.292 - 0.396				
<i>ab initio</i>	eV Å ⁻³		0.026				
Pizzagalli	GPa		4.1				
<i>et al.</i> [42]	μ (= 0.368 eV Å ⁻³)		0.070				
SW	eV Å ⁻³	0.032	0.037			0.132	0.106
Ren	GPa	5.1	5.9			21.1	17.0
<i>et al.</i> [38]	$\langle\mu\rangle$ (= 0.425 eV Å ⁻³)	0.075	0.086			0.310	0.250
	μ (= 0.287 eV Å ⁻³)	0.111	0.127			0.459	0.370
SW	eV Å ⁻³		0.013				
Koizumi	GPa		2.0				
<i>et al.</i> [39]	μ (= 0.287 eV Å ⁻³)		0.044				
SW	eV Å ⁻³	0.006 - 0.008	0.013				
Beauchamp	GPa	0.966 - 1.242	2.0				
<i>et al.</i> [40]	μ (= 0.287 eV Å ⁻³)	0.021 - 0.027	0.044				

Note : les contraintes de Peierls sont données sous différentes unités (eV Å⁻³, GPa et normalisées au module de cisaillement $\mu = (c_{11} - c_{12} + c_{44})/3$), de sorte que l'on puisse comparer les valeurs publiées par les différents auteurs. Ren *et al.* ont publié les valeurs de σ_p en unité $\langle\mu\rangle$ correspondant à une valeur moyenne des coefficients de cisaillement du silicium [34]. Nous les avons également converti en unité μ pour faciliter la comparaison.

1.2.5 Mobilité des dislocations

Le glissement en bloc des dislocations rectilignes dans les matériaux est d'autant plus difficile que les vallées de Peierls sont profondes, car dans ce cas, il nécessite de forts cisaillements pour vaincre la contrainte de Peierls. A de plus faibles contraintes, l'agitation thermique peut faciliter la mobilité par la nucléation et la propagation de double décrochements le long de la ligne de dislocation (Fig.1.16) [34, 46]. Si l'énergie de formation d'un double décrochement est W_f et l'énergie de migration d'un décrochement est W_m , alors ces deux événements se réalisent à la fréquence :

$$\omega \simeq \nu_D \exp\left(-\frac{W_f + W_m}{kT}\right)$$

avec ν_D la fréquence de Debye (10^{12} à 10^{13} s⁻¹), k la constante de Boltzmann et T la température. Des expériences in situ ont permis d'observer ce phénomène de propagation par décrochement [47, 48].

Pour déterminer l'énergie de formation et de migration des décrochements le long d'une dislocation, il est nécessaire de connaître l'énergie totale de la dislocation et notamment son énergie de coeur. Seuls des calculs atomistiques (classique ou *ab initio*) peuvent renseigner sur les valeurs de ces énergies. Dans le cas des semi-conducteurs, pour minimiser l'énergie de la dislocation, les systèmes cherchent à éliminer les liaisons pendantes au moyen de reconstructions comme pour les surfaces. De nombreuses études ont été menées sur le silicium afin de déterminer les énergies et les reconstructions du coeur des différentes dislocations [43, 49, 50, 51]. Une fois les reconstructions connues, il a été possible de déterminer les configurations ainsi que les énergies de formation et de migration des décrochements [52, 53, 54, 55, 56]. Ces données ont été introduites dans un code Monte Carlo, qui a permis de simuler la mobilité des dislocations par la nucléation et la propagation de double décrochements le long des dislocations partielles dans le glide set [57], comme le montrent les expériences [47, 48]. On rappelle qu'à basse température les doubles décrochements ne sont pas possibles, seul le glissement en bloc est autorisé.

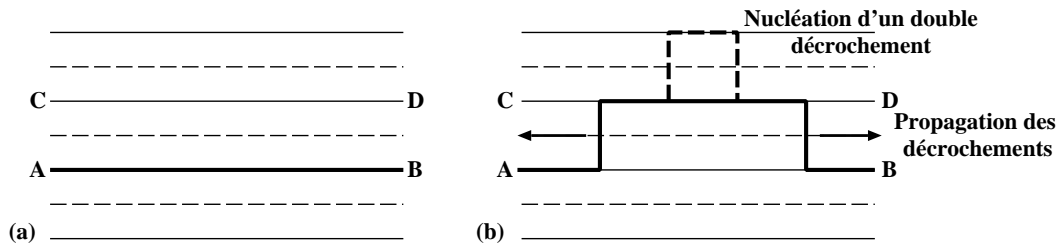


FIG. 1.16 – Représentation schématique de la nucléation et de la propagation d'un double décrochement pour faire passer une dislocation de la position AB à CD. Les traits épais représentent la position de la dislocation, les minimums des vallées de Peierls sont repérés par des lignes continues.

1.2.6 Compétition glide set - shuffle set : cas du silicium

Précédemment nous avons vu que le glissement des dislocations dans le shuffle set est plus facile que dans le glide set, car les contraintes de Peierls sur les dislocations sont plus basses dans le shuffle set. Ceci est habituellement expliqué par le nombre de liaisons covalentes coupées lors du glissement d'une dislocation parfaite ; dans le shuffle set, il en faut trois fois moins que dans le glide set. Or les observations sur du silicium déformé de manière ductile montrent que les dislocations sont dissociées en partielles de Shockley. Elles appartiennent donc aux plans du glide set, ce qui contredit l'hypothèse précédente [58]. Les calculs *ab initio* de défauts d'empilement généralisés réalisés par Kaxiras et Duesbery [27] montrent que la barrière d'énergie pour le cisaillement est plus faible dans le shuffle set que dans le glide à pression et température nulles. Cependant, sous certaines conditions de pression et température, notamment pour un système en tension et à haute température, la barrière d'énergie (énergie libre) devient plus faible dans le glide set que dans le shuffle set. Typiquement, ces conditions se rencontrent au voisinage des têtes de fissure lorsque les déformations se font de manière ductile.

Récemment, des échantillons de silicium ont été déformés à basse température et sous très haute pression de confinement (plusieurs GPa) pour éviter la fracture des éprouvettes. Les observations en microscopie électronique montrent que la majeure partie des dislocations sont des parfaites [59, 60]. Or dans le glide set, la recombinaison des partielles en parfaites est peu probable, en raison des fortes forces de répulsion entre les partielles. Ces dislocations appartiennent donc aux plans du shuffle set. Ces résultats tendent à prouver l'existence d'une transition dans les modes de glissement en fonction de la température et de la pression. À basse température la nucléation et la propagation des dislocations

parfaites seraient plus facile dans les plans du shuffle set, mais à haute température elles seraient facilitées dans les plans du glide set par un abaissement des barrières d'activation. De plus, Duesbery et Joos ont montré que l'énergie de formation d'un double décrochement est plus grande pour une parfaite dans le shuffle set que pour une partielle dans le glide set [61]. Ce résultat appuie donc le fait que les partielles dans le glide set sont plus mobiles à haute température que les parfaites du shuffle set.

1.3 Nucléation des dislocations

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la nucléation des dislocations à partir des surfaces, selon que l'on considère une surface plane ou avec défauts (marches, îlots, ondulations de surface...) et selon le type de dislocations nucléées (boucles ou droites, parfaites ou partielles). Dans cette partie nous allons passer en revue les modèles existants pour la nucléation des dislocations à partir de surface.

1.3.1 Formalisme classique de la nucléation

Les premières études ont été réalisées par Frank [62] et concernent la nucléation de boucles de dislocations aussi bien en surface que dans le volume. Elles consistent à calculer la variation d'énergie totale ΔE lorsque la boucle est nucléée. Cette énergie se compose essentiellement de l'énergie intrinsèque de la boucle W et de l'énergie due à la contrainte appliquée sur le système. En maximisant cette énergie par rapport au rayon r de la boucle, on obtient le rayon critique r_c et l'énergie ΔE_c correspondante, à partir desquels la variation d'énergie décroît quand on augmente r . Ayant atteint ce rayon critique r_c , la boucle va spontanément s'étendre : elle est nucléée.

r_c et ΔE_c dépendent de la contrainte extérieure σ . ΔE_c est une barrière d'énergie à franchir pour avoir nucléation, qui doit être comparée à l'énergie d'activation donnée par la théorie classique de la nucléation [62, 63]. Le taux de nucléation est :

$$J = wn \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right)$$

où w est la fréquence à laquelle les nuclei de dislocation se forment, n est la densité atomique, ΔG_c est l'énergie libre d'activation pour la formation d'un nucleus critique,

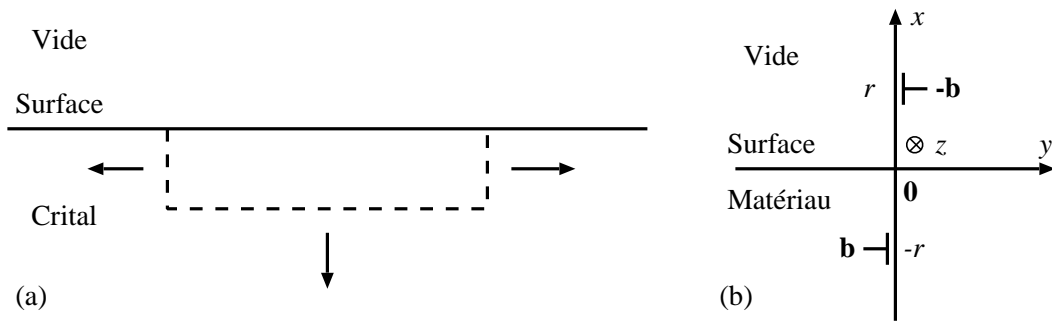


FIG. 1.17 – (a) Modélisation d'une boucle de dislocation près d'une surface, (b) Dislocation près d'une surface libre et son image.

k est la constante de Boltzmann et T la température. Pour que le taux de nucléation critique (environ $10^{21} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) soit atteint, il faut que ΔG_c soit inférieur à $40kT$ (en fait, suivant les valeurs que l'on choisit pour le taux de nucléation critique la borne supérieure de ΔG_c varie entre 30 et 60 kT environ). A une température donnée, en écrivant que $\Delta E_c = \Delta G_c$, on obtient la limite supérieure pour la barrière d'énergie ΔE_c qui sera appelée énergie d'activation. On peut alors déterminer, à partir de l'expression de ΔE , la contrainte critique σ_c qui doit s'exercer sur la dislocation pour qu'elle soit nucléée (à T donnée). Des études plus récentes en éléments finis ont également été réalisées pour déterminer la contrainte critique σ_c nécessaire à la nucléation d'une boucle de dislocation dans le volume [64]. Les résultats montrent que ces contraintes sont très grandes, ce qui implique de grandes énergies d'activation.

Cependant, le calcul de ΔE lors de la nucléation des dislocations en surface reste plus problématique. En effet, si l'énergie intrinsèque d'une boucle dans le volume est bien connue [34], celle d'une boucle ou d'une demi-boucle qui rencontre la surface pose plus de problèmes [9, 11, 12]. Une manière rigoureuse d'obtenir l'énergie d'une dislocation rectiligne parallèle à la surface et à proximité de celle-ci est d'utiliser les concepts de dislocations images et de distributions de dislocations, ou bien celui de fonction d'Airy ou de fonction de Green [34]. On peut alors concevoir la demi-boucle de dislocation comme un double décrochement (Fig. 1.17-a).

1.3.2 Force image

Lorsqu'une dislocation rectiligne est située à proximité d'une surface libre, elle est soumise à une force attractive en $\frac{1}{r}$ (r distance dislocation - surface) qui tend à la faire émerger du matériau. Cette force est appelée force image. La force image par unité de longueur L , pour une dislocation droite de vecteur de Burgers \mathbf{b} est donnée par

$$\frac{F(r)}{L} = -\frac{\mu b^2}{4\pi K r} \quad (1.2)$$

avec $K = 1$ pour une dislocation vis et $K = (1 - \nu)$ pour une dislocation coin. Pour créer la dislocation, il faut l'amener de la surface à une position $-r$ dans le matériau, c'est à dire lui fournir l'énergie :

$$W = \int_0^{-r} -F(x) dx = \int_0^{-r} \frac{\mu b^2}{4\pi K x} dx$$

Cette intégrale diverge pour $x = 0$. On s'affranchit de cette singularité en introduisant une distance minimum r_0 correspondant au rayon de coeur des dislocation. Ceci revient à étudier le processus de nucléation à partir de la position $x = -r_0$. L'intégrale devient :

$$W = \frac{\mu b^2}{4\pi K} \ln \frac{r}{r_0}.$$

Pour nucléer la dislocation dans le cristal, on soumet le matériau à une contrainte extérieure. On considère ici le cas d'une dislocation coin de vecteur de Burgers dirigé suivant (Ox). Si on applique une contrainte extérieure de cisaillement $\sigma_{xy} = \sigma_0$, le travail W_{total} par unité de longueur selon (Oz) pour nucléer la dislocation (opposé du travail de la force image et de la contrainte) est

$$W_{total}(r) = \frac{\mu^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r}{r_0} - b\sigma_0(r - r_0). \quad (1.3)$$

Cette énergie est représentée sur la figure 1.18. On peut ainsi définir l'énergie d'activation W_0 (par unité de longueur de dislocation) qu'il faut fournir au matériau pour nucléer la dislocation. Une fois que la dislocation a atteint la position $r_{instable}$, l'énergie décroît lorsque la distance r augmente. La contrainte critique σ_c correspond à la contrainte qui annule l'énergie d'activation. Pour faire glisser une dislocation située à proximité de la surface

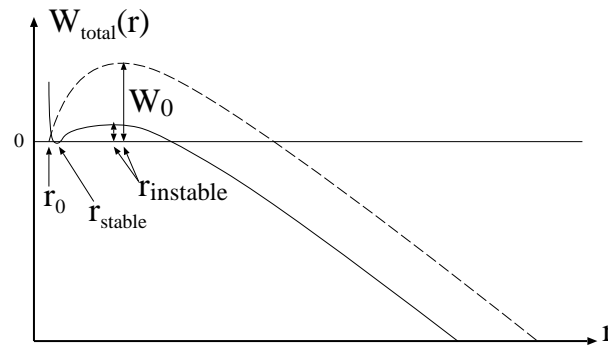


FIG. 1.18 – Travail à fournir par unité de longueur de dislocation pour nucléer une dislocation située près d’une surface, en pointillés seule la force image est prise en compte, en trait plein la tension de surface due à la relaxation de la marche est ajoutée dans le modèle.

vers le volume, il faudra donc appliquer une contrainte critique σ_c suffisamment grande pour annuler l’énergie d’activation due à la force image. Cette contrainte est généralement très grande, en particulier pour les matériaux covalents.

1.3.3 Energie de surface, énergie de marche

Quand on considère que seule la force image agit sur la dislocation, on suppose que la surface reste plane, même quand la dislocation émerge à la surface. Ce n’est bien sûr pas le cas ; en particulier lorsque la dislocation de vecteur de Burgers \mathbf{b} arrive à la surface d’un matériau, elle produit sur la surface une marche de hauteur b_{coin} (composante normale à la surface) (Fig. 1.19-b). On peut tenir compte de la création (lorsque la dislocation émerge à la surface) ou de la disparition (lorsque la dislocation est nucléée) de la marche de surface, en ajoutant ou retranchant à l’énergie W_{total} (1.3) la quantité γh supposée égale à l’énergie de marche. γ est alors l’énergie de surface du matériau et h la hauteur de la marche ($h = b_{coin}$ si la marche résulte de l’émergence d’une dislocation). La plupart des auteurs [9, 11, 12, 65, 66, 67, 68] considèrent ainsi que la marche de surface contribue à l’énergie totale par la quantité $\pm\gamma h$, suivant que la marche est créée (+) ou détruite (-). Ainsi, la destruction de la marche vient diminuer la barrière d’énergie pour la nucléation (i.e. l’énergie d’activation).

Cependant, on ne considère que deux états, soit la dislocation est en surface avec une marche de hauteur b_{coin} (Fig. 1.19-b), soit elle est nucléée en volume et la surface est alors complètement plane. En fait, la surface est toujours déformée sous l’action de la

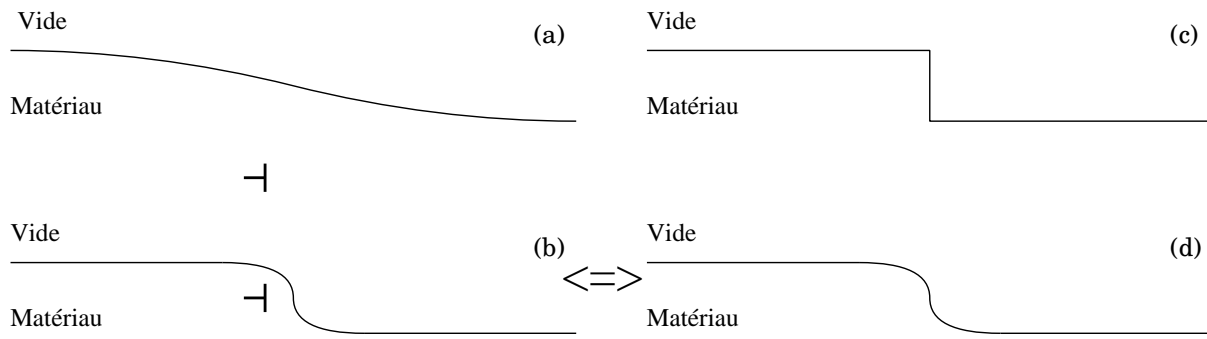


FIG. 1.19 – Forme de la surface quand une dislocation s’en approche (a), et quand la dislocation se trouve à sa position d’équilibre stable (b). Marche non relaxée (c) et relaxée (d). Les configurations (b) et (d) caractérisent le même défaut.

dislocation, même quand celle-ci est située loin de la surface dans le matériau (Fig. 1.19-a et -b). Dans ce dernier cas, la déformation se répartit sur une grande étendue de surface, et on peut localement considérer la surface comme plane (Fig. 1.19-a). Mais lorsque la dislocation est proche de la surface libre, celle-ci est fortement déformée et la variation d’énergie élastique génère une contrainte appelée tension de surface. En plus de la force image, les dislocations sont alors soumises à une force créée par cette tension de surface. Dans le cas d’une dislocation coin de vecteur de Burgers normal à la surface, cette force varie en $\frac{1}{r^2}$, r étant la distance dislocation - surface, et tend à repousser la dislocation vers l’intérieur du cristal, s’opposant ainsi à la force image en $\frac{1}{r}$ qui attire la dislocation vers la surface. Pour cette dislocation, il existe donc une position d’équilibre stable près de la surface (Fig. 1.18) où le champ de déformation est identique à celui créé par une marche relaxée [23] (Fig. 1.19-b et -d). On peut alors calculer la contrainte critique σ_c nécessaire à la nucléation de la dislocation à partir de la marche relaxée. Pour cela, on considère le travail des forces précédemment décrites pour amener la dislocation de sa position d’équilibre stable à sa position d’équilibre instable. Cette contrainte critique est alors inférieure à celle qui permet de nucléer une dislocation à partir d’une surface plane (cas où seule la force image est prise en compte). Il est donc énergétiquement plus favorable de nucléer une dislocation à partir d’une marche relaxée que d’une surface plane [23, 69].

D’autre part, des calculs analytiques ont été réalisés par Zhou et Thomson sur des marches de clivage en tête de fissure [10]. Ils montrent que ces défauts pourraient être des sites privilégiés pour la nucléation des dislocations. Des calculs réalisés en éléments finis, sur des embryons de boucles de dislocations dans des semi-conducteurs à partir de

surfaces libres et de marches de clivage semblent confirmer cette hypothèse [13]. En effet, les résultats montrent que les défauts (comme les marches) peuvent faciliter la nucléation des dislocations par un abaissement de l'énergie d'activation.

1.3.4 Localisation des contraintes près des rugosités de surface

Quand une dislocation est nucléée au voisinage d'une rugosité de la surface (ondulations, îlots,...), l'énergie d'activation peut être significativement réduite [65, 66, 70]. En effet, ces rugosités concentrent et intensifient les contraintes en des lieux particuliers : les 'vallées' des ondulations et les coins des îlots [70, 71, 72]. De telles instabilités de surface peuvent apparaître dans les solides contraints par diffusion atomique sur la surface [73, 74]. L'effet de la contrainte appliquée peut ainsi être multipliée par un facteur 2 ou 3 [71]. De la même façon, dans un solide sous contrainte, une marche de surface est une inhomogénéité locale à proximité de laquelle des concentrations d'énergie élastique et de contraintes existent. Les observations expérimentales de Marsch [75] et les calculs de Smith [76] montrent que, dans le cas d'un cisaillement, une marche a un facteur d'intensité de contrainte comparable à celui d'une fissure de même dimension. La marche est alors un site privilégié de nucléation de dislocation. Ceci a été confirmé par l'étude des déformations élastiques au voisinage de la marche dans les métaux [77].

1.3.5 Précisaillement élastique au voisinage de la marche (métaux)

Dans le cas des métaux, l'étude numérique d'une marche de surface réalisée par Brochard *et al.* a montré la présence d'un cisaillement élastique des plans atomiques au voisinage de la marche [77]. Avant nucléation des dislocations, on observe que ce cisaillement est relativement important dans le plan qui va être activé lors de la nucléation et qu'il augmente quand on incrémente la contrainte. Ce cisaillement augmente plus vite que la contrainte appliquée et atteint juste avant la nucléation d'une dislocation de vecteur de Burgers \mathbf{b} , une valeur correspondant à un déplacement entre plans de $\frac{b}{4}$. Dans le modèle de Frenkel, ce cisaillement correspond au point d'instabilité du cristal, c'est à dire la limite élastique théorique du matériau. En fait, les concentrations de contraintes dues à la marche induisent un écartement des plans de glissement (les plans $\{111\}$ pour les

CFC) qui, couplé à la contrainte appliquée, facilite le cisaillement de ces plans. L'analyse basée sur le modèle de Frenkel montre que lorsqu'on cisaille un matériau CFC dans lequel l'écartement entre plan $\{111\}$ est modulé, le cisaillement se localise là où les plans sont le plus écartés. De plus, pour des cisaillements appliqués suffisamment grands, le cisaillement local ne varie plus linéairement en fonction de l'écartement des plans et de la contrainte appliquée. Dans notre étude nous allons nous intéresser à ce phénomène de précisaillement, afin de voir si il se manifeste dans le cas des matériaux covalents.

1.4 Conclusion

Des expériences réalisées sur la propagation des fissures dans le silicium ont montré la présence de dislocations au voisinage des têtes de fissure pouvant provenir de ces marches de clivage [14, 15]. Cependant, comme l'observation des dislocations est faite *post mortem*, ces expériences ne permettent pas de prouver que l'origine exacte des dislocations soient les marches de clivage. D'autre part, les modèles basés sur la théorie de l'élasticité restent qualitatifs. Par exemple, les calculs prenant en compte la tension de surface prédisent une position d'équilibre stable de la dislocation très proche de la surface. La distance dislocation - surface est alors inférieure à la limite de validité de l'élasticité. Des calculs atomistiques ont toutefois mis en évidence la nucléation de dislocations à partir d'une marche de surface pour deux métaux CFC (Cu et Al) soumis à une contrainte [24]. Dans ce travail, on se propose de vérifier la possibilité de nucléer des dislocations dans les semi-conducteurs, à partir de marches sur des systèmes contraints, au moyen de simulations atomistiques, de la même manière que dans les métaux [23]. L'enjeu de notre travail est de comprendre, le rôle d'une marche de surface dans le processus de nucléation des dislocations dans les semi-conducteurs. Dans le chapitre suivant, nous allons détailler les différentes techniques de calcul atomistique utilisées dans cette étude.

Chapitre 2

Modèles et méthodes pour la simulation

2.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la théorie de l'élasticité linéaire permet d'assimiler une dislocation à proximité d'une surface à une marche de surface relaxée. Mais pour comprendre le passage de l'une à l'autre, des problèmes se posent, notamment lorsque la distance dislocation surface tend vers zéro. D'autre part, il est difficile d'étudier expérimentalement les premiers stades de formation des dislocations, car cela nécessite des observations à l'échelle atomique et sur des temps très court. Pour apporter des réponses au problème de la nucléation des dislocations à partir des marches de surface, nous avons donc privilégié une approche numérique, au moyen de calculs atomistiques.

Dans ce chapitre, nous allons exposer les différentes techniques de simulations utilisées au cours de ce travail, les méthodes semi-empiriques classiques et les méthodes *ab initio*. Les méthodes semi-empiriques classiques permettent de représenter les interactions entre atomes par des potentiels. Ces potentiels peuvent être obtenus de différentes façons, notamment par des approches phénoménologiques et/ou théoriques, et sont ajustés à partir de données expérimentales. Les méthodes *ab initio* également appelées méthodes Premiers Principes permettent de déterminer, en théorie, la structure électronique exacte des systèmes, à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger. Comme cette équation est insoluble, mis à part pour quelques cas très simples comme l'atome d'hydrogène,

des approximations ont permis de développer des méthodes appelées DFT-LDA (Density Functional Theory - Local Density Approximation) que nous allons détailler.

2.2 Potentiels semi-empiriques

La modélisation de la nucléation d'une dislocation à partir d'une marche de surface requiert des systèmes comportant un grand nombre d'atomes. Comme les méthodes *ab initio* limitent sévèrement la taille des systèmes à étudier, pour que les temps de calculs restent raisonnables, nous avons d'abord eu recours aux techniques empiriques moins précises, mais pouvant traiter de gros systèmes. Trois potentiels ont été utilisés, le potentiel de Stillinger-Weber (SW) [37], le potentiel de Tersoff [78] et EDIP (Environment Dependent Interatomic Potential) [79].

L'énergie potentielle d'un système de N particules en interaction peut être décrite par une fonction E somme des interactions à 1 corps, à 2 corps, à 3 corps, ..., à N corps :

$$E(1, \dots, N) = \sum_i V_1(i) + \sum_{i < j} V_2(i, j) + \sum_{i < j < k} V_3(i, j, k) + \dots + V_N(1, \dots, N).$$

Pour que la fonction soit utilisable, il est nécessaire que les fonctions V_n convergent rapidement vers zéro lorsque n augmente, afin que les temps de calculs ne soient pas prohibitifs. Les termes à un corps V_1 décrivent les interactions avec l'extérieur, ils sont donc nuls pour un système isolé.

2.2.1 Potentiel de Stillinger et Weber (SW)

Le potentiel SW a été créé pour modéliser la phase liquide du silicium ainsi que la phase solide de structure cubique diamant. Il est paramétré de telle sorte que le point de fusion (obtenu en dynamique moléculaire) correspondent à la valeur expérimentale (1410°C). Il repose sur un modèle d'atomes de silicium reliés entre eux par des liaisons fortes et orientées. Par conséquent, il faut au minimum une combinaison linéaire de termes à 2 et 3 corps pour représenter ces interactions. Les fonctions ainsi que les paramètres sont donnés par rapport à l'unité de longueur σ et l'unité d'énergie ε de telle sorte que :

$$V_2(r_{ij}) = \varepsilon f_2(r_{ij}/\sigma),$$

$$V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \varepsilon f_3(\mathbf{r}_i/\sigma, \mathbf{r}_j/\sigma, \mathbf{r}_k/\sigma).$$

Pour décrire de manière satisfaisante l'environnement local et les échanges atomiques dus aux mouvements de diffusion dans les liquides, les auteurs ont sélectionné un potentiel de paire de forme polynomiale limité par un rayon de coupure a :

$$f_2(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} - r^{-q}) \exp[(r - a)^{-1}], & r < a \\ 0, & r \geq a \end{cases}$$

Cette fonction a l'avantage d'avoir ses dérivées continues, en particulier pour $r = a$, ce qui permet de conserver une variation d'énergie continue lorsque les distances interatomiques évoluent, notamment au voisinage du rayon de coupure du potentiel. La fonction à trois corps est construite avec la même particularité en $r = a$ (dans le formule ci-dessous h est nulle si r_{ij} ou r_{ik} est supérieur au rayon de coupure a) :

$$f_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}),$$

où θ_{jik} est l'angle formé par les trois atomes i, j, k , de sommet l'atome i . La fonction h fait intervenir deux paramètres positifs λ et γ sous la forme :

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \exp[\gamma(r_{ij} - a)^{-1} + \gamma(r_{ik} - a)^{-1}] \times (\cos \theta_{jik} - \cos \theta_t)^2$$

où θ_t est l'angle formé entre les liaisons d'une structure cubique diamant parfaite (109.47°). La fonction h privilégie ainsi clairement les angles de la structure diamant. Le potentiel possède sept paramètres qui ont été ajustés, dont un est nul :

$$A = 7.049556277, \quad B = 0.6022245584,$$

$$p = 4, \quad q = 0, \quad a = 1.80,$$

$$\lambda = 21.0, \quad \gamma = 1.20.$$

Les deux unités d'énergie et de longueur ont été ajustées pour que le paramètre de maille et l'énergie atomique du silicium à 0 K soient bien reproduits :

$$\varepsilon = 50 \text{ kcal mol}^{-1} = 3.4723 \times 10^{-12} \text{ erg (at. pair)}^{-1}, \sigma = 0.20951 \text{ nm}.$$

Les nombreux calculs réalisés avec ce potentiel ont permis de montrer sa capacité à reproduire correctement les coefficients élastiques de la phase cubique diamant [80], ou encore l'énergie de migration d'une lacune [80]. L'énergie de la surface (100) est également assez proche de l'énergie calculée en méthodes Premiers Principes [80]. Cependant, le problème du potentiel SW est qu'il est construit pour modéliser des structures non compactes. Il a donc tendance à pénaliser les angles inférieurs à 90° présents dans de nombreuses structures, notamment les clusters [80, 81].

2.2.2 Potentiel de Tersoff

Pour pouvoir modéliser aussi bien les structures compactes que non compactes, des potentiels, combinaisons de termes à 2 et 3 corps, ont été ajustés pour obtenir les différentes phases solides du silicium, par exemple le potentiel de Biswas et Hamann [81]. Malgré des résultats encourageants, la phase cubique diamant n'est pas la plus stable, ce qui peut entraîner des problèmes lors des simulations en dynamique moléculaire [82]. Les auteurs ont alors conclu que le terme à 3 corps n'est pas adéquat pour modéliser correctement l'ensemble des configurations atomiques des diverses phases solides car il entraîne des problèmes de coordination atomique et de géométrie de liaisons.

Comme l'introduction des termes à 4 et 5 corps n'est pas envisageable, car cela conduirait à des temps de calculs beaucoup trop long, Tersoff propose un potentiel où le terme à 3 corps est supprimé [78]. Il se sert alors d'un raisonnement basé sur la mécanique quantique, qui montre que plus un atome a de voisins, plus les liaisons avec ses voisins sont faibles. Ainsi, la variable la plus importante pour déterminer la 'dureté' (l'énergie) de chaque liaison atomique, est le nombre de coordination (nombre de voisins suffisamment près pour former une liaison). Ce type de potentiels est appelé 'bond-order'.

Le potentiel est écrit sous la forme suivante :

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}$$

$$V_{ij} = f_C(r_{ij})[a_{ij}f_R(r_{ij}) - b_{ij}f_A(r_{ij})].$$

L'énergie E du système est décomposée en une somme d'énergies de liaison V_{ij} , r_{ij} étant la distance entre l'atome i et l'atome j . La fonction f_R représente un potentiel de paire répulsif du à la répulsion électrostatique des noyaux et f_A décrit un potentiel de paire attractif pour lier les atomes (puits de potentiel). Le terme extérieur f_C est une fonction de coupure qui limite la portée du potentiel sans discontinuité. La fonction b_{ij} représente le terme 'bond order', elle mesure la dureté de la liaison atomique par rapport à l'environnement atomique, en modulant le potentiel de paire attractif. Enfin, la fonction a_{ij} module le terme répulsif du potentiel. Le choix de fonctions exponentielles pour f_R et f_A , permet d'ajuster les distances entre atomes d'une manière 'universelle' [83] comme dans le potentiel de Morse, ainsi :

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r)$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r).$$

La fonction de coupure f_C est continue et dérivable en tout point r . Elle passe de 0 à 1 sur une faible distance autour de R , lequel est choisi pour inclure uniquement les atomes premiers voisins :

$$f_C(r) = \begin{cases} 1, & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left[\frac{\pi}{2} \frac{r-R}{D}\right], & R - D < r < R + D \\ 0, & r > R + D \end{cases}$$

Initialement b_{ij} est donné sous la forme :

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n},$$

avec

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3],$$

et

$$g(\theta) = 1 + c^2/d^2 - c^2/[d^2 + (h - \cos \theta)^2],$$

θ_{ijk} est l'angle entre les liaisons ij et jk . La fonction a_{ij} est donnée par :

$$a_{ij} = (1 + \alpha^n \eta_{ij}^n)^{-1/2n},$$

avec

$$\eta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_C(r_{ik}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3].$$

Il existe trois jeux de paramètres pour le potentiel de Tersoff, appelés respectivement T1 [78], T2 [84] et T3 [44]. Dans la suite nous utiliserons le dernier jeu T3 comportant 13 paramètres dont deux nuls :

$$A = 1.8308 \times 10^3 \text{ eV}, \quad B = 4.7118 \times 10^2 \text{ eV},$$

$$\lambda_1 = 2.4799 \text{ \AA}^{-1}, \quad \lambda_2 = 1.7322 \text{ \AA}^{-1},$$

$$\alpha = 0, \quad \beta = 1.1000 \times 10^{-6}, \quad n = 7.8734 \times 10^{-1},$$

$$c = 1.0039 \times 10^5, \quad d = 1.6217 \times 10^1, \quad h = -5.9825 \times 10^{-1},$$

$$\lambda_3 = 0, \quad R = 2.7 \text{ \AA}, \quad D = 0.3 \text{ \AA}.$$

Les calculs réalisés avec ce potentiel montrent une bonne description de la transition cubique diamant vers la phase β -tin [80]. Les différentes structures solides du silicium ainsi que les géométries des clusters sont généralement bien représentées [80, 85]. Les énergies des défauts intrinsèques sont également plus réalistes que celles données par le potentiel SW [80]. Par contre, la température de fusion déterminée en dynamique moléculaire est largement surestimée (environ 3000 K) et la coordination du silicium liquide n'est pas en accord avec l'expérience [80]. D'un point de vue microscopique, les énergies de reconstruction de certaines dislocations, par exemple la dislocation partielle 30° , sont parfois négatives, ce qui implique que les défauts non reconstruits seraient plus stables [79]. Là encore, ce potentiel montre de bon résultats uniquement dans certaines configurations, en particulier celles pour lesquelles il a été construit.

2.2.3 EDIP (Environment Dependent Interatomic Potential)

Généralement, les potentiels du silicium sont construits à partir de combinaisons linéaires de termes à 2 et 3 corps comme le potentiel de Stillinger-Weber, ou à partir de termes 'bond order' comme celui de Tersoff. Les problèmes de transférabilité rencontrés par ces potentiels proviennent habituellement des fonctions utilisées qui n'ont pas de réalité physique. Le potentiel EDIP a été créé pour décrire le plus justement possible les phases condensées et les défauts de structure, mais uniquement avec des fonctions qui soient théoriquement justifiées tout en restant relativement simples. Pour cela, les caractéristiques des forces atomiques dans les différentes configurations ont été extraites directement à partir de calculs *ab initio*.

Ainsi, à partir des courbes d'énergie de cohésion du silicium sous ses différentes formes solides, les auteurs montrent que la modélisation de l'interaction de paire par une fonction 'bond order' sous la forme

$$V_2(r, Z) = \phi_R(r) + p(Z)\phi_A(r)$$

est justifiée. $\phi_R(r)$ représente la répulsion à courte distance des atomes, qui provient du principe d'exclusion de Pauli appliqué aux électrons des atomes en question. $\phi_A(r)$ représente la force attractive due à la formation de la liaison et $p(Z)$ est la fonction 'bond order' qui module la force attractive en fonction de l'environnement atomique, c'est à dire de la coordination Z . De plus, des études montrent que les fonctions à 3 corps adaptées à chaque phase solide du silicium sont préférables pour la description des coefficients élastiques [79]. Rappelons que ces termes à 3 corps avaient été abandonnés lors de la construction du potentiel de Tersoff. En fait, si la réintroduction des termes à 3 corps est justifiée car ces termes permettent des ajustements très précis sur un faible nombre de configurations bien déterminées, leur suppression était également justifiée dans la mesure où les termes bond-order s'ajustent moins précisément mais restent physiquement acceptable pour un grand nombre de configurations. L'idée est alors de trouver un potentiel qui regroupe plusieurs fonctionnelles modélisant chacune une structure atomique et pour lequel la transition d'une fonctionnelle à une autre se fasse de manière physique et sans discontinuité, d'où le nom du potentiel [79].

La description de l'environnement atomique est basée sur le nombre de voisins d'un

atome. La coordination effective de l'atome i est donnée par :

$$Z_i = \sum_{m \neq i} f(r_{im}),$$

avec $f(r_{im})$ la fonction de coupure

$$f(r) = \begin{cases} 1, & r < c \\ \exp\left(\frac{\alpha}{1-x-3}\right), & c < r < a \\ 0, & r > a, \end{cases}$$

où $x = (r-c)/(a-c)$. Un voisin de l'atome i situé à une distance inférieure à c est considéré comme un voisin à part entière, tandis qu'un voisin situé entre c et a ne contribuera que partiellement à la coordination Z_i . Les valeurs c et a sont choisies pour que la coordination des structures cristallines importantes soit correctement reproduite, par exemple $Z_i = 4$ pour le silicium cubique diamant.

Pour modéliser les forces de paires et les forces angulaires, le potentiel comprend des termes à deux et trois corps dépendant de la coordination. L'énergie peut s'écrire comme la somme d'énergies mono-atomiques $E = \sum_i E_i$ avec

$$E_i = \sum_{j \neq i} V_2(r_{ij}, Z_i) + \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, k > j} V_3(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}, Z_i).$$

Le terme de paire est donné par

$$V_2(r, Z) = A \left[\left(\frac{B}{r} \right)^\rho - p(Z) \right] \exp \left(\frac{\sigma}{r-a} \right),$$

il tend vers 0 lorsque r tend vers a et ses dérivées sont continues. La fonction 'bond order' de ce potentiel, en bon accord avec les calculs *ab initio* [79], est donnée par $p(Z) = e^{-\beta Z^2}$.

Le terme à trois corps correspond au produit de fonctions radiales par une fonction angulaire

$$V_3(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}, Z_i) = g(r_{ij})g(r_{ik})h(l_{ijk}, Z_i),$$

avec $l_{ijk} = \cos \theta_{jik}$. Bien que la fonction radiale dépende de la coordination, les auteurs

ont choisi une forme simple analogue à celle du potentiel SW donnée par :

$$g(r) = \exp\left(\frac{\gamma}{r-a}\right),$$

afin de privilégier le traitement de la fonction angulaire. Notons que ce choix reste cohérent avec les tests réalisés avec des méthodes *ab initio* [79]. La principale innovation de ce potentiel réside dans la fonction angulaire $h(l, Z)$ qui dépend fortement de la coordination à travers deux fonctions : $\tau(Z)$ qui contrôle l'équilibre angulaire des différentes phases condensées du silicium et $w(Z)$ qui gère la force de l'interaction lorsque les liaisons passent d'un état covalent à un état métallique. $h(l, Z)$ est donnée par :

$$h(l, Z) = H\left(\frac{l + \tau(Z)}{w(Z)}\right),$$

où $H(x)$ est une fonction générique qui satisfait les conditions $H(x) > 0$, $H(0) = H'(0) = 0$ et $H'' > 0$. En posant $Q(Z) = w(Z)^{-2}$, les auteurs ont choisi h sous la forme [45] :

$$h(l, Z) = \lambda[(1 - e^{-Q(Z)(l+\tau(Z))^2}) + \eta Q(Z)(l + \tau(Z))^2].$$

La dureté de la force angulaire est contrôlée par $Q(Z) = Q_0 e^{-\mu Z}$, qui permet d'adoucir la fonction angulaire à trois corps lorsque la coordination augmente, les forces étant alors plus faibles. La fonction H a deux contributions majeures. La première, $H_1(x) \propto 1 - e^{-x^2}$, est symétrique au voisinage du minimum et présente une pente douce pour les petits angles. La seconde, $H_2(x) \propto x^2$ (similaire à la fonction angulaire du potentiel SW mais dépendant de l'environnement), durcit les interactions pour les petits angles.

Enfin, la fonction $\tau(Z) = -l_0(Z) = -\cos(\theta_0(Z))$ contrôle la valeur des angles en fonction de la coordination, qui dépend elle-même de la phase cristalline. Si un atome de silicium possède une coordination de 3 ou 4, les liaisons hybridées sp^2 ou sp^3 avec des angles d'équilibre respectifs $\theta_0(3) = 120^\circ$ et $\theta_0(4) = 109,471^\circ$ seront favorisées. Pour les coordinations 2 et 6, la fonction τ a été choisie telle que $\tau(2) = \tau(6) = 0$ ($\theta_0(2) = \theta_0(6) = 90^\circ$). τ a été construite pour passer de manière continue d'une coordination à la suivante tout en restant cohérente avec les calculs réalisés en mécanique quantique :

$$\tau(Z) = u_1 + u_2(u_3 e^{-u_4 Z} - e^{-2u_4 Z})$$

avec $u_1 = -0.165799$, $u_2 = 32.557$, $u_3 = 0.286198$ et $u_4 = 0.66$. On peut noter que ces paramètres ont été déterminés théoriquement, ils ne sont donc pas autorisés à varier lors de l'ajustement du potentiel.

Pour résumer, le potentiel possède 13 paramètres :

$$A = 7.9821730 \text{ eV} ; B = 1.5075463 \text{ \AA} ; \rho = 1.2085196$$

$$a = 3.1213820 \text{ \AA} ; c = 2.5609104 \text{ \AA} ; \sigma = 0.5774108 \text{ \AA}$$

$$\lambda = 1.4533108 \text{ eV} ; \gamma = 1.1247945 \text{ \AA} ; \eta = 0.2523244$$

$$Q_0 = 312.1341346 ; \mu = 0.6966326 ; \beta = 0.0070975$$

$$\alpha = 3.1083847$$

qui ont été ajustés sur des propriétés du silicium massif (énergie de cohésion, paramètre cristallin de la structure cubique diamant), sur des énergies de formation de défauts ponctuels non relaxés (interstitiel, lacune), sur quelques valeurs clés de défaut d'empilement généralisé et enfin sur les coefficients élastiques [45]. Toutes ces valeurs ont été déterminées au préalable par des calculs DFT-LDA, sauf les coefficients élastiques et le paramètre cristallin obtenus expérimentalement.

Finalement, ce potentiel permet de calculer des énergies de défauts et de reconstruction de manière relativement précise, par rapport à ses prédécesseurs, par exemple la reconstruction de la dislocation partielle 90° [45]. Mais comme pour les autres potentiels, les problèmes de transférabilité dans des configurations inconnues ne sont pas complètement résolus.

2.3 Relaxation des positions atomiques

2.3.1 Relaxation statique (à 0 K)

Maintenant que nous disposons de potentiels pour décrire le silicium, nous allons pouvoir les utiliser pour la modélisation des systèmes physiques. Considérons un ensemble d'atomes en interaction mutuelle, on dit que le système est en équilibre stable lorsque son énergie potentielle est minimale par rapport aux positions atomiques. Puisque l'on

considère uniquement l'énergie potentielle et non l'énergie totale, les effets de température ne sont pas pris en compte lors de la relaxation. Pour minimiser l'énergie par rapport aux variables de position des atomes, il suffit de déplacer les atomes de manière à annuler les forces sur chaque atome. La force s'exerçant sur un atome i est donnée par

$$\vec{F}_i = -\overrightarrow{\text{grad}}_i E$$

où E est l'énergie totale du système. Si on note \vec{dr}_i le déplacement de l'atome i et dE la variation d'énergie correspondante, on a :

$$dE = \overrightarrow{\text{grad}}_i E \cdot \vec{dr}_i = -\vec{F}_i \cdot \vec{dr}_i$$

Pour minimiser l'énergie, il faut donc déplacer les atomes dans le sens des forces qu'ils subissent. Pour cela, nous utilisons une méthode de gradients conjugués relativement efficace pour les gros systèmes. Cette méthode est basée sur le fait qu'au voisinage d'un minimum, l'énergie se rapproche d'une forme quadratique.

Pour cela nous avons implémenté les trois potentiels empiriques dans un code Fortran90 de manière à calculer les énergies des systèmes et donc les forces sur chaque atome. Pour minimiser l'énergie nous avons utilisé le programme de gradients conjugués DUMCGG de la librairie IMSL.

2.3.2 Dynamique moléculaire

Le principe de la dynamique moléculaire est de faire évoluer un système d'atomes en interaction au cours du temps et en température. L'intégration des équations de Newton par rapport au temps permet de déterminer les vitesses puis les trajectoires atomiques. Dans un système constitué de N atomes, la loi de Newton sur chaque atome i s'écrit :

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i$$

où m_i est la masse atomique, $\vec{a}_i = d^2\vec{r}_i/dt^2$ l'accélération et \vec{F}_i la force exercée sur i par les autres atomes. Le pas de temps utilisé pour les intégrations est généralement très faible, de l'ordre de la femtoseconde. La distribution des vitesses permet de déterminer la température du système et réciproquement à partir d'une distribution de Maxwell-

Boltzmann appropriée.

Nous avons utilisé le logiciel libre XMD ("Molecular Dynamics Program") pour nos calculs [86].

2.4 Méthodes *ab initio* (DFT-LDA)

2.4.1 Introduction

Les calculs réalisés avec les potentiels présentent l'avantage d'être peu coûteux en temps de calcul et en moyen informatique, mais il est souvent difficile de valider les résultats obtenus, car les potentiels empiriques sont faiblement transférables, en particulier lorsque les configurations atomiques sont inconnues. Un moyen de valider les résultats, est de réaliser des observations expérimentales ou des calculs *ab initio* dans des conditions similaires. A la différence des méthodes semi-empiriques qui font appel à une paramétrisation des interactions entre atomes, les méthodes Premiers Principes, comme par exemple celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), permettent d'accéder de manière rigoureuse à la structure électronique qui régit une grande partie des interactions entre atomes. C'est ce que nous allons voir dans la suite.

2.4.2 Fondements de la DFT

Pour déterminer la structure électronique et géométrique d'un solide, il est nécessaire de minimiser l'énergie totale en fonction des degrés de liberté du système, électrons plus noyaux. L'approximation de Born-Oppenheimer permet de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En effet, si l'on se base sur le fait que les électrons ont une masse beaucoup plus faible que celle des noyaux, alors on peut admettre que les électrons répondent quasi-instantanément aux déplacements des noyaux. Ces derniers peuvent donc être traité de manière adiabatique, et le problème est réduit à celui du comportement des électrons dans une structure de noyaux figés. Néanmoins, le problème reste encore très complexe car l'équation de Schrödinger n'admet de solution analytique que pour les systèmes très simples tels que l'atome d'hydrogène. Dès l'instant où plusieurs électrons sont en interaction, il est nécessaire d'introduire des approximations pour résoudre le problème. Hartree [87] fût l'un des premiers à proposer une méthode pour appréhender un

tel système. Il fait l'hypothèse que la fonction d'onde à plusieurs électrons $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ (où les \mathbf{r}_i représentent les coordonnées des particules et leurs spins) peut s'écrire comme le produit de fonctions d'onde à une particule,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N).$$

Chaque fonction ψ_i est alors solution de l'équation de Schrödinger à un électron :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}),$$

avec

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext} + \Phi_i$$

où V_{ext} est le potentiel dû aux noyaux et Φ_i le champ moyen représentant l'interaction coulombienne avec les $N-1$ autres électrons, vérifiant l'équation de Poisson

$$\Delta \Phi_i + 4\pi e^2 \sum_{j=1, j \neq i}^N |\psi_j|^2 = 0.$$

Dans cette théorie de champ moyen, par la construction de la fonction d'onde, plusieurs contributions électroniques sont ignorées, telles que l'échange et la corrélation. Pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli, il faudra attendre Fock [88] et Slater [89] pour qu'un terme supplémentaire d'échange non local, soit ajouté à l'équation de Schrödinger. La fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ est alors construite par un déterminant de Slater de fonctions d'ondes mono-électroniques. C'est l'approximation de Hartree-Fock qui conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Cependant, les effets de corrélation électroniques restent totalement occultés. Pour améliorer les résultats, une possibilité est de construire les fonctions d'onde comme des combinaisons linéaires de déterminants de Slater, c'est la méthode des Interaction de Configuration utilisée en chimie quantique, où la corrélation est prise en compte.

Devant la difficulté de manipuler de tels déterminants, Thomas [90] et Fermi [91] ont proposé une théorie basée sur la densité électronique $\rho(r)$,

$$\rho(r) = \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N ; \int \rho(r) d\mathbf{r} = N$$

plutôt que sur les fonctions d'onde, N étant le nombre total d'électrons. Le mouvement des électrons est toujours non corrélé et le terme d'énergie cinétique est traité comme une approximation locale du gaz d'électrons libres (proportionnel à $[\rho(r)]^{5/3}$). Il faudra attendre Dirac [92] pour qu'un terme d'énergie d'échange soit incorporé dans le modèle de Thomas-Fermi (via une approximation locale du gaz homogène d'électrons) et obtenir ainsi des résultats encourageants. C'est ce qui a motivé le développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), qui n'a cessé, depuis sa formulation par Hohenberg et Kohn en 1964 [93], de montrer sa capacité à prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes réalistes. On pourra lire l'article de revue de Jones et Gunnarson [94] pour de plus amples détails.

2.4.3 Formalisme de la DFT

- **Fonctionnelle et équations de Kohn-Sham**

Cette théorie est basée sur le travail de Hohenberg et Kohn [93]. Ils ont montré de manière rigoureuse que l'énergie totale, y compris l'énergie d'échange et de corrélation, d'un gaz d'électrons corrélés (en présence ou non d'un potentiel statique extérieur) est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$. Cette fonctionnelle admet en plus une propriété très intéressante puisqu'elle a une valeur minimale lorsque la densité du système est égale à celle de son état fondamental $\rho_0(r)$. Ainsi l'énergie d'un système peut s'écrire

$$E[\rho] = T[\rho] + E^{e-e}[\rho] + E^{e\text{-noyau}}[\rho] + E^{\text{noyau-noyau}},$$

ou T est l'énergie cinétique du gaz d'électrons corrélés, E^{e-e} est l'énergie d'interaction des électrons entre eux et $E^{e\text{-noyau}}$ est l'énergie d'interaction des électrons avec les noyaux du système. $E^{\text{noyau-noyau}}$ correspond à l'énergie d'interaction coulombienne des noyaux, dont la structure est figée dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Ce terme sera laissé de côté dans la suite, car il n'entre pas dans la détermination de la densité électronique ($E^{\text{noyau-noyau}}$ ne dépend pas de ρ). Dans la formulation de Kohn et Sham [95], l'énergie du système s'écrit

$$E[\rho] = T_0[\rho] + E_H[\rho] + E^{e\text{-noyau}}[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

où $T_0[\rho]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons indépendants de densité ρ ,

$$T_0[\rho] = \sum_{i=1}^N \int -\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$$

avec

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2.$$

$E_H[\rho]$ est l'énergie de Hartree pour les électrons,

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}',$$

$E^{e\text{-noyau}}[\rho]$ est donnée par

$$E^{e\text{-noyau}}[\rho] = -e \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{noyau}} d\mathbf{r}$$

et $E_{xc}[\rho]$ est l'énergie d'échange et corrélation du système, ignorée dans les termes $T_0[\rho]$ et $E_H[\rho]$. C'est ce terme qui oblige à avoir recours à des approximations car aucune expression exacte n'existe pour un gaz inhomogène d'électrons.

On peut alors déterminer le potentiel effectif vu par chaque électron uniquement à partir de la densité électronique et de la position des noyaux :

$$V_{eff} = V_{ext} + V_H + V_{xc},$$

avec V_{ext} le potentiel dû aux noyaux

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = -eV_{\text{noyau}}(\mathbf{r}),$$

V_H le potentiel de Hartree dû aux N-1 autres électrons non corrélés

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

et V_{xc} le potentiel d'échange corrélation obtenu formellement par une dérivée de fonctionnelle

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}.$$

On peut alors remplacer le traitement d'une équation à N-corps, par celui de N équations à une particule avec un potentiel effectif représentant l'effet des N-1 autres particules :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}).$$

Ce sont les équations de Kohn-Sham à une particule, qui permettent de déterminer les fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i , à partir desquelles la densité est calculée. Comme le potentiel effectif est lui même une fonction de la densité, le problème doit être traité de manière auto-cohérente. L'énergie de l'état fondamental est obtenue une fois que la convergence est atteinte, c'est à dire une fois que d'une itération à l'autre, la densité et le potentiel effectif ne varient plus. En pratique on se fixe un paramètre de convergence, la convergence absolue ne pouvant être obtenue numériquement.

Notons ici que seules la densité et l'énergie sont des grandeurs physiques, les fonctions propres ψ_i (dites fonctions de Kohn-Sham) sont juste des outils mathématiques. En conséquence, les valeurs propres de l'équation de Kohn - Sham ne correspondent pas aux niveaux électroniques réels, sauf le dernier niveau occupé qui correspond à l'énergie d'ionisation du système [94].

- **Approximation Locale de la Densité (LDA)**

La seule fonctionnelle indéterminée dans les équations précédentes est l'énergie d'échange et de corrélation. La méthode la plus simple pour obtenir cette contribution est d'utiliser l'approximation locale de la densité [95]. L'énergie d'échange et corrélation d'un système électronique est alors construite en supposant que l'énergie d'échange et corrélation $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$, d'un volume élémentaire situé en un point \mathbf{r} , de densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, est équivalente à celle du même volume élémentaire, dans un gaz homogène d'électron de densité constante $\rho_0 = \rho(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit alors :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

avec

$$\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})],$$

où ε_{xc}^{hom} est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène de densité $\rho_0 = \rho(\mathbf{r})$. On en déduit le potentiel d'échange et corrélation

$$V_{xc} = \frac{\partial[\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})]}{\partial\rho(\mathbf{r})}.$$

Dans ce cas les spins électroniques ne sont pas pris en compte, mais on peut le faire facilement en utilisant l'approximation de la densité de spin locale (LSDA).

La LDA suppose que la fonctionnelle d'énergie d'échange et corrélation est purement locale. L'énergie d'échange d'un gaz d'électrons homogène est connue de manière exacte et l'énergie de corrélation est déterminée très précisément par des calculs Monte Carlo. Il existe plusieurs paramétrisations de cette énergie, nous utiliserons celles de Teter-Pade [96] et de Perdew-Zunger [97], équivalentes à celle de Ceperley-Alder [98].

Malgré une telle approximation, dans la grande majorité des cas, les incertitudes sur les énergies sont souvent inférieures à 0.1 eV, les distances d'équilibre ont une précision de l'ordre du dixième d'angström, la densité de charge est correcte à 2% près et les géométries ainsi que les comportements physiques sont bien décrits [94]. Finalement les résultats obtenus avec des méthodes DFT-LDA sont généralement bien meilleurs que ceux obtenus avec des méthodes Hartree-Fock.

2.4.4 Pseudo-potentiels

Nous avons vu que la DFT permet de décrire les interactions entre les électrons et les noyaux d'un système. Or, dans notre cas, les propriétés physiques intéressantes d'un matériau sont principalement liées au comportement de ses électrons de valence. En effet, les électrons fortement liés au noyau dits 'électrons de coeur' ne participent généralement pas à la cohésion du matériau. Il semble donc judicieux de 'geler' les électrons de coeur dans leurs états atomiques et de ne traiter que les électrons de valence dans les calculs, afin de réduire le temps de simulation. De plus, les fonctions d'ondes radiales dans la région de coeur présentent de fortes oscillations dues à la contrainte d'orthogonalité avec les états de coeurs (principe d'exclusion de Pauli). Dans le cas où l'on utilise une base d'ondes planes, la description de ces oscillations est très difficile. On introduit alors la notion de pseudo-potentiel : les électrons de coeur et le potentiel coulombien du noyau (très 'dur') sont remplacés par un pseudo-potentiel plus doux qui n'agit plus, dans la région de coeur,

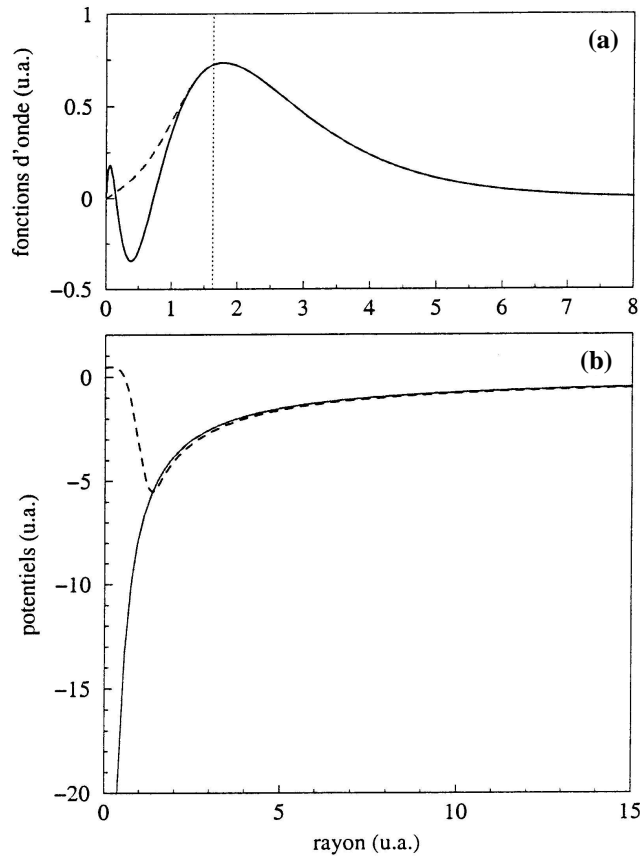


FIG. 2.1 – (a) Pseudo-fonction d’onde (pointillés) et fonction d’onde tout électron (trait plein) de l’état $3s$ du silicium. Le trait vertical correspond au rayon de coupure r_c . (b) Comparaison entre la partie $3s$ du pseudo-potential construit pour le silicium et un potentiel purement coulombien.

sur les fonctions d’ondes de valence oscillantes mais sur des pseudo-fonctions d’onde plus douces. En pratique on fixe un rayon de coupure r_c définissant la région de coeur. A titre d’exemple, nous avons représenté sur la figure 2.1, la vraie fonction d’onde $3s$ du silicium (issue d’un calcul tout électron) et la pseudo-fonction d’onde correspondante ainsi que les potentiels associés.

En théorie, le pseudo-potential est construit pour que ses propriétés de diffusion (i.e. les déphasages) qu’il produit sur les pseudo-fonctions d’ondes soient identiques à celle de l’ion (noyau + électrons de coeur) pour les vraies fonctions d’ondes de valence, mais de telle manière que les pseudo-fonctions d’ondes n’aient pas de noeuds dans la région de coeur. Le déphasage produit par l’ion est différent pour chaque composante du moment angulaire des fonctions d’ondes de valence. Le pseudo-potential doit donc dépendre du

moment angulaire. La forme la plus générale est

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm|,$$

où les kets $|lm\rangle$ correspondent aux harmoniques sphériques et V_l est la composante l du pseudo-potentiel.

Toute la difficulté réside dans la construction d'un bon pseudo-potentiel : il faut qu'il soit suffisamment doux pour être utilisable avec un nombre limité d'ondes planes mais aussi hautement transférable (c'est à dire capable de décrire un atome quelque soit son environnement chimique). Dans nos études réalisées avec les codes ABINIT et SIESTA, nous avons utilisé les pseudo-potentiels à norme conservée décrits par Troullier et Martins [99].

2.4.5 Fonctions d'onde électroniques

Nous venons de voir que pour déterminer la structure électronique, il fallait résoudre les équations de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}).$$

Dans le cas d'un cristal de taille infinie, le potentiel effectif a la périodicité du réseau atomique. Le théorème de Bloch [100] indique alors que les fonctions d'ondes mono-électroniques ψ_i s'écrivent

$$\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = f_i(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

où $f_i(\mathbf{r})$ est une fonction respectant les conditions périodiques, et \mathbf{k} un vecteur d'onde confiné dans la première zone de Brillouin du réseau réciproque correspondant à la symétrie du cristal. Le problème peut donc être réduit à l'étude d'une maille élémentaire du cristal infini. Notons que la taille de cette cellule élémentaire dépend fortement du problème physique posé. Pour calculer les caractéristiques d'un défaut (par exemple une surface), il faudra d'une part utiliser la technique dite de la super cellule pour rendre le système périodique afin de pouvoir utiliser les bases d'ondes planes et d'autre part, utiliser des systèmes suffisamment grands pour éviter les interactions des défauts avec leurs images

dans les cellules voisines. On pourra lire l'article de revue de Payne *et al.* [101] pour plus de détails. Il existe plusieurs choix possibles pour développer les fonctions $f_i(\mathbf{r})$ nécessaires au calcul des ψ_i . Nous avons utilisé deux codes pour réaliser les calculs en DFT-LDA. Le premier code ABINIT [102] utilise une base d'ondes planes pour le développement des $f_i(\mathbf{r})$, alors que le second code SIESTA [103] utilise une base multiple- ζ d'Orbitales Atomiques Numériques (NAO).

• Ondes planes

Le développement en ondes planes des $f_i(\mathbf{r})$ s'écrit simplement

$$f_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$

où la somme infinie porte sur les vecteurs \mathbf{G} du réseau réciproque.

Chaque fonction d'onde $\psi_i^{\mathbf{k}}$ s'écrit donc comme une somme infinie d'ondes planes :

$$\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}.$$

Pour rendre le calcul possible, nous devons limiter la somme à un nombre fini d'ondes planes. Nous savons que les termes de haut rang servent à décrire les fortes oscillations des fonctions d'ondes. Comme l'utilisation des pseudo-potentiels permet de limiter ces oscillations, en particulier dans la région de coeur, les termes de haut rang peuvent ainsi être négligés devant ceux de bas rang. Nous garderons donc dans le développement uniquement les termes vérifiant $\frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}$, où l'énergie de cut-off E_{cut} est déterminée pour le système étudié. Dans la pratique, tant que la valeur absolue de l'énergie totale reste constante, nous pouvons diminuer l'énergie de cut-off pour réduire la taille de la base et donc accélérer les calculs (en effet plus le cut-off est élevé, plus le nombre d'ondes planes incluses dans la base est important et donc plus le temps de simulation est grand). De plus, on peut montrer que les différences d'énergies totales (énergie de cohésion par exemple), convergent beaucoup plus vite que les valeurs absolues. Il est alors possible de diminuer davantage l'énergie de cut-off, pour optimiser les temps de calcul.

Les bases d'ondes planes ont l'avantage d'être complètes, c'est à dire qu'elles sont mathématiquement équivalentes aux bases d'orbitales atomiques réelles lorsque E_{cut} tend

vers l'infini. Le développement des fonctions d'ondes propres (de Kohn-Sham) du système en ondes planes est donc mathématiquement justifié. Le principal avantage de cette base intervient dans la résolution des équations de Kohn-Sham. En prenant la transformée de Fourier des équations de Kohn-Sham, les convolutions de formes mathématiques relativement complexes dans l'espace réel, deviennent des produits beaucoup plus simples à manipuler dans l'espace réciproque, ce qui permet un traitement rapide. D'autre part, l'optimisation de telles bases est très simple, un seul paramètre doit être ajusté pour améliorer la convergence des énergies : l'énergie de cut-off. Cependant, comme ces bases ne sont pas localisées, la matrice du hamiltonien est très dense. Par conséquent, pour déterminer les états propres du hamiltonien, la diagonalisation de la matrice ne peut être effectuée par des algorithmes rapides. Ainsi, dès que le nombre d'atome N d'un système augmente, les temps de calculs deviennent rapidement prohibitifs. Typiquement, les temps de calcul pour résoudre les équations de Kohn-Sham évoluent comme N^{2-3} . Par conséquent, la taille des systèmes actuels dépasse rarement les 150 ou 200 atomes.

- **NAO (numerical atomic orbitals)**

Les orbitales atomiques sont formées par le produit d'une fonction radiale et d'une harmonique sphérique. Pour un atome I situé en \mathbf{R}_I

$$\phi_{Iln}(\mathbf{r}) = \phi_{Iln}(r_I)Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_I)$$

où $\mathbf{r}_I = \mathbf{r} - \mathbf{R}_I$, et, l , m et n sont les nombres quantiques. Le principal avantage de ces bases réside dans leur capacité à décrire un état électronique par un nombre d'orbitales relativement faible (contrairement aux ondes planes). Comme nous l'avons vu précédemment, les noyaux et les électrons de coeurs ne participant pas à la liaison chimique sont en général modélisés par des pseudo-potentiels afin d'accélérer les calculs. Les fonctions d'ondes propres du Hamiltonien ne sont donc plus des orbitales atomiques mais des orbitales pseudo-atomiques (PAO) déterminées par la résolution DFT du nouveau problème.

Les orbitales atomiques que nous avons utilisées ont été construites sur un principe de localité, c'est à dire que les propriétés d'une région du cristal ne sont pas perturbées par les régions situées loin de celle-ci. Dans ces conditions, des bases localisées doivent être suffisantes pour développer les fonctions d'ondes électroniques d'un système. L'avantage

des bases localisées est de permettre une résolution rapide des équations de Kohn-Sham. En effet, comme la base est localisée, le taux de recouvrement des fonctions d'ondes électroniques est relativement faible et de nombreux éléments de matrices du hamiltonien sont nuls, ce qui permet d'utiliser des algorithmes de diagonalisation efficace. Pour respecter ces conditions de localité, les PAO sont calculées pour un atome isolé et dont les électrons sont confinés dans une sphère dure centrée sur le noyau. Cette contrainte entraîne un décalage en énergie par rapport au système libre, appelé ΔE_{PAO} , qui augmente lorsque le rayon de la sphère diminue, i.e. lorsque la localisation des orbitales augmente. Ainsi seule la partie radiale des PAO est modifiée.

Cependant, comme ces bases d'orbitale sont trop rigides, on peut, pour les rendre plus flexibles, générer une base multiple- ζ composée de plusieurs fonctions suffisamment douces [104]. Toutefois, pour décrire de manière suffisamment précise les systèmes, en particulier les liaisons atomiques, les parties radiales des orbitales atomiques localisées doivent se rapprocher le plus possible des fonctions radiales mono-électroniques réelles. On construit alors des orbitales atomiques numériques (NAO) qui reproduisent parfaitement les queues des PAO confinées au delà d'un rayon R_{DZ} , tout en étant continues, dérivables et suffisamment douces en direction de l'origine (forme polynomiale). Une fois la première orbitale construite, la seconde peut être choisie comme la différence entre l'orbitale pseudo-atomique localisée et l'orbitale précédente. Après une renormalisation des fonctions d'ondes, on obtient une base double- ζ (DZ). On peut réitérer le processus pour obtenir des bases multiple- ζ . Pour apporter plus de liberté angulaire aux électrons de valence, il est possible d'ajouter une orbitale de polarisation (P) correspondant à une orbitale de moment angulaire plus grand calculée en présence d'un champ électrique.

Bien qu'on puisse ainsi traiter de grands systèmes, grâce à des bases de faible dimension, l'exactitude des énergies, des distances d'équilibre... est fortement dépendante de la base utilisée. L'énergie de cohésion du silicium massif a été calculée pour des bases multiple- ζ et des bases d'ondes planes, afin de comparer la précision du calcul en fonction de la taille des bases (Fig. 2.2).

Dans le cas d'un système périodique, le théorème de Bloch impose que les fonctions d'ondes aient la périodicité du système ce qui entraîne :

$$\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{i\mu,\mathbf{k}} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\mu}}.$$

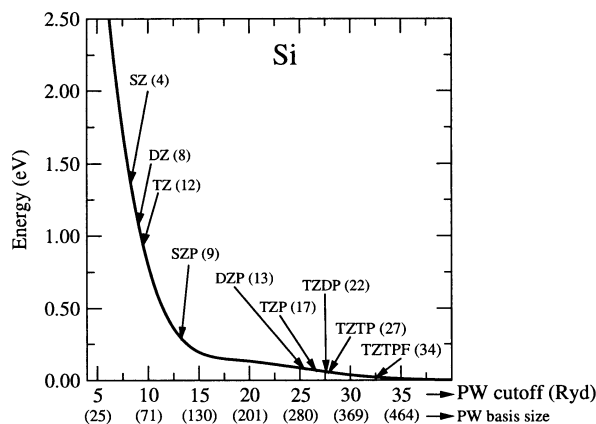


FIG. 2.2 – Écart à l'énergie de cohésion du silicium massif en fonction du cut-off de la base d'ondes planes. Les flèches indiquent l'énergie obtenue pour différentes bases multiple- ζ utilisées dans le code SIESTA. Les nombres entre parenthèses indiquent la taille des bases. Courbe extraite de l'article de Junquera *et al.* [105].

La somme sur $\mu = lmn$ court sur toutes les orbitales de l'espace, i indexe les différentes bandes et la fonction ψ est normalisée sur la cellule de simulation.

Nous avons utilisé ces bases dans le code SIESTA, code écrit dans le but de résoudre les équations de Kohn-Sham avec un coût numérique variant linéairement par rapport au nombre d'atomes N (ordre N), afin de pouvoir traiter de très gros systèmes [106]. Cependant, pour des problèmes de convergence d'énergie dus à la présence d'états métalliques dans nos systèmes, seule la technique de diagonalisation standard a été utilisée pour résoudre ces équations. Deux bases ont été utilisées dans cette étude, une base simple- ζ (SZ) appelée base minimale, et une base double- ζ plus une orbitale de polarisation (DZP) appelée base standard. La principale difficulté d'emploi de SIESTA est de déterminer la base la mieux adaptée au problème et de l'optimiser (l'optimisation nécessitant de nombreux tests afin d'ajuster l'ensemble des paramètres de construction). Comme il existe déjà de nombreuses bases optimisées pour le silicium, nous avons utilisé les bases optimisées SZ [107] et DZP [108] pour nos simulations (Annexe A).

2.4.6 Relaxation des ions

Une fois que la densité électronique de l'état fondamental est déterminée, pratiquement toutes les propriétés du système qui en dépendent peuvent être calculées. En particulier,

les forces sur les ions sont obtenues grâce au théorème de Hellmann-Feynman [109]. A 0 K, une méthode standard de gradients conjugués permet alors de relaxer la position des ions du système vers une configuration d'équilibre stable.

2.5 Conclusion

Dans cette section, nous avons détaillé les différentes techniques de simulation qui vont nous servir pour notre étude. Ces méthodes sont classées en deux catégories. La première correspond aux techniques semi-empiriques classiques faiblement transférables, mais pouvant traiter de grands systèmes. La seconde regroupe les techniques *ab initio* beaucoup plus fiables, mais ne pouvant modéliser que de petits systèmes, pour des raisons de coût en temps de calcul. Dans le chapitre suivant, nous allons présenter différents calculs réalisés afin de déterminer le potentiel semi-empirique le mieux adapté à notre étude.

Chapitre 3

Etude du silicium massif : propriétés pertinentes pour la nucléation des dislocations

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que l'emploi des méthodes Premiers Principes limite sévèrement la taille des systèmes de simulation. Pour les systèmes de grandes tailles, nous avons donc recours à des techniques empiriques moins précises mais beaucoup moins coûteuses en terme de temps de calcul. Les points délicats de ces techniques sont la détermination du potentiel interatomique le mieux adapté aux conditions d'utilisation et la mesure de sa validité par rapport à l'expérience. Dans cette optique, nous avons réalisé des calculs *ab initio* et des calculs empiriques dans les conditions susceptibles d'être rencontrées lors de la simulation d'une marche de surface sur un cristal de silicium contraint.

3.2 Coefficients élastiques du silicium

Avant de nous intéresser aux comportements des potentiels dans des conditions d'utilisation extrêmes en terme de déformation, nous les avons étudiés sous faibles déformations de manière à évaluer leur capacité à modéliser le silicium dans le domaine élastique. Nous

avons donc calculé les coefficients élastiques du silicium avec chaque potentiel, coefficients que nous avons ensuite comparé aux valeurs expérimentales.

3.2.1 Détermination des c_{ij}

Une technique pour obtenir les coefficients élastiques est d'appliquer de petites déformations sur le cristal et de calculer la dérivée seconde de l'énergie par rapport à la déformation. Le module de compressibilité B est simplement obtenu en calculant l'énergie par atome en fonction de la dilatation uniforme de la maille élémentaire cubique diamant, de telle sorte que $\varepsilon_{22} = \varepsilon_{33} = \varepsilon_{11}$. La dérivée seconde de la densité volumique d'énergie $w = \frac{1}{2}c_{ijkl}\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl} = \frac{E}{V}$ par rapport à la déformation uniforme $\varepsilon_{11} = \frac{a-a_0}{a_0}$ conduit à la relation :

$$B = \frac{a_0^2}{9V} \frac{d^2 E}{da^2}$$

avec a le paramètre cristallin, a_0 la valeur de a à l'équilibre, V le volume atomique et E l'énergie par atome en fonction de a .

Le module de cisaillement c' , relatif aux cisaillements de type $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ est obtenu en appliquant les déformations $\varepsilon_{22} = -\varepsilon_{11}$ ($\varepsilon_{33} = 0$) sur la maille cubique orientée dans les axes du cube (Fig. 1.1). La dérivée seconde de la densité volumique d'énergie conduit à

$$c' = \frac{a_0^2}{4V} \frac{d^2 E}{da^2}.$$

Une fois le module de compressibilité B et la constante de cisaillement c' connus, les constantes c_{11} et c_{12} sont obtenues à partir des relations :

$$B = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3},$$

$$c' = \frac{c_{11} - c_{12}}{2}.$$

Pour déterminer le module de cisaillement c_{44} , relatif aux cisaillements de type $\{100\}\langle 0\bar{1}0\rangle$, on peut appliquer la même méthode que pour le calcul de c' , mais en ayant au préalable orienté le réseau cristallin selon les axes $[110]$, $[1\bar{1}0]$ et $[001]$. De la même manière nous obtenons :

$$c_{44} = \frac{a_0^2}{4V} \frac{d^2 E}{da^2}.$$

3.2.2 Techniques de simulation

Bien que les coefficients élastiques correspondant aux différents potentiels soient déjà connus [44, 79, 80], nous les avons recalculés afin de nous familiariser avec la méthode décrite ci-dessus, dans le but de l'utiliser pour les techniques *ab initio*. Pour cela, les orientations du cristal ont été choisies en fonction du coefficient élastique à calculer. Dans le cas des potentiels empiriques, nous avons utilisé des cellules de simulation périodiques pour représenter le silicium massif. Pour éviter les interactions des atomes avec leurs images dans les cellules voisines, les dimensions du système doivent être au moins deux fois supérieures au rayon de coupure de chaque potentiel. Nous avons ensuite déterminé les coefficients élastiques à partir des deux codes *ab initio* utilisés dans cette étude (ABINIT et SIESTA). Les systèmes de simulation ne changent pas, mis à part que les conditions périodiques employées dans ces codes n'imposent pas de contraintes sur les dimensions des cellules de calcul. Ainsi, une cellule à deux atomes est suffisante (maille élémentaire). Les paramètres utilisés dans ces deux codes sont regroupés en annexe B.

L'incrément de déformation est choisi en fonction de la méthode utilisée. Pour les potentiels empiriques, nous pouvons choisir des incréments de déformation relativement bas de l'ordre de 0.1 %. Pour les techniques Premiers Principes, le pas doit être suffisamment important pour que les incertitudes sur les énergies, liées aux critères de convergence de chaque code, soient négligeables devant la variation d'énergie due à la déformation. Les incréments de déformations que nous avons choisi sont donc de l'ordre de 1 à 2 %. Un autre point mérite d'être souligné. Nous avons vu que la structure cubique diamant est composée de deux sous réseaux CFC décalés l'un par rapport à l'autre de $\frac{1}{4}[111]$. En conséquence, selon le coefficient à déterminer (c'est le cas notamment pour le calcul de c_{44}), les déformations appliquées peuvent se répartir de manière différente sur chacun des sous réseaux. Il est donc nécessaire de relaxer les positions atomiques pour minimiser l'énergie du système. Dans la littérature, nous trouvons également le coefficient c_{44} sans relaxation des positions atomiques, qui est généralement appelé c_{44}^0 , et dont la valeur est bien supérieure à celle relaxée. Ainsi, entre chaque incrément de déformation, les positions atomiques sont relaxées statiquement grâce à un algorithme de gradients conjugués jusqu'à ce que les forces sur chaque atome soient inférieures à 10^{-3} eV Å⁻¹ pour les méthodes empiriques et 10^{-2} eV Å⁻¹ pour les méthodes Premiers Principes.

TAB. 3.1 – Coefficients élastiques et modules de compressibilité du silicium en Mbar (100 GPa). Valeurs expérimentales [110] et valeurs calculées avec des techniques *ab initio* et à partir des potentiels empiriques. $c' = (c_{11} - c_{12})/2$ (cisaillement $\{110\}\langle 110 \rangle$) et $\mu = (c_{11} - c_{12} + c_{44})/3$ (cisaillement $\{111\}\langle 110 \rangle$).

	B	c_{11}	c_{12}	c_{44}	c'	μ
Expérience	0.99	1.67	0.65	0.81	0.51	0.61
Ondes planes	0.99	1.64	0.66	0.78	0.49	0.59
DZP	0.99	1.65	0.65	0.79	0.50	0.60
SW	1.08	1.62	0.82	0.60	0.40	0.47
Tersoff	0.98	1.42	0.75	0.69	0.34	0.45
EDIP	0.99	1.75	0.62	0.71	0.56	0.61

Note : les coefficients obtenus avec le potentiel de Stillinger-Weber ont été ajustés par rapport à l'énergie de cohésion du silicium expérimentale ($\times \frac{4.63}{4.33}$ où 4.63 eV/atome est l'énergie de cohésion expérimentale et 4.33 eV/atome celle donnée directement par le potentiel.)

3.2.3 Résultats - Discussions

Le tableau 3.1 regroupe les différentes valeurs des c_{ij} obtenues expérimentalement et par le calcul. Les résultats *ab initio* obtenus avec la base d'ondes planes sont en bon accord avec les coefficients élastiques expérimentaux, tout comme ceux obtenus avec la base standard optimisée double- ζ polarisée (DZP).

Bien que les potentiels empiriques soient ajustés pour décrire correctement les coefficients élastiques, les écarts par rapport à l'expérience peuvent atteindre 30 %. On peut également remarquer que l'ajustement d'un coefficient se fait généralement au détriment des autres. D'autre part, nous avons vu dans le chapitre précédent que les potentiels ont été successivement créés dans le but d'améliorer leurs prédécesseurs. Nous pouvons en effet remarquer que les coefficients donnés par les trois potentiels dans l'ordre chronologique SW, Tersoff, EDIP, tendent à se rapprocher des valeurs expérimentales.

Pour conclure, cette analyse basée sur les coefficients élastiques montre que les potentiels empiriques ont déjà des difficultés à décrire très précisément les propriétés élastiques des matériaux sous faibles déformations. Il nous est alors apparu indispensable d'étendre cette étude au silicium sous très fortes déformations, pour déterminer la validité des différents potentiels loin de leur domaine standard d'utilisation.

3.3 Déformations du silicium suivant $\langle 011 \rangle$ en traction - compression

Le but de ce travail de thèse est d'étudier les défauts élémentaires de surface, telles que les marches atomiques, et de déterminer leur rôle dans les mécanismes de plasticité. Nous avons vu que la marche sur un système contraint peut agir comme un concentrateur de contrainte qui permet d'atteindre localement la limite élastique théorique du matériau, initiant ainsi les déformations plastiques. Comme la hauteur de ce défaut est relativement faible, on peut s'attendre à ce que la plasticité débute pour des contraintes appliquées proches de la limite élastique théorique. Or, l'étude sur les coefficients élastiques renseigne simplement sur les petites déformations proches de l'équilibre. Nous nous sommes alors intéressés au comportement du silicium sous grandes déformations de manière à comparer les potentiels semi-empiriques aux méthodes Premiers Principes.

3.3.1 Méthodologie

Pour des raisons d'orientation de marche et de plans de glissement, que nous précisons dans le prochain chapitre, nous avons choisi d'étudier la limite élastique théorique du silicium massif suivant la direction $[011]$. Nous avons utilisé un cristal orienté suivant les axes $[100]$, $[011]$ et $[0\bar{1}1]$ (Fig. 3.1). Les systèmes étudiés comportent 640 atomes répartis en 16, 10 et 4 plans atomiques respectivement suivant $[100]$, $[011]$ et $[0\bar{1}1]$. En utilisant la théorie de l'élasticité linéaire, nous avons déterminé le tenseur des déformations correspondant à une contrainte uniaxiale suivant $[011]$. A chaque incrément de contrainte, nous allons donc déformer la cellule suivant $[011]$, mais également suivant les directions transverses, normales à $[011]$. Notons que les déformations appliquées sont obtenues à partir des coefficients élastiques calculés pour chaque potentiel. Nous avons contraint le système par incrément de 1.5 GPa de 0 à +80 GPa puis de 0 à -65 GPa. Ici et dans la suite, les contraintes appliquées de signe positif correspondent à des essais de traction, et celles de signe négatif à des essais de compression. Entre chaque incrément de contrainte, les positions atomiques sont relaxées de manière statique grâce à un algorithme de gradients conjugués, jusqu'à ce que les forces sur chaque atome soient inférieures à 10^{-3} eV \AA^{-1} . La nécessité de relaxer les positions atomiques est due à la présence des deux sous

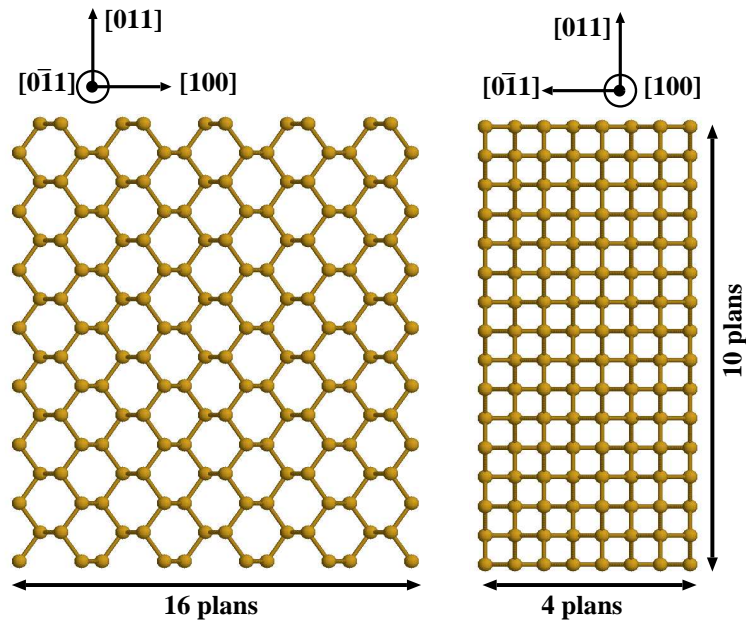


FIG. 3.1 – Cellule de simulation utilisée pour le calcul de la limite élastique théorique du silicium massif suivant $[011]$.

réseaux CFC composant la structure diamant. Précisons qu’après chaque incrément de contrainte, les dimensions de la cellule sont maintenues fixes. En conséquence, pour les fortes déformations loin du régime linéaire, la contrainte n’est plus forcément uniaxiale.

Pour les calculs *ab initio*, nous avons utilisé le code SIESTA avec la base standard optimisée DZP prise comme référence. Le système de simulation est orienté comme celui utilisé avec les potentiels empiriques, mais avec des dimensions plus petites (24 atomes répartis en 8, 2 et 2 plans atomiques respectivement suivant $[100]$, $[011]$ et $[0\bar{1}1]$). La contrainte est appliquée par pas de 3 GPa de 0 à +60 puis de 0 à -60 GPa, et entre chaque incrément de contrainte les positions atomiques sont relaxées de manière statique grâce à un algorithme de gradients conjugués, jusqu’à ce que les forces sur chaque atome soient inférieures à 10^{-2} eV Å⁻¹.

3.3.2 Résultats - Discussions

Nous avons tracé sur la figure 3.2, la variation de la densité d’énergie w en fonction de la déformation ε suivant $[011]$ correspondant à la contrainte uniaxiale appliquée, ainsi que sa dérivée $\frac{dw}{d\varepsilon}$. Entre -8 et +20 % de déformation, toutes les courbes sont superposées sur la courbe *ab initio* (DZP). Les potentiels sont donc équivalents pour représenter les

petites déformations du silicium, tout du moins suivant l'axe $[011]$. En compression, les courbes des potentiels classiques divergent rapidement de la courbe Premiers Principes pour des déformations inférieures à -8 %. Cependant, on peut remarquer que le potentiel SW donne une courbe très douce contrairement à EDIP et au potentiel de Tersoff où de fortes oscillations apparaissent pour un taux de déformation relativement élevé. A de telles déformations, les distances interatomiques sont fortement réduites et la distance entre certains atomes non premiers voisins peut devenir inférieure au rayon de coupure des potentiels. Dans ces conditions, les potentiels prennent en compte un plus grand nombre de voisins pour le calcul de l'énergie. Les oscillations peuvent alors s'expliquer par la gestion plus ou moins douce du nombre de voisins.

Les dérivées des courbes d'énergie par rapport à la déformation suivant $[011]$ donnent directement la contrainte réelle suivant $[011]$ régnant dans le cristal (Fig. 3.2). Nous avons tracé cette contrainte en fonction de la contrainte appliquée suivant $[011]$ obtenue par l'élasticité linéaire. La droite en pointillés fins correspond à un système théorique pour lequel la contrainte réelle reste linéaire par rapport à la contrainte appliquée. En comparant cette droite aux différentes courbes, nous pouvons déterminer le domaine où les déformations élastiques sont linéaires. La courbe DFT-LDA est superposée à la droite pour des contraintes comprises entre -10 et 10 GPa, ce qui correspond au domaine d'élasticité linéaire du silicium. Sur cette même fourchette de contrainte, nous pouvons remarquer que les comportements des trois potentiels sont similaires à celui obtenu avec la méthode *ab initio*. Ils décrivent donc correctement les déformations élastiques et linéaires du silicium. En traction comme en compression, la meilleure modélisation des contraintes par rapport à l'*ab initio* est obtenue avec EDIP, avec des courbes de contrainte confondues sur un large domaine.

Nous pouvons également déterminer la limite élastique théorique en traction des différents potentiels, qui correspond au maximum de la contrainte réelle rencontré au cours de la déformation (Tab. 3.2). Nous pouvons remarquer que la limite élastique théorique calculée en Premiers Principes est très élevée : 42.0 GPa, ce qui correspond à un allongement suivant $[011]$ de 25.0 %. Tous les potentiels classiques montrent également de grandes, voire de très grandes limites élastiques théoriques. La valeur la plus proche de l'*ab initio* est obtenue par le potentiel SW, 49.5 GPa (35.9 %). En terme de déformations, on peut remarquer que les potentiels Tersoff et EDIP ont des limites élastiques théoriques

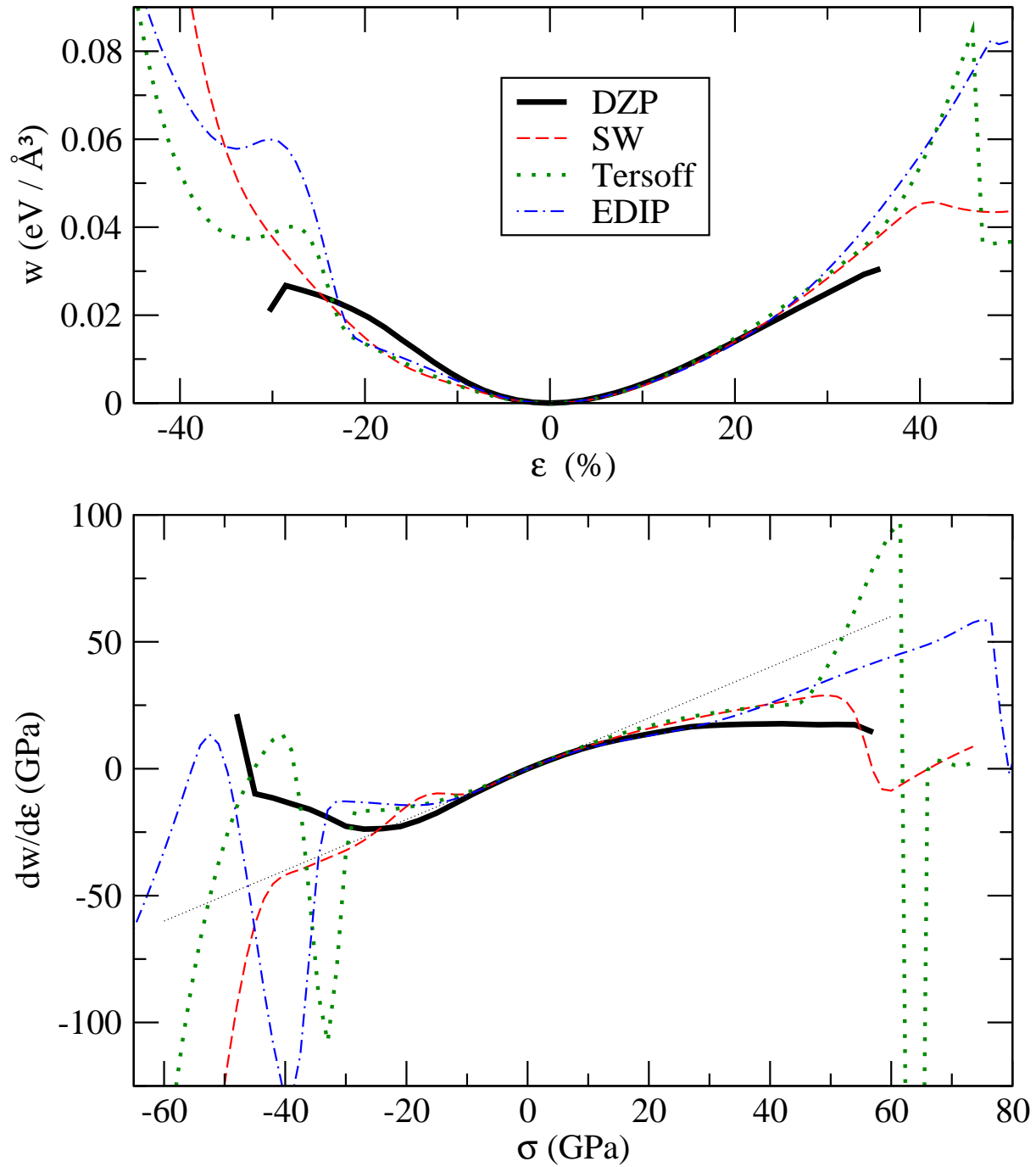


FIG. 3.2 – Graphe supérieur : évolution de la densité d'énergie w ($\text{eV} \text{\AA}^{-3}$) du silicium soumis à une contrainte uniaxiale le long de [011]. w est représenté en fonction de la déformation ε (%) suivant [011]. Graphe inférieur : contrainte réelle (GPa) suivant [011] donnée par $\frac{dw}{d\varepsilon}$ en fonction de la contrainte linéaire appliquée. La droite en pointillés fins ($y=x$) permet de visualiser le domaine où la contrainte locale reste linéaire par rapport à la contrainte appliquée.

TAB. 3.2 – Limites élastiques théoriques du silicium massif suivant $[011]$ en traction. Les déformations ε (%) suivant $[011]$ sont obtenues à partir de la contrainte uniaxiale σ (GPa) au moyen de l'élasticité linéaire.

	DFT-LDA	Potentiels empiriques		
	DZP	SW	Tersoff	EDIP
σ (GPa)	42.0	49.5	61.5	75.0
ε (%)	25.0	35.9	44.6	45.8

comparables, 44.6 % et 45.8 % respectivement, quasiment deux fois supérieures à la valeur théorique DFT-LDA (25.0 %).

Pour conclure, nous venons de voir que la meilleure description des déformations élastiques du silicium est obtenue avec EDIP, alors que la limite élastique théorique du cristal la plus proche de l'*ab initio* est donnée par le potentiel SW. Finalement, les potentiels étudiés sont complémentaires, car la supériorité d'un potentiel par rapport à un autre dépend du problème traité. Dans notre cas, les différents calculs réalisés ne suffisent pas pour faire ce choix. Comme la limite élastique théorique du silicium massif est très grande, on peut s'attendre à ce que les déformations plastiques dues à de petits défauts de surface apparaissent pour des contraintes relativement importantes. Pour de tels taux de déformation, les plans denses du silicium, inclinés par rapport à la direction de traction, sont fortement cisailés afin d'accommoder la déformation. Dans ces conditions, un critère plus pertinent pour le choix du potentiel est de déterminer la capacité de chacun à reproduire convenablement les cisaillements homogènes des plans denses.

3.4 Cisaillement homogène des plans $\{111\}$ du silicium suivant $\langle 110 \rangle$

Nous venons de voir que les calculs réalisés précédemment ne suffisent pas pour sélectionner un potentiel plutôt qu'un autre. Il nous est alors apparu judicieux d'étudier le comportement des plans denses sous forts cisaillements. Comme les directions de glissement sont de type $\langle 110 \rangle$, nous avons choisi de cisailler les plans $\{111\}$ dans cette direction (Fig. 3.3). Pour cela, nous allons commencer par étudier les configurations atomiques et les variations d'énergie du silicium massif en fonction du cisaillement appliqué. Nous verrons ensuite comment les déplacements atomiques se répartissent entre les deux types de plans

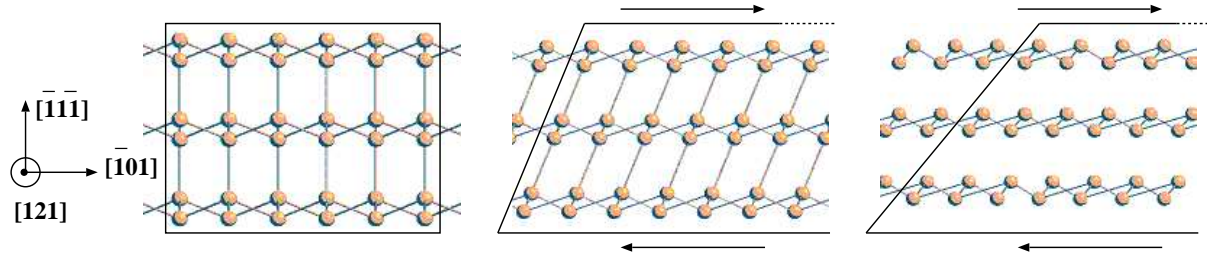


FIG. 3.3 – Principe du cisaillement homogène du silicium le long des plans denses. Remarque : ici les positions atomiques n’ont pas été relaxées entre les incréments de cisaillement.

denses, ceux du shuffle set et ceux du glide set, le but étant de comprendre comment les liaisons atomiques se cassent et se reforment, lors du glissement d’un plan sur un autre.

3.4.1 Méthodologie

- **Cisaillement**

Comme la maille élémentaire de la structure cubique diamant est composée de deux réseaux CFC entrelacés, nous les appellerons sous réseau 1 et 2 pour les différencier (Fig. 3.4). Pour cisailier le cristal, nous avons appliqué des déformations successives par pas d’environ 4 % sur les deux sous réseaux 1 et 2, jusqu’au cisaillement total appelé $\gamma_{23tot} \simeq 122\%$, permettant au système de retrouver sa structure cubique diamant de départ. Cette limite correspond au rapport d’une translation égale au vecteur de Burgers d’une dislocation parfaite \mathbf{b} ($=\mathbf{x}_3$), sur la distance interplanaire de la maille élémentaire (shuffle set plus glide set) ($=\mathbf{x}_2/3$), i.e. $x_3/(x_2/3) = \sqrt{3}/\sqrt{2}$ (Fig. 3.5). Après chaque incrément de déformation, les positions des atomes appartenant au sous réseau 2 sont relaxées dans toutes les directions pour minimiser l’énergie du système. La configuration atomique obtenue sert de point de départ pour le pas de déformation suivant de manière à conserver la mémoire des événements passés. Notons que les calculs ont été réalisés à 0 K et à volume constant. Le but est ici d’observer l’évolution de l’énergie durant le cisaillement, et de déterminer comment les déformations se répartissent entre les plans du shuffle set et du glide set. Dans la suite, nous appellerons déplacement (dans le glide set ou le shuffle set) le décalage observé entre deux plans atomiques consécutifs, créé par le cisaillement appliqué et après relaxation des positions atomiques. Par conséquent, le cisaillement du shuffle ou du glide set correspondra au rapport du déplacement par la

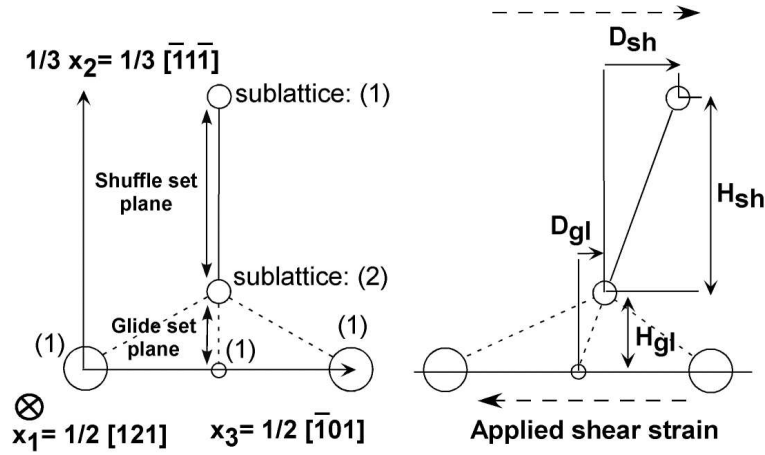


FIG. 3.4 – Définition du déplacement et du cisaillement observés dans une structure cubique diamant déformée (à droite), par rapport au cristal non déformé (à gauche). Dans les plans du shuffle set le déplacement est noté D_{sh} , et le cisaillement est défini par $\frac{D_{sh}}{H_{sh}}$, H_{sh} étant la 'hauteur' du shuffle set. Dans les plans du glide set, des notations similaires sont utilisées.

hauteur du sous-ensemble en question (Fig. 3.4). Notons que les distances interplanaires peuvent varier car le sous réseau 2 est libre. Cependant, comme le cisaillement est effectué à volume constant, la hauteur totale du shuffle set plus du glide set reste constante. A volume constant, la contrainte de cisaillement σ_{23} est directement obtenue en dérivant l'énergie par atome par rapport au cisaillement appliqué γ_{23} .

• Méthodes de calcul

Nous avons tout d'abord calculé les cisaillements homogènes du silicium massif par une méthode Premiers Principes grâce au code DFT-LDA ABINIT [102]. La cellule de simulation utilisée est orientée suivant $\mathbf{x}_1 = \frac{1}{2}[121]$, $\mathbf{x}_2 = [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ et $\mathbf{x}_3 = \frac{1}{2}[\bar{1}01]$, elle comporte 12 atomes répartis sur 6 plans $\{111\}$ suivant \mathbf{x}_2 , soit 3 plans glide set et 3 plans shuffle set (Fig. 3.5). Pour l'intégration dans l'espace réciproque, nous avons utilisé la méthode de Monkhorst et Pack [111]. Les points k sont obtenus à partir des noeuds du réseau réciproque, correspondant à la transformée du super réseau défini dans l'espace réel par la super cellule : $3\mathbf{x}_1$, $2\mathbf{x}_2$ et $5\mathbf{x}_3$ (ces valeurs ont été choisies pour que la super cellule soit approximativement cubique). Puis le nombre de points k équivalents est réduit en fonction des symétries du système. Ainsi nous avons utilisé 9 points k spéciaux lorsque la cellule n'est pas déformée et 15 lorsqu'elle est cisillée car il y a alors une réduction du nombre de symétries du système. Pour augmenter le nombre de points k équivalents,

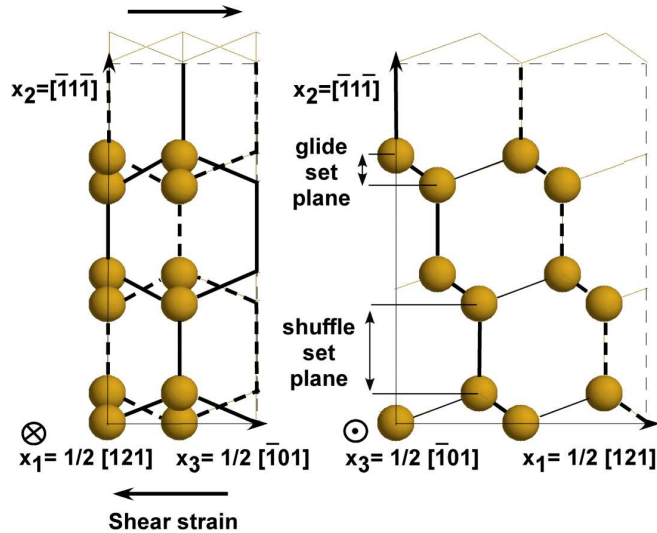


FIG. 3.5 – Cellule de calcul projetée suivant la direction $[121]$ (gauche) et $[\bar{1}01]$ (droite).

et donc diminuer le nombre de points k spéciaux (ce qui permet d'accélérer les calculs), nous avons translaté l'origine de la grille de points k par un vecteur $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$. Entre chaque incrément de déformation, les positions atomiques sont relaxées jusqu'à ce que les forces sur chaque atome soient inférieures à $2.5 \times 10^{-3} \text{ eV \AA}^{-1}$ (Annexe B). Nous avons comparé nos résultats avec l'étude *ab initio* de Umeno et Kitamura [112], qui ont réalisé le même calcul avec relaxation complète du volume et des positions atomiques, mais seulement jusqu'à 35 % de déformation.

Nous avons ensuite réalisé les mêmes calculs avec les trois potentiels empiriques, SW, Tersoff et EDIP. Nous avons conservé les boîtes de simulations utilisées en *ab initio*, mais avec des dimensions plus grandes conduisant à des systèmes de 576 atomes. Entre chaque pas de déformation, les positions des atomes sont relaxées jusqu'à ce que les forces sur chaque atome soient inférieures à $10^{-4} \text{ eV \AA}^{-1}$.

3.4.2 Résultats : Premiers Principes

L'observation de la structure atomique calculée en *ab initio* durant le cisaillement homogène montre que la déformation est essentiellement localisée dans les plans du shuffle set (Fig. 3.6). Sous l'action du cisaillement appliqué, les liaisons atomiques traversant les plans du shuffle set s'inclinent et s'affaiblissent progressivement. Une fois celles-ci cassées, de nouvelles liaisons peuvent se reformer avec les atomes suivants. Ceci est confirmé par

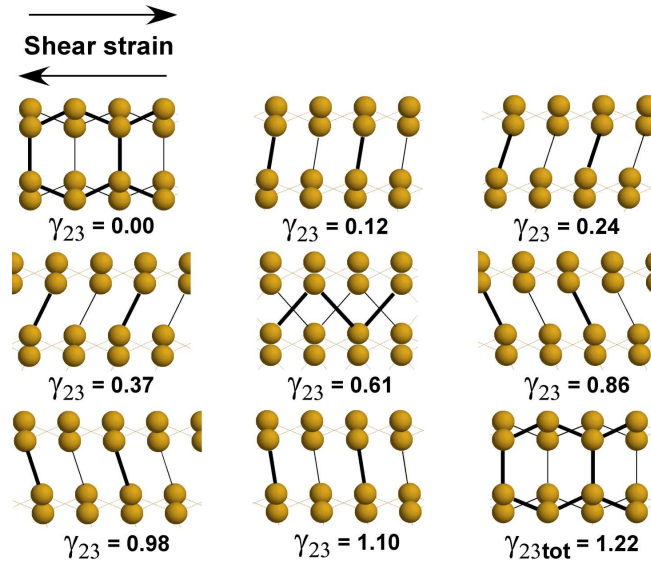


FIG. 3.6 – Évolution de la structure cristalline au cours du cisaillement. Ici les liaisons atomiques sont tracées sur le seul critère de la distance entre atomes. Elles ne rendent pas compte de la vraie nature chimique des liaisons.

l'analyse de la densité électronique, où le caractère covalent des liaisons disparaît progressivement pour devenir métallique vers la moitié du cisaillement total appliqué (Fig. 3.7). Nos calculs sont en accord avec l'étude *ab initio* réalisée par Umeno et Kitamura [112], où la fermeture progressive du gap en fonction du cisaillement appliqué est observé. Au maximum de la déformation appliquée, chaque plan du shuffle set a subi une translation égale à un vecteur de Burgers d'une dislocation parfaite, ce qui permet au cristal de retrouver une structure cubique diamant.

3.4.3 Comportement des potentiels empiriques par rapport aux méthodes DFT-LDA

Pour comparer les différents potentiels, la variation d'énergie par atome ainsi que la contrainte de cisaillement correspondante ont été calculées et représentées en fonction de la déformation en cisaillement appliquée (Fig. 3.8). Pour les petites déformations, toutes les courbes d'énergie sont confondues et les contraintes correspondantes évoluent linéairement par rapport aux déformations appliquées. On montre ainsi que les potentiels empiriques sont correctement ajustés sur les coefficients élastiques, comme nous l'avons déjà vu. Le module de cisaillement $\mu = (c_{11} - c_{12} + c_{44})/3$ associé au cisaillement $\{111\} \langle 110 \rangle$ par

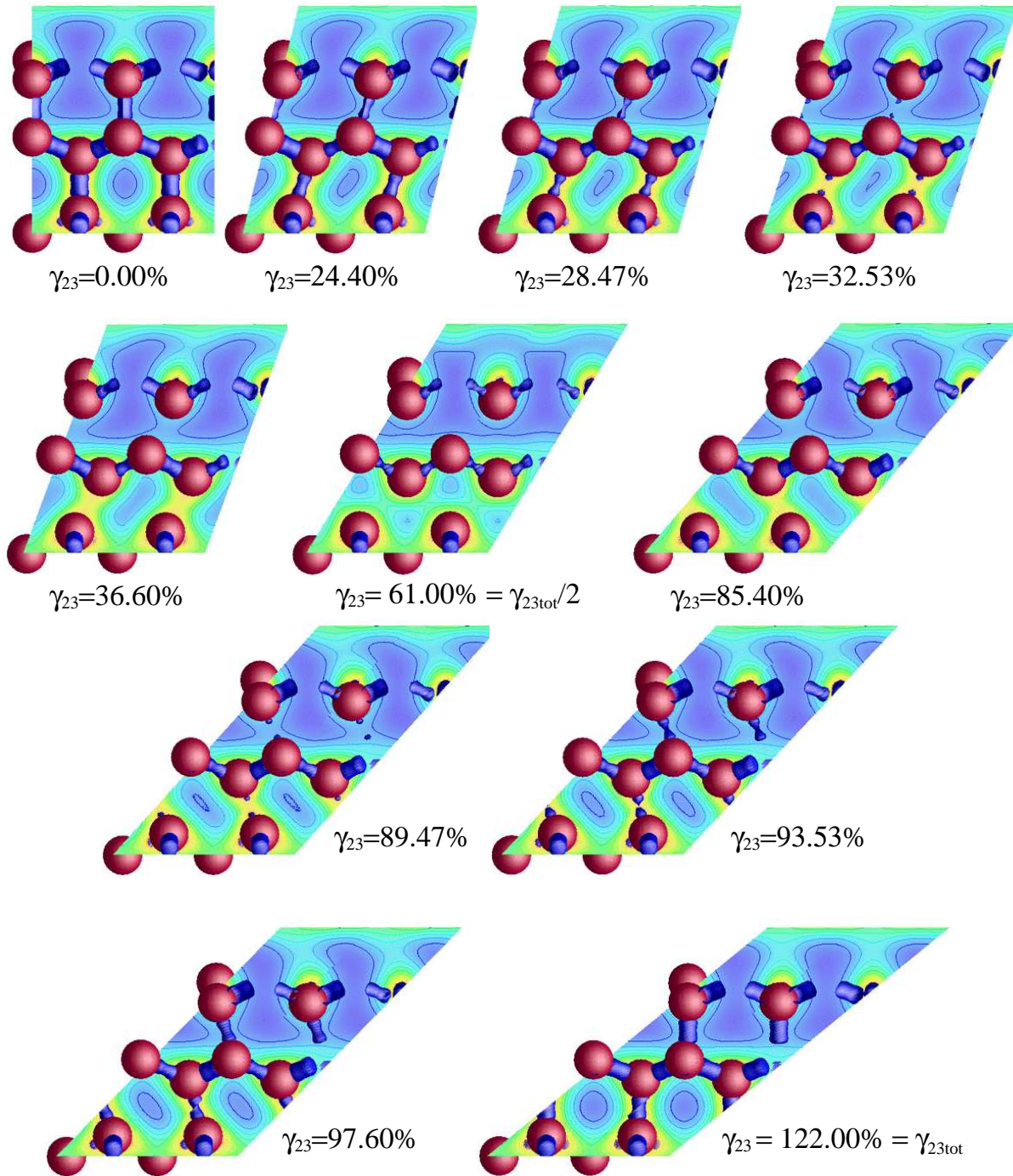


FIG. 3.7 – Densité électronique en fonction du cisaillement appliqué. Les sphères rouges représentent les atomes de silicium, les liaisons covalentes entre atomes sont déterminées par des iso-surfaces de la densité électronique, limitant les régions de forte densité. Les dégradés de couleur représentent la variation de densité électronique dans un plan (121) (plan de la feuille) contenant les liaisons atomiques d'un plan du shuffle set. Les fortes (faibles) densités sont représentées en jaune clair (bleu foncé).

$\sigma_{23} = \mu\gamma_{23}$, peut être déterminé à volume constant à partir de la contrainte calculée en DFT-LDA pour les petites déformations (élasticité linéaire). Nous avons obtenu une valeur d'environ 52 GPa identique à la valeur déterminée avec relaxation du volume [112] et relativement proche de la valeur théorique obtenue à partir des coefficients élastiques calculés à 0 K, $\mu = 58.6$ GPa [113].

Pour de plus grandes déformations, les potentiels empiriques peuvent être classés en deux groupes selon que leur comportement est proche ou non de celui déterminé en DFT-LDA. Le potentiel SW appartient au premier groupe avec une courbe d'énergie en relativement bon accord avec celle obtenue en *ab initio*. Les variations sont très douces et la valeur des maxima est relativement proche de l'énergie maximum obtenue en DFT-LDA à mi-cisaillement. Dans l'autre groupe, les courbes d'énergie obtenues avec EDIP et le potentiel de Tersoff se différencient par des extrema plus importants et la présence de points anguleux. Du point de vue des contraintes, SW et la DFT-LDA montrent aussi un comportement très doux contrairement aux deux autres potentiels empiriques. La limite élastique théorique, définie par la contrainte maximum rencontrée au cours du cisaillement, est obtenue approximativement à un quart du cisaillement total, 27 % pour SW et 20 % pour la DFT, alors qu'avec EDIP et le potentiel de Tersoff, elle est atteinte à quasiment la moitié du cisaillement total, 43 % pour les deux. D'autre part, la valeur de la limite élastique théorique est sensiblement la même pour SW et la DFT, 9.6 GPa et 7.95 GPa respectivement, alors qu'elle est plus grande pour EDIP et Tersoff, 13.9 GPa et 16.7 GPa respectivement (Tab. 3.3). La encore nous pouvons remarquer que la limite élastique théorique calculée à volume constant est relativement proche de la valeur obtenue avec relaxation du volume, 10 GPa [112]. SW semble donc être le meilleur potentiel interatomique pour modéliser l'évolution de la contrainte de cisaillement au cours du glissement d'un plan sur un autre. Notons que l'introduction de température pourrait probablement lisser les courbes d'énergie des différents potentiels. De plus, dans le cas du potentiel de Tersoff, l'agitation thermique pourrait permettre le franchissement des barrières d'énergie, de sorte que la courbe d'énergie deviennent symétrique, i.e. que la structure cubique diamant du silicium soit retrouvée à la fin du cisaillement total. Cependant, l'allure générale des courbes obtenues ne devrait pas changer significativement, en particulier la valeur du cisaillement correspondant à la limite élastique théorique devrait être conservée.

Pour analyser la structure atomique, les déplacements et les déformations dans les

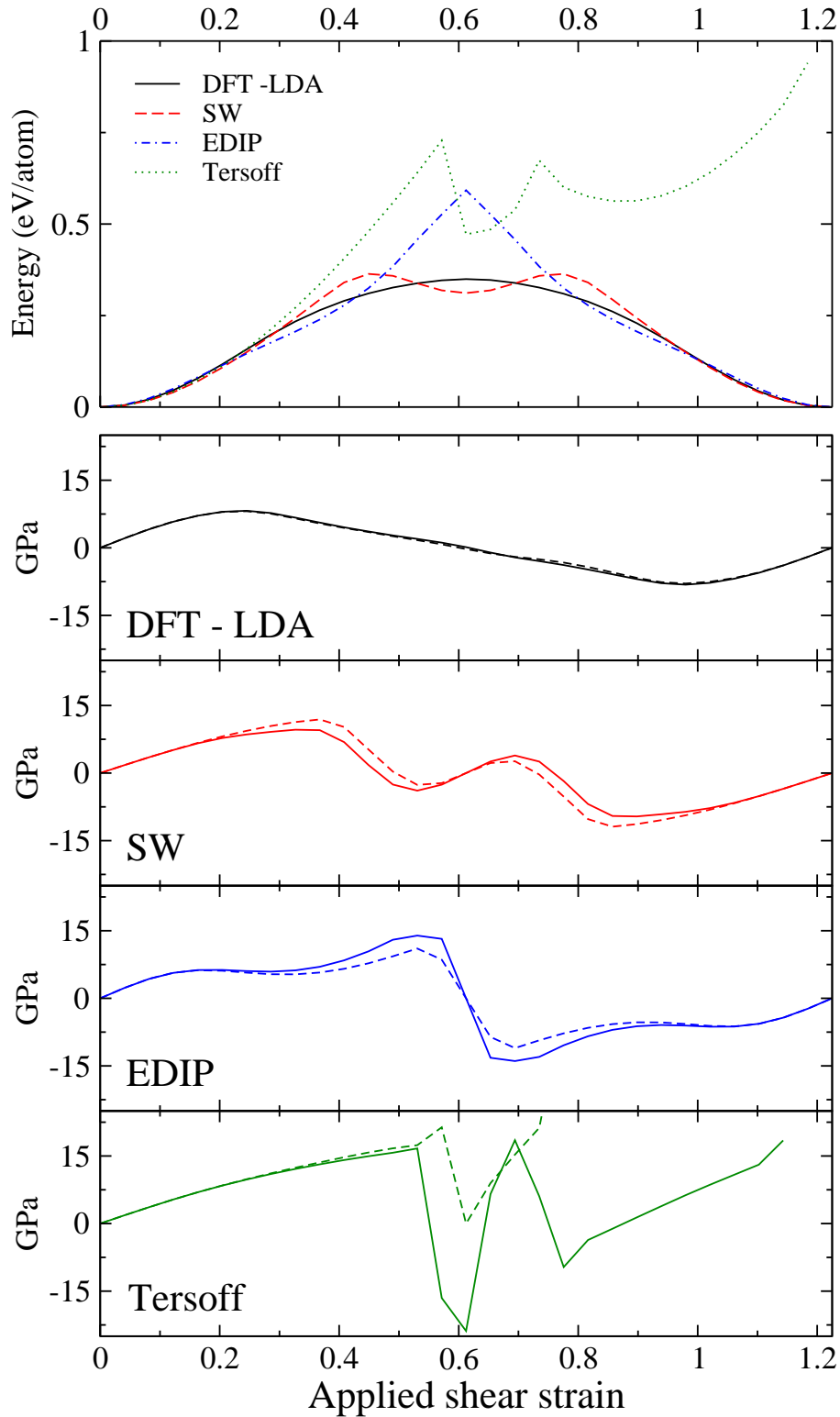


FIG. 3.8 – Graphe supérieur : variation de l'énergie par atome au cours du cisaillement. Graphes inférieurs : contraintes de cisaillement σ_{23} (trait plein) et cisaillements du glide set multipliés par un module de cisaillement en GPa (pointillés) (voir Fig. 3.9), pour un calcul DFT-LDA et les différents potentiels semi-empiriques.

TAB. 3.3 – Limites élastiques théoriques obtenues en DFT-LDA et avec les différents potentiels semi-empiriques.

	Volume constant				Relaxation du volume
	SW	Tersoff	EDIP	DFT-LDA	DFT-LDA [112]
GPa	9.6	16.7	13.9	7.95	10
%	32.7	53.0	53.0	24.5	30
% de γ_{tot}	27.0	43.0	43.0	20.0	25

plans du shuffle set et du glide set le long de la direction $\langle \bar{1}01 \rangle$ ont été déterminés (Fig. 3.9). Jusqu'à la moitié du cisaillement total, tous les potentiels ont un comportement similaire : les déplacements le long des plans du shuffle set sont approximativement équivalents au déplacement total appliqué sur l'ensemble du shuffle set et du glide set, tandis que ceux le long du glide set oscillent faiblement avec une amplitude inférieure à 0.15 Å. Pour les cisaillements plus grands, les déplacements le long des plans du shuffle set atteignent des valeurs correspondant à un vecteur de Burgers d'une dislocation parfaite, alors que dans le glide set ils redeviennent nuls. Une exception est faite avec le potentiel de Tersoff, où les déplacements le long du shuffle set restent quasiment constants, au profit de déplacements dans le glide set mais dont une composante est suivant $[\bar{1}01]$ et l'autre suivant $[121]$. Les variations des déformations calculées dans les plans du shuffle et du glide set montrent que les résultats obtenus en DFT-LDA et avec le potentiel SW et EDIP sont relativement proches les uns des autres. Finalement les déplacements ainsi que les déformations des plans du shuffle et du glide set sont correctement modélisés par deux potentiels interatomiques : SW et EDIP.

Sur la figure 3.8, nous avons représenté en pointillés les déformations calculées dans les plans du glide set. Pour les comparer aux contraintes du silicium massif, nous les avons multiplié par un module de cisaillement μ_{glide} propre à chaque potentiel pour obtenir des contraintes i.e. $\sigma_{23glide} = \mu_{glide}\gamma_{23glide}$. Pour tous les potentiels, les déformations du glide set évoluent quasiment linéairement par rapport aux contraintes de cisaillement du massif, avec de forts modules de cisaillement (μ_{glide}), par exemple 134 GPa pour les calculs en DFT-LDA. Les déformations localisées dans les plans du glide set sont donc élastiques et linéaires alors que celles dans les plans du shuffle set ne le restent pas. De plus, Umeno et Kitamura [112] ont montré que les déplacements infimes dans le glide set ont un effet important sur la contrainte de cisaillement, en particulier la limite élastique théorique

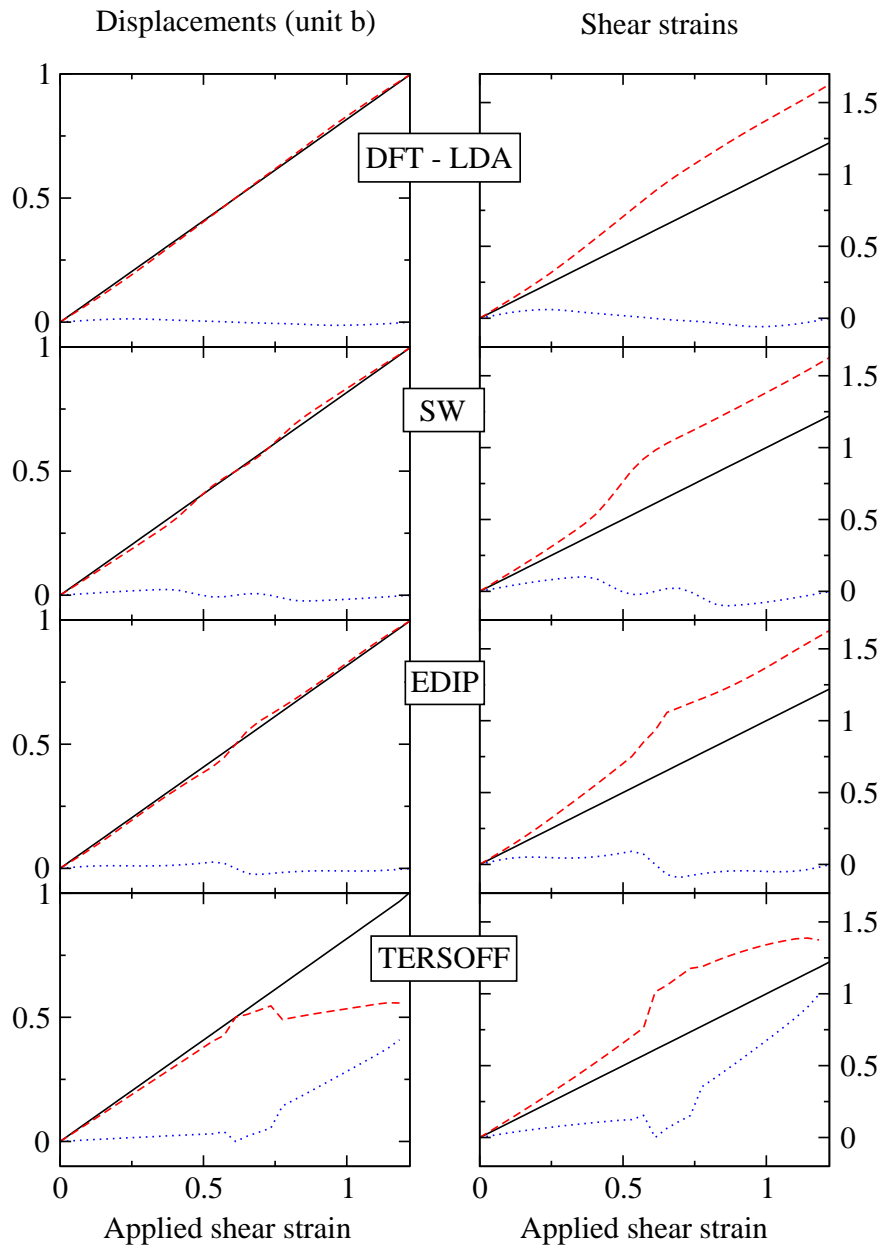


FIG. 3.9 – Les graphes à gauche montrent les déplacements dans les plans du shuffle set (tirets) et du glide set (pointillés) en unité b (vecteur de Burgers d’une dislocation parfaite) en fonction du cisaillement appliqué. Les courbes en trait plein correspondent à la somme des déplacements dans le shuffle et le glide set. Les graphes de droite montrent les déformations dans le shuffle set (tirets) et dans le glide set (pointillés) par rapport au cisaillement appliqué. Les courbes en trait plein correspondent au cisaillement appliqué.

(en terme de contrainte) est beaucoup plus grande sans relaxation. En d'autres termes, les petits déplacements dans les plans du glide set génèrent une grande contrainte dans le matériau. Ceci est donc en accord avec les forts modules de cisaillement déterminés dans les plans du glide set. Le glide set joue donc un rôle tampon sur la valeur de la contrainte du matériau.

3.4.4 Conclusion

Nous avons tout d'abord réalisé l'étude des cisaillements homogènes du silicium massif le long des plans denses $\{111\}$ dans la direction $\langle 110 \rangle$ à partir de méthodes *ab initio*. Il apparaît que le cisaillement se concentre presque entièrement dans les plans du shuffle set, avec seulement de légers déplacements le long des plans du glide set. Les liaisons entre les atomes de chaque côté du shuffle set perdent progressivement leur caractère covalent, jusqu'à ce qu'un état métallique s'établisse dans les plans du shuffle set pour environ la moitié du cisaillement total. Puis, on observe le processus inverse qui permet au cristal de retrouver sa structure cubique diamant. Nous avons également montré que le glide set joue un rôle tampon important sur la contrainte de cisaillement du silicium massif et qu'il se déforme de manière linéaire et élastique par rapport à la contrainte locale avec un fort module de cisaillement. Finalement à 0 K, le silicium peut être représenté par un empilement de plans appartenant au glide set dont le comportement est de nature 'élastique' et de plans appartenant au shuffle set dont le comportement est de nature 'plastique'.

Ici, le principal objectif était de déterminer le meilleur potentiel interatomique capable de représenter les grandes déformations du silicium. Les calculs de cisaillements homogènes réalisés avec les trois potentiels empiriques, SW, Tersoff et EDIP, ont permis des comparaisons avec les méthodes *ab initio*. Nous avons observé que SW et EDIP fournissaient des descriptions fidèles des événements de glissement, alors que le potentiel de Tersoff modélise les liaisons atomiques de manière beaucoup trop rigide pour autoriser le glissement. De plus, l'analyse des déformations et des contraintes a montré que les limites élastiques théoriques sont mieux reproduites avec le potentiel SW. Finalement, comme dans le cas des déformations uniaxiales suivant $[110]$, le potentiel SW semble le mieux adapté pour modéliser le silicium sous fortes déformations.

3.5 Surface d'énergie de défauts d'empilement généralisés et forces de rappel

Après avoir étudié le cisaillement homogène des plans denses du silicium, nous allons nous intéresser aux calculs des défauts d'empilement généralisés dans les plans du shuffle et du glide set avec les différents potentiels. D'une part, nous allons rappeler certaines propriétés de glissement propre à chaque plan, liées aux mécanismes de mobilité, dissociation et nucléation des dislocations [50, 55, 61, 114], ou encore aux mécanismes de fracture et de clivage du silicium [4, 15, 115]. D'autre part, nous allons comparer la capacité des différents potentiels à simuler ces propriétés.

3.5.1 Méthodologie

- **Définition - Principe du calcul**

L'énergie des défauts d'empilement généralisés non relaxés est simplement obtenue par le déplacement rigide d'une partie du cristal par rapport à l'autre, le long d'un plan de coupure situé au centre du cristal. Ici, nous allons étudier les plans denses de type $\{111\}$ (Fig. 3.10). Les variations d'énergie par unité de surface, en fonction du déplacement relatif \mathbf{f} , entre les deux plans atomiques immédiatement adjacents au plan de coupure, décrivent une surface appelée γ -surface. Pour calculer les γ -surfaces avec relaxation des positions atomiques et du volume, les atomes appartenant aux deux plans immédiatement adjacents au plan de coupure, sont astreints à se déplacer uniquement le long de la direction $\langle 111 \rangle$, normale au plan de coupure, afin que le déplacement \mathbf{f} soit conservé. Par contre, les autres atomes peuvent bouger dans toutes les directions. En conséquence, le déplacement entre les centres des deux parties du cristal peut être différent du déplacement effectif \mathbf{f} . Notons qu'il n'y a pas d'effet mémoire entre deux déplacements consécutifs. Les déplacements sont systématiquement appliqués sur un cristal initialement parfait pour éviter de propager les reconstructions éventuelles au niveau du plan de coupure. Nous avons calculé les γ -surfaces pour des déplacements compris à l'intérieur d'une cellule de largeur $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ et de longueur $\frac{1}{2}\langle 112 \rangle$, de même périodicité que les plans $\{111\}$ (Fig. 1.2). Nous avons quadrillé la cellule par un réseau de 100 points par 100, et l'énergie de la γ -surface a été calculée en chaque point de ce maillage.

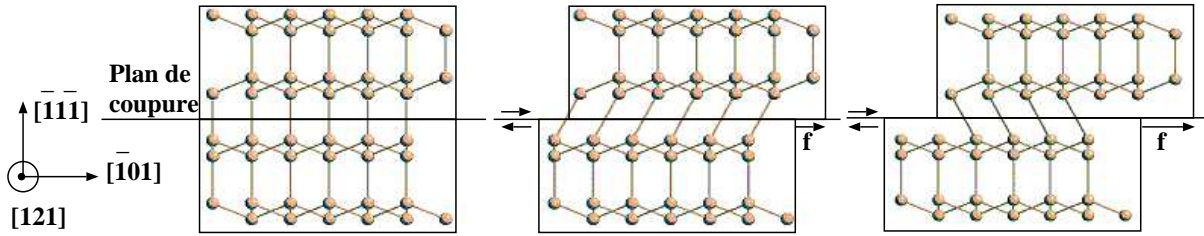


FIG. 3.10 – Principe du calcul de l'énergie de défauts d'empilement généralisés le long d'un plan de coupure.

Nous nous sommes intéressés plus précisément à la direction $\langle 110 \rangle$ dans le shuffle set, et les directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 112 \rangle$ dans le glide set, correspondant aux directions des vecteurs de Burgers des dislocations parfaites et des partielles de Shockley. A partir des coupes des γ -surfaces le long de ces directions, on obtient des courbes d'énergie de défauts d'empilement généralisés en fonction du déplacement le long des vecteurs de Burgers des dislocations. L'opposé de la dérivée de ces courbes par rapport au déplacement permet de déterminer la force de rappel τ par unité de surface, qui tend à ramener les plans de glissement vers un empilement stable ($\mathbf{F} = -\nabla E$). Cette force par unité de surface correspond à la contrainte de cisaillement créée par le matériau. Pour maintenir la faute d'empilement, il faut donc appliquer sur le système une contrainte de cisaillement $-\tau$ opposée à celle créée par le matériau.

• Techniques de calcul

Les γ -surfaces ont été déterminées pour les trois potentiels empiriques décrits précédemment et nous les avons comparées avec celles calculées *ab initio* par Juan et Kaxiras [26, 27]. Notons que plusieurs courbes d'énergie de défauts d'empilement généralisés le long des directions de glissement, ainsi que certaines énergies de défauts d'empilement instables ont déjà été calculées [45, 116, 117]. Nous avons utilisé un système de simulation orienté suivant les directions $[121]$, $[\bar{1}01]$ et $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ (même repère que précédemment pour les cisaillements homogènes) (Fig. 3.11), sur lequel nous avons appliqué des conditions aux limites périodiques suivant $[121]$ et $[\bar{1}01]$. Le long de la direction $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, nous avons utilisé un nombre de plans suffisamment grand (30) pour minimiser les interactions entre les surfaces libres et le plan de coupure, de sorte que le volume du cristal puisse évoluer librement. Le système de simulation compte 6 plans atomiques suivant $[\bar{1}01]$ et 8 suivant

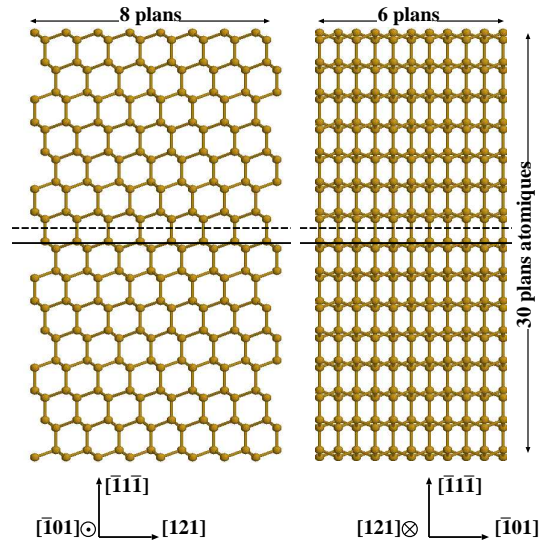


FIG. 3.11 – Cellule de simulation pour le calcul des γ -surfaces le long d'un plan de shuffle set (traits pointillés) et du glide set (traits pleins).

[121], soit 1440 atomes au total. Les positions atomiques ont été relaxées jusqu'à ce que les forces sur chaque atome soient inférieures à 10^{-4} eV \AA^{-1} . Notons qu'à chaque nouveau déplacement, il faut contrôler l'espace entre les 2 plans atomiques de chaque côté du plan de coupure, et s'assurer que la distance entre les atomes premiers voisins est inférieure au rayon de coupure des potentiels, en particulier dans le shuffle set. Si elle ne l'est pas, il faut diminuer légèrement la distance entre les deux plans atomiques de chaque côté du plan de coupure.

3.5.2 Comparaison des γ -surfaces

Les énergies de défauts d'empilement généralisés calculées en DFT-LDA décrivent des surfaces continues et sans points anguleux (Fig. 3.12). On peut remarquer que la γ -surface du shuffle set est beaucoup plus douce que celle du glide set avec des maxima d'énergie plus faibles. D'un point de vue qualitatif, les γ -surfaces les plus proches de l'*ab initio* sont celles calculées avec le potentiel SW, où les surfaces sont également très douces, sans discontinuités ni point anguleux. Les translations qui permettent de retrouver la structure cubique diamant sont de type $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$, par exemple du coin inférieur vers le centre de la γ -surface. Les résultats *ab initio* montrent que dans le shuffle set, le chemin de plus faible énergie est la ligne droite, i.e. $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$, alors que dans le glide set, une décomposition en

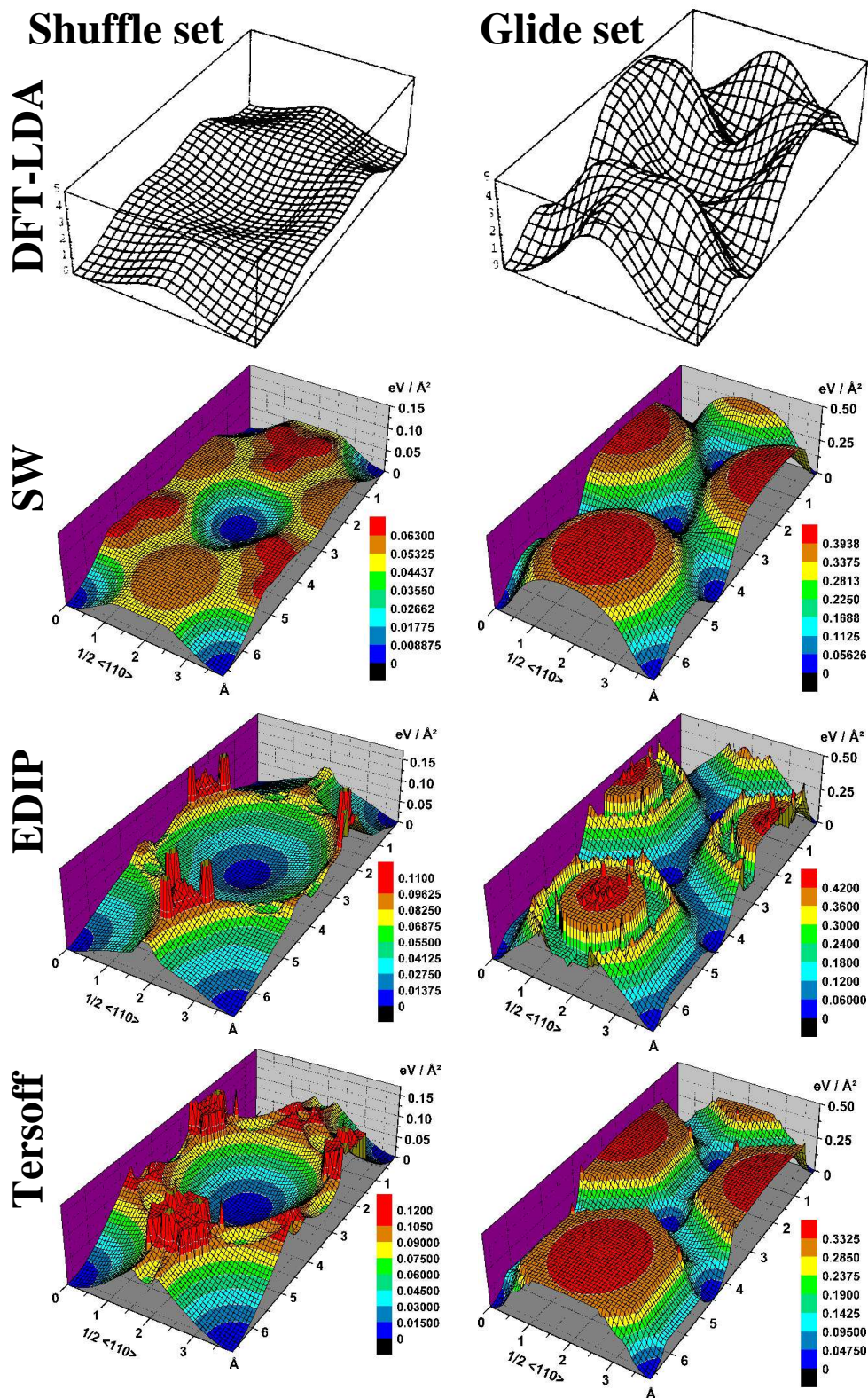


FIG. 3.12 — γ -surfaces calculées dans le shuffle set (gauche) et dans le glide set (droite), par des méthode Premiers Principes (figures extraites des travaux de Juan et Kaxiras) [26] et par des méthodes semi-empiriques.

deux translations de type $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$ (partielles de Shockley) est préférable. Quel que soit le potentiel utilisé, nous retrouvons les mêmes translations de basses énergies aussi bien dans le shuffle set que dans le glide set.

Sur certaines surfaces, nous pouvons observer quelques pics aigus et très localisés, notamment avec EDIP. Dans le glide set, ces artefacts, disposés de manière plus ou moins aléatoire, correspondent à des reconstructions métastables au niveau du plan de coupure. Dans le shuffle set, ces pics ont la symétrie de la surface. Ils sont donc probablement liés à la perte de certains atomes lors du calcul de l'énergie, lorsque les distances interatomiques deviennent supérieures au rayon de coupure des potentiels. Toutefois, ils sont situés le long des directions les moins favorables pour le glissement, et sont donc sans incidence sur la suite de notre discussion. Il ne nous est donc pas apparu nécessaire de les analyser en détail.

Intéressons nous plus particulièrement aux directions de glissement dans les différents plans. Sur les figures 3.13 et 3.14 nous avons représenté les variations de la γ -surface du shuffle set le long de la direction $\langle 110 \rangle$ et du glide set le long des directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 112 \rangle$ (dissociation des dislocations parfaites en partielles de Shockley). Nous avons exprimé les déplacements le long de ces directions en fonction des vecteurs de Burgers des dislocations parfaites et partielles. Habituellement, on considère les maxima de ces courbes, appelés énergies de défauts d'empilement instables γ_{us} , comme un critère important pour le glissement (Tab. 3.4). Dans tous les cas, les plus basses valeurs sont obtenues dans la direction $\langle 110 \rangle$ du shuffle set, comme escompté. En effet le glissement le long des plans du shuffle set nécessite de couper trois fois moins de liaisons que dans les plans du glide set, ce qui explique un glissement plus facile. Les γ_{us} les plus proches de l'*ab initio* sont données par le potentiel de Tersoff et EDIP, alors que le potentiel SW tend à les sous estimer dans le shuffle set et à les surestimer dans le glide set.

Comparons plus précisément les variations des γ -surfaces le long des principales directions de glissement. Celles calculées en DFT-LDA [26] décrivent des courbes douces d'allure sinusoïdale (Fig. 3.13). La comparaison avec les courbes obtenues à partir des potentiels empiriques montre que le potentiel SW donne le meilleur accord qualitatif, comme pour les γ -surfaces, alors que Tersoff et EDIP présentent des variations d'énergie relativement grandes et abruptes dès que les déplacements dépassent $0.4 b$ (Fig. 3.14). En particulier, on peut remarquer que les distorsions des courbes et les points anguleux

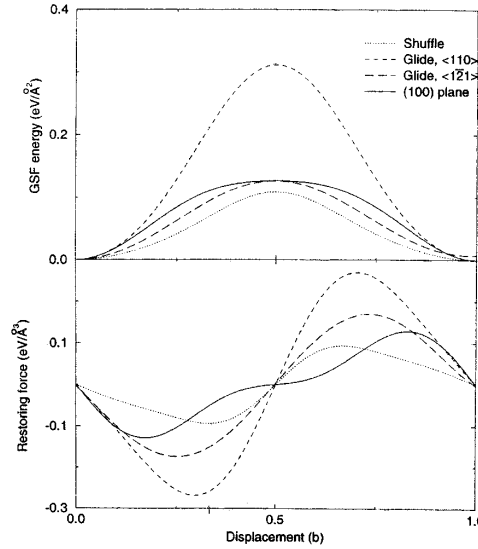


FIG. 3.13 – Énergies de défauts d'empilement généralisés (relaxés) et forces de rappel (τ) correspondantes, dans les plans du shuffle set et du glide set calculées en DFT-LDA. Figures extraites de l'article de Juan et Kaxiras [26]

TAB. 3.4 – Énergies de défauts d'empilement instables γ_{us} en J m^{-2} , le long des principaux vecteurs de Burgers (\mathbf{b}) dans les plans du shuffle et du glide set. (R) correspond aux énergies obtenues avec relaxation des positions atomiques et du volume et (SR) aux énergies sans relaxation.

	SW		Tersoff		EDIP		DFT-LDA [26]	
	SR	R	SR	R	SR	R	SR	R
$\langle 110 \rangle$ shuffle	1.38	0.83	2.57	1.50	2.16	1.32	1.84	1.67
$\langle 112 \rangle$ glide	4.78	3.08	3.33	1.96	3.24	1.71	2.51	1.91
$\langle 110 \rangle$ glide	26.09	6.21	31.19	5.27	13.43	6.14	24.71	$\simeq 5.55$

sont majoritairement observés dans le glide set pour EDIP, et dans le shuffle set pour le potentiel de Tersoff. Si nous nous focalisons sur la direction $\langle 110 \rangle$ du shuffle set, où le glissement semble privilégié, il apparaît que le potentiel de Tersoff donne les plus mauvais résultats, avec un minimum local relativement profond en $0.5 b$, alors que SW et EDIP montrent des maxima en $0.5 b$ comme en *ab initio*.

Finalement l'étude des γ -surfaces indique que la supériorité d'un potentiel dépend de la propriété comparée. Cependant, parmi les trois potentiels utilisés, le plus doux est encore SW, comme pour le calcul des cisaillements homogènes.

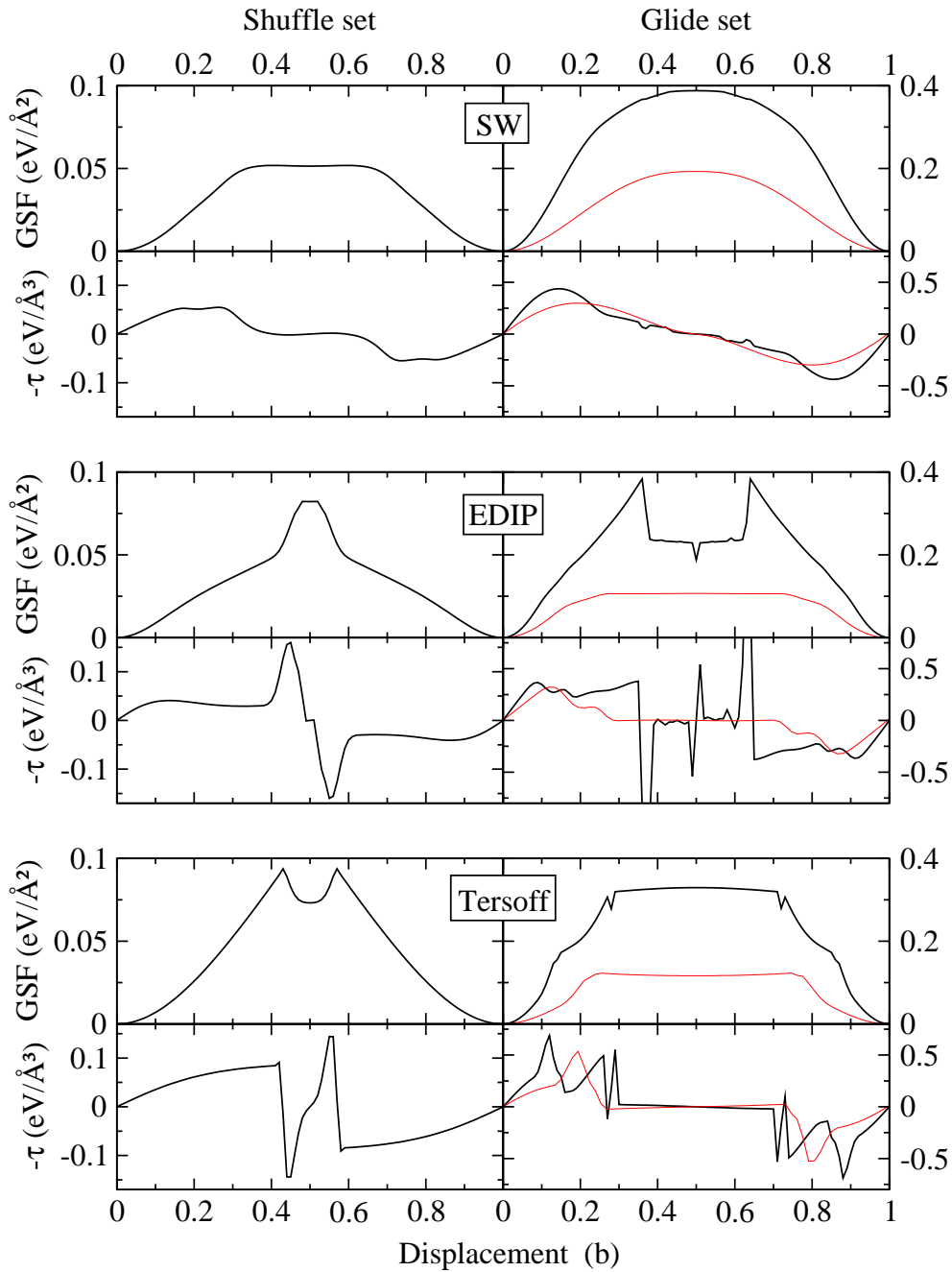


FIG. 3.14 – Énergies de défauts d'empilement généralisés (relaxés) et forces de rappel (τ) correspondantes dans les plans du shuffle set (à gauche) et du glide set (à droite) pour les trois potentiels interatomiques. Les courbes en gras correspondent aux directions $\langle 110 \rangle$ et celles en trait fin aux directions $\langle 112 \rangle$.

TAB. 3.5 – Maxima des forces de rappel (τ_{max}) le long des principales directions de glissement.

	SW	Tersoff	EDIP	DFT-LDA [26]
$\langle 110 \rangle$ shuffle	0.055	0.144	0.160	0.093
$\langle 112 \rangle$ glide	0.299	0.535	0.322	0.174
$\langle 110 \rangle$ glide	0.437	0.688	1.908	0.268

3.5.3 Comparaison des forces de rappel

Davantage de renseignements peuvent être tirés du calcul des forces de rappel le long des trois directions de glissement (Fig. 3.13 et 3.14). Nous avons rassemblé les maxima de ces forces, τ_{max} , dans le tableau 3.5. Comme pour les γ_{us} , les plus faibles valeurs sont obtenues dans le shuffle set et les plus grandes dans le glide set le long de la direction $\langle 110 \rangle$, ce qui privilégie encore une fois le glissement dans les plans du shuffle set. D'un point de vue quantitatif, les meilleures valeurs de τ_{max} sont données par le potentiel SW, alors que Tersoff et EDIP montrent de plus grandes valeurs provenant des singularités des courbes. Une autre indication est donnée par la position de ces maxima. La meilleure description, par rapport aux méthodes *ab initio*, est obtenue par le potentiel SW (Fig. 3.14), avec des maxima situés aux environs de $0.3 b$, alors que les deux autres potentiels, EDIP et Tersoff donnent des maxima situés à plus de $0.4 b$.

Si nous nous intéressons plus à l'aspect des courbes, nous pouvons remarquer que les variations des forces de rappel dans les plans du shuffle set (Fig. 3.14) sont similaires aux variations des contraintes obtenues lors du cisaillement homogène des plans denses (Fig. 3.8). Les variations de contrainte du silicium massif sont donc déterminées par les plans qui se déforment de manière 'plastique', en l'occurrence les plans du shuffle set. Rappelons que les plans du glide set ont juste un rôle tampon qui permet d'atténuer la valeur de la contrainte. D'autre part, la comparaison des forces de rappel calculées à partir des différents potentiels et en *ab initio* montre que le potentiel qui modélise le mieux les variations des forces est SW, avec des courbes relativement douces dans toutes les directions de glissement. Avec EDIP, les variations sont plutôt discontinues, en particulier le long des directions $\langle 110 \rangle$ dans le shuffle set et le glide set. De plus dans le shuffle set, la force de rappel atteint un premier maximum aux environs de $0.15 b$, puis un second maximum τ_{max} bien supérieur au premier entre 0.4 et $0.5 b$. Ce comportement diffère des résultats *ab initio* sur deux points. D'une part, la courbe montre de fortes variations inexistantes en

ab initio, d'autre part, elle n'est pas strictement croissante jusqu'à τ_{max} . Par conséquent, on peut s'attendre à ce que la structure subisse des cisaillements brutaux dans les plans du shuffle set lorsque la contrainte appliquée dépassera le premier maximum. Le dernier potentiel, Tersoff, montre encore les plus mauvais résultats avec de fortes discontinuités entre $0.4 b$ et $0.6 b$ dans le shuffle set, c'est à dire pour les fortes déformations, mais également dans le glide set pour de plus petits déplacements. Finalement le potentiel le mieux adapté pour reproduire les forces de rappel, notamment sous fortes déformations, est SW.

3.5.4 Conclusion

Les calculs *ab initio* des énergies de défauts d'empilement instables ainsi que des maxima des forces de rappel dans les différents plans de glissement [26] privilégient les évènements de glissement dans les plans du shuffle set. Nos résultats, obtenus lors des cisaillements homogènes, sont en accord avec ces conclusions. Les calculs réalisés avec les potentiels semi-empiriques montrent également les mêmes résultats. Cependant, en fonction de la grandeur physique comparée, nous avons vu que la supériorité d'un potentiel par rapport à un autre pouvait changer. Par exemple, EDIP et Tersoff sont les meilleurs pour modéliser les défauts d'empilement instables, alors que SW est le plus apte à décrire les forces de rappel et notamment leur maximum. D'un point de vue plus qualitatif, c'est le potentiel SW qui permet de représenter les variations des énergies et des forces de la manière la plus satisfaisante par rapport aux résultats *ab initio*. La douceur des différentes courbes semble provenir d'une bonne gestion du nombre de voisins de chaque atome entrant dans le calcul de l'énergie totale.

3.6 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés du silicium massif à partir de méthodes Premiers Principes et de potentiels semi-empiriques dans le but de déterminer le potentiel le mieux adapté pour la suite de notre étude sur la nucléation des dislocations à partir des marches de surface du silicium. La seule comparaison des coefficients élastiques de la structure cubique diamant n'étant pas suffisante (les potentiels sont généralement ajustés pour représenter ces paramètres), nous avons testé les potentiels dans des

conditions extrêmes de déformation. Tout d'abord nous avons cherché la limite élastique théorique dans la direction [011]. Les méthodes *ab initio* ont donné une valeur relativement large d'environ 42 GPa (25 % d'allongement) attestant de la dureté du silicium. Parmi les trois potentiels testés, SW, Tersoff et EDIP, la meilleur limite élastique théorique est obtenue avec le potentiel SW.

A de telles déformations, les plans $\{111\}$ inclinés par rapport à l'axe de contrainte sont fortement cisailés pour accommoder la déformation. Nous avons alors étudié les cisaillements homogènes de ces plans denses dans la direction de glissement $\langle 110 \rangle$. Les résultats ont montré que quasiment l'ensemble de la déformation appliquée se concentre dans les plans du shuffle set, alors que les plans du glide set subissent une faible déformation élastique, qui varie linéairement par rapport à la contrainte présente dans le matériau. L'analyse de la densité électronique, nous a montré que les fortes déformations des plans du shuffle set provoquent la disparition temporaire du caractère covalent des liaisons atomiques de ce plan au profit d'un état métallique. Les mêmes calculs réalisés avec les potentiels empiriques ont quant à eux montré que les seuls potentiels capables de reproduire ces événements de glissement sont EDIP et SW. Cependant l'analyse des déformations et des contraintes montre que les limites élastiques théoriques sont mieux déterminées par le potentiel SW.

Pour déterminer les critères de glissement propre à chaque plan, nous avons calculé les γ -surfaces dans le shuffle set et le glide set. La comparaison des énergies de défauts d'empilement instables γ_{us} et des maxima des forces de rappel τ_{max} le long des directions de glissement montre que tous les potentiels privilégient les plans du shuffle set pour le glissement. Cependant, les valeurs des γ_{us} les plus proches du résultat *ab initio* sont obtenues avec EDIP et Tersoff, alors que les τ_{max} sont mieux reproduits par SW. Une autre particularité propre au potentiel SW concerne la forme générale des différentes courbes. En effet, dans tous les cas, nous avons observé des courbes sans discontinuités, sans points anguleux et dont les variations sont généralement similaires à celles observées en *ab initio*.

Une explication possible des différences entre ces potentiels, comme par exemple les discontinuités, ou encore les minima locaux sur les courbes d'énergie et de contraintes, peut venir du rayon de coupure de chaque potentiel. En fait, lorsque la structure atomique est fortement déformée, le nombre d'atomes pris en compte dans le calcul de l'énergie peut brutalement changer, introduisant ainsi des variations aigues de l'énergie. Le comporte-

ment très doux du potentiel SW pourrait alors être expliqué par son rayon de coupure relativement large de 3.77 Å. Les énergies sont dès lors calculées sur des zones plus représentatives de la structure atomique globale. Une autre explication possible peut venir de la simplicité de sa forme fonctionnelle et du petit nombre de paramètres utilisés pour l'ajustement du potentiel. En effet, Tersoff et EDIP ont des formes fonctionnelles beaucoup plus compliquées impliquant davantage de paramètres. En conséquence, la complexité de ces potentiels peut conduire à des comportements non physiques indésirables, lorsque la structure atomique est loin de son état d'équilibre.

Pour conclure, nous avons montré que la supériorité d'un potentiel dépend complètement de la situation dans laquelle il est utilisé. Toutefois, les propriétés du silicium massif sous contrainte, comme par exemple les limites élastiques théoriques de traction ou de cisaillement, les forces de rappel ainsi que l'évolution des diverses contraintes, sont systématiquement mieux modélisés par le potentiel SW. Dans la suite de notre étude, nous allons étudier le rôle des marches de surface sur un système de silicium soumis à une contrainte uniaxiale. Plus particulièrement, nous allons nous intéresser aux déformations plastiques engendrées par la marche lorsque localement la limite élastique théorique est atteinte. Nous avons donc choisi un potentiel capable de représenter le plus exactement possible cette propriété, c'est à dire le potentiel SW. Dans le chapitre suivant, les études seront faites systématiquement avec ce potentiel, avec toutefois des calculs avec les deux autres potentiels pour certaines configurations clés.

Chapitre 4

Nucléation des dislocations à partir des marches de surface sur du silicium contraint

4.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser au rôle des marches de surface dans les processus de déformation plastique du silicium. En particulier, nous allons chercher à savoir si une marche sur un système contraint peut donner naissance à une dislocation. Pour réaliser cette étude, nous devons d'une part, utiliser de grands systèmes pour modéliser une marche isolée et d'autre part, effectuer un grand nombre de simulations pour faire varier l'ensemble des paramètres pouvant jouer sur la plasticité, comme par exemple la température, le type de marche ou encore l'orientation de la contrainte appliquée. Comme les moyens informatiques actuels ne permettent pas de réaliser ces simulations avec des méthodes *ab initio* sans que les temps de calcul soient prohibitifs, nous avons choisi une approche semi-empirique classique.

Pour que les événements plastiques apparaissent à partir des défauts de surface, il faut que localement la limite élastique théorique du matériau soit atteinte. Dans le chapitre précédent, nous avons comparé trois potentiels semi-empiriques aux techniques DFT-LDA, dans des situations proches de celles que l'on pourrait rencontrer lors de la nucléation des dislocations. En nous basant sur des critères tels que les limites élastiques théoriques

de traction et de cisaillement, nous avons montré que le potentiel de Stillinger-Weber (SW) est le mieux adapté pour ce genre de calcul. Dans ce chapitre, les calculs seront donc systématiquement réalisés avec le potentiel SW et, seulement dans les cas les plus importants, avec le potentiel Tersoff et EDIP.

Tout d’abord, nous allons présenter le système de simulation, les contraintes appliquées, ainsi que les techniques de calcul employées. Une étude préliminaire est ensuite réalisée pour déterminer l’effet des différentes marches sur la limite élastique des systèmes. Après une description des résultats obtenus dans les différentes configurations de simulation, nous discuterons du rôle de la marche, de la température et de l’orientation de la contrainte sur la nucléation des dislocations. Puis, nous nous intéresserons aux plans de glissement des dislocations (glide set ou shuffle set), et au type de dislocations nucléées. Enfin, à partir d’une analyse du champ de déformation du cristal au voisinage de la marche, nous comparerons le comportement des semi-conducteurs cubique diamant aux métaux CFC.

4.2 Méthodologie

4.2.1 Géométrie du système

Pour modéliser la nucléation des dislocations à partir des marches de surfaces, nous avons choisi des surfaces de type $\{100\}$, couramment utilisées pour la croissance de couches et qui sont facilement obtenues par clivage. Nous avons considéré cette surface sous sa forme reconstruite $p(2\times 1)$ symétrique [28, 29] (Fig. 1.7). Dans ces conditions, les plans de glissement $\{111\}$ du silicium coupent la surface $\{100\}$ suivant les directions denses de type $\langle 110 \rangle$. Pour qu’une marche puisse nucléer une dislocation dans les plans $\{111\}$, elle doit être alignée suivant les directions $\langle 110 \rangle$. Parmi les marches décrites dans le premier chapitre, nous avons surtout retenu, pour l’ensemble de nos calculs, les marches doubles correspondant à l’émergence d’une dislocation parfaite en surface, i.e. les marches D_B reconstruite et D_B non reconstruite. Néanmoins, nous avons également testé la marche simple S_A et la marche de clivage composée de 5 marches D_B non reconstruites (Fig. 1.10).

Pour modéliser un système semi-infini, la surface inférieure a été gelée sur une épaisseur supérieure aux rayons de coupure des potentiels (4 plans atomiques). Nous avons appliqué

des conditions aux limites périodiques le long de la ligne de marche $[0\bar{1}1]$ et le long de la normale à la ligne de marche $[011]$ (Fig. 4.1). Pour respecter les conditions périodiques, nous avons introduit une deuxième marche en opposition sur la surface. Afin de déterminer les dimensions du cristal pour lesquelles les interactions entre les marches d'une part, et entre la surface libre et la surface gelée d'autre part, sont négligeables, nous avons réalisé plusieurs calculs sur des systèmes de différentes tailles, notamment suivant $[100]$ et $[011]$. Nous avons fait varier les dimensions dans ces deux directions de 16 à 160 plans atomiques. Les principaux effets observés sont quantitatifs. Pour les petites boîtes, la marge gelée est trop près de la surface ce qui conduit à des limites élastiques plus grandes. Par exemple en compression désorientée de 22.5° , la limite élastique est de -13.7% pour la plus petite boîte alors qu'elle atteint -10% pour les plus grandes. De plus, nous avons choisi la dimension suivant $[011]$ de telle sorte que les plans de glissement passant par les marches ne se coupent pas. Le long de la ligne de marche $[0\bar{1}1]$, la dimension doit être au moins deux fois supérieure au rayon de coupure des potentiels, afin que les atomes ne voient pas leurs propres images créées par les conditions périodiques. Finalement, un système typique compte 4 plans atomiques suivant la ligne de marche, $[0\bar{1}1]$, 120 suivant la normale à la surface, $[100]$, et 160 suivant $[011]$, c'est à dire environ 80000 atomes. Nous rappelons que la périodicité de 4 plans atomiques le long de la ligne de marche restreint le problème à 2 dimensions, dans la mesure où une telle longueur empêche la formation et l'expansion des défauts 3D, comme les demi-boucles de dislocations. Les dislocations nucléées seront donc nécessairement rectilignes et parallèles à la ligne de marche $[0\bar{1}1]$.

4.2.2 Application d'une contrainte uniaxiale

Les contraintes présentes dans les systèmes en épitaxie sont généralement biaxiales et contenues dans les plans parallèles à l'interface. Le calcul des forces exercées par ces contraintes sur une dislocation orientée suivant la ligne de marche, montre que la composante de la contrainte parallèle à la ligne de dislocation n'agit pas sur le glissement. Nous pouvons donc modéliser la contrainte biaxiale présente dans les systèmes en épitaxie, par une simple contrainte uniaxiale perpendiculaire à la ligne de marche et contenue dans la surface. Pour l'appliquer, nous avons calculé les déformations élastiques (ε_{ij}) correspondantes, grâce à la théorie de l'élasticité linéaire anisotrope [34]. Les coefficients élastiques du silicium (C_{ijkl}) ont été calculés pour chaque potentiel utilisé (Tab. 3.1), afin de déter-

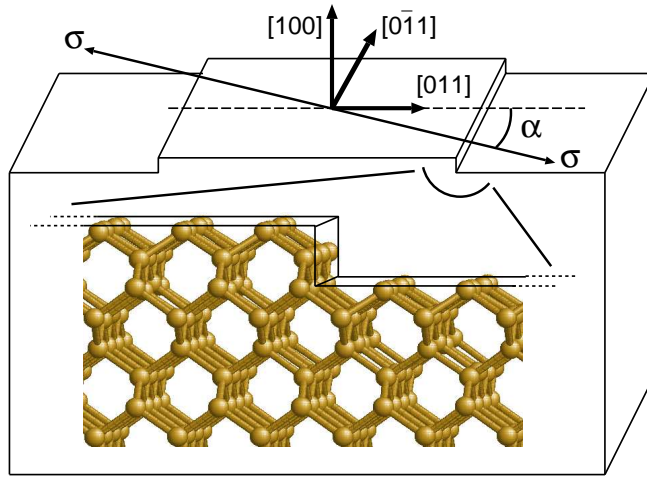


FIG. 4.1 – Cellule de simulation périodique suivant $[011]$ et $[0\bar{1}1]$ avec deux marches D_B non reconstruites sur la surface. σ est la contrainte uniaxiale appliquée et α l'angle entre la direction $[011]$ (normale à la ligne de marche) et la direction de la contrainte. Pour montrer la structure atomique, nous avons fait un agrandissement de la marche (au centre).

miner le tenseur d'ordre 4 des compliances $\{S\} = \{C\}^{-1}$ (Annexe C), et par la suite, les déformations

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl}.$$

La contrainte uniaxiale appliquée est parallèle à la surface, mais peut être désorientée par rapport à la normale aux lignes de marche d'un angle α (Fig. 4.1). Ceci nous permet d'agir directement sur la contrainte de cisson résolue (τ) dans les plans de glissement, afin d'étudier des contraintes autres que les biaxiales. Cette contrainte résolue correspond à la projection de la contrainte uniaxiale appliquée $\sigma = \sigma \mathbf{u}$ sur les plans denses et permet de déterminer la force de glissement \mathbf{f} exercée sur une dislocation de vecteur de Burgers \mathbf{b} contenue dans ce plan, soit $\mathbf{f} = \tau \cdot \mathbf{b}$. Ainsi, pour favoriser un système de glissement, il est possible de choisir l'orientation de contrainte donnant un τ maximum le long du vecteur de Burgers. τ est obtenu au moyen du facteur de Schmid s ($\tau = \pm s|\sigma|$, voir chapitre 1)

Sur la figure 4.2, nous avons calculé les facteurs de Schmid suivant les principales directions de glissement en fonction de l'orientation α de la contrainte appliquée. Les orientations de contraintes les plus efficaces sur chaque dislocation (les parfaites : 60° et vis, et les partielles : 30° et 90°) ont été regroupées sur la figure 4.3-b. La contrainte résolue maximale sur la parfaite 60° (vis) est obtenue pour un angle $\alpha = 22.5^\circ$ (45°) en compression comme en traction. La partielle 90° est favorisée par une contrainte non désorientée ($\alpha=0^\circ$),

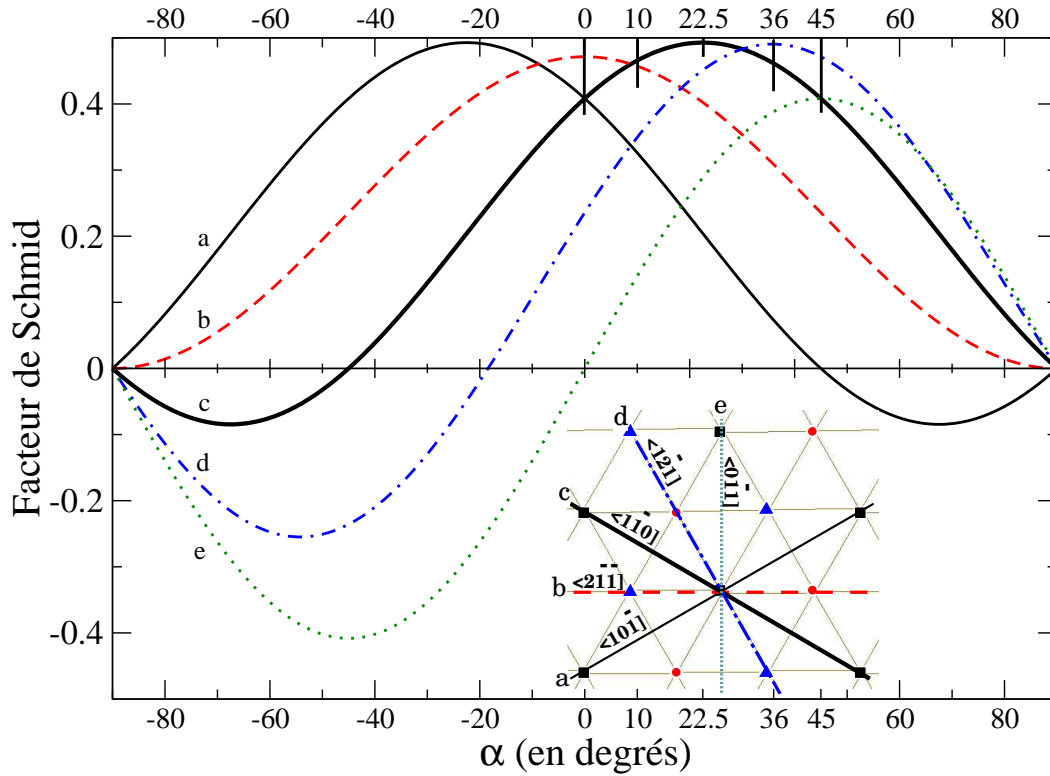


FIG. 4.2 – Facteur de Schmid en fonction de l'orientation α de la contrainte appliquée pour cinq directions de glissement : deux suivant les vecteurs de Burgers des dislocations 60° , $[10\bar{1}]$ (a) et $[\bar{1}10]$ (c), deux suivant les vecteurs de Burgers des partielles, la 90° $[2\bar{1}\bar{1}]$ (b) et la 30° $[\bar{1}\bar{2}1]$ (d), et la dernière suivant le vecteur de Burgers de la vis parallèle à la ligne de marche $[0\bar{1}1]$ (e).

en traction uniquement, de sorte que la contrainte résolue dans les plans de glissement soit dans le sens de maillage. Une compression donnerait une contrainte résolue dans le sens d'anti-maillage. Finalement, la partielle 30° est favorisée par une contrainte désorientée de 36° en compression uniquement pour les mêmes raisons que précédemment.

4.2.3 Technique de simulation

Pour déformer le système, nous avons appliqué successivement des incréments de contrainte de 1.5 GPa, équivalent, selon l'orientation α , à des déformations de 1 à 1.4 % suivant l'axe de la contrainte. Entre chaque incrément de contrainte, nous avons utilisé deux techniques pour relaxer les positions atomiques : une technique de relaxation statique utilisant un algorithme de gradients conjugués, jusqu'à ce que les forces sur chaque

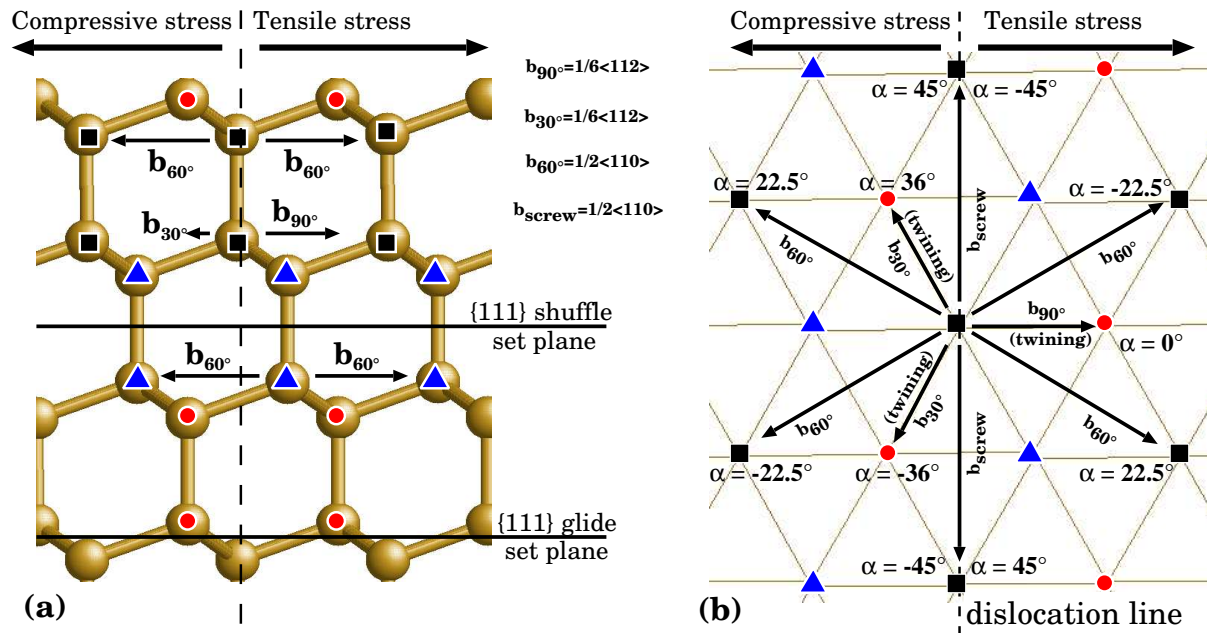


FIG. 4.3 – Structure diamant projetée le long de $[0\bar{1}1]$ (a) et le long de $[111]$ (b). Toutes les directions de glissement possibles suivant les vecteurs de Burgers des 60° , 90° , 30° et vis sont représentées. Pour chaque dislocation, l'orientation α de la contrainte donnant la contrainte de cisssion résolue maximale est indiquée (Voir également Fig. 4.2).

atome soient inférieures à $10^{-3} \text{ eV } \text{Å}^{-1}$ et une technique de dynamique moléculaire permettant d'observer l'effet de la température sur la nucléation des dislocations. Dans ce dernier cas, après une relaxation statique avec les gradients conjugués, la température du système est graduellement augmentée par pas de 300 K jusqu'à 1500 K, et sur des temps de simulation compris entre 5 et 50 ps.

4.3 Résultats obtenus avec le potentiel de Stillinger-Weber (SW)

Trois domaines de température ont été considérés ; le premier à 0 K, le second pour les basses températures ($\leq 900 \text{ K}$), et le dernier pour les hautes températures ($\geq 900 \text{ K}$). Dans chaque cas, nous nous sommes focalisés sur les principales orientations de contrainte pour lesquelles la probabilité de nucléer les quatre dislocations possibles (60° , 90° , 30° et vis) est maximum, ainsi que sur certaines orientations de contrainte pertinentes. Les résultats regroupés dans le tableau 4.3 concernent uniquement la marche D_B non reconstruite,

TAB. 4.1 – Évolution de la limite élastique pour différentes marches et températures en traction. Les contraintes sont obtenues à partir de l'élasticité linéaire.

Géométrie	Température (K)	Limite élastique (%)	Contrainte (GPa)
Massif	0	35.9	49.5
Surface sans marche	0	28.3	39.0
Marche S_A	0	24.7	34.0
Marche D_B reconstruite	0	24.1	33.2
Marche D_B non reconstruite	0	22.9	31.6
Marche de Clivage	0	17.0	23.4
Marche D_B reconstruite	300	14.3	19.7
Marche D_B reconstruite	1200	12.0	16.5

mais les autres marches ont également été testées. Comme les résultats obtenus sont qualitativement équivalents, du moins pour les marches suffisamment hautes ($\geq D_B$), nous ne les présenterons pas ici afin d'alléger la discussion. Dans une étude préliminaire, nous allons comparer les effets quantitatifs des différentes marches et de la température sur la limite élastique des systèmes, mais pour une seule orientation de contrainte.

4.3.1 Étude préliminaire : Évolution de la limite élastique en fonction du type de marches et de la température

Pour déterminer l'effet des différentes marches, ainsi que l'effet de la température sur la limite élastique du système, nous avons privilégié une contrainte non désorientée en traction comme en compression. Nous avons ainsi pu comparer les limites élastiques obtenues pour les marches S_A , D_B reconstruite, D_B non reconstruite et la marche de clivage, avec les limites élastiques du silicium massif et d'un système comportant une surface sans marche. En traction comme en compression, nous considérons que la limite élastique des systèmes est atteinte lorsque les premiers événements plastiques apparaissent, comme par exemple la rupture d'une liaison atomique ou encore des réarrangements atomiques. Les différents résultats sont regroupés dans les tableaux 4.1 et 4.2.

Les premiers calculs ont été réalisés sur un système comportant une surface sans marche et à 0 K. En traction, la limite élastique est atteinte à 28.3 % d'élongation (39 GPa). Des liaisons atomiques se brisent au bord de la zone gelée en fond de boîte, provoquant une ouverture dans le cristal, qui finit par fissurer complètement le système en direction de la surface. Cette fracture s'explique par la discontinuité non physique créée

TAB. 4.2 – Évolution de la limite élastique pour différentes marches et températures en compression. Les contraintes sont obtenues à partir de l'élasticité linéaire.

Géométrie	Température (K)	Limite élastique (%)	Contrainte (GPa)
Massif	-	-	-
Surface sans marche	0	-11.0	-15.2
Marche D_B reconstruite	0	-7.7	-10.6
Marche D_B non reconstruite	0	-7.6	-10.5
Marche de Clivage	0	-4.4	-6.1
Marche D_B non reconstruite	300	-4.3	-5.9
Marche D_B non reconstruite	1200	-2.8	-3.9

entre la marge gelée et le reste du cristal libre. En effet, les déformations appliquées sur le système sont déterminées à partir de la théorie de l'élasticité linéaire anisotrope. Or, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, lors du calcul de la limite élastique théorique du silicium massif suivant $[011]$, les déformations restent linéaires tant que la contrainte appliquée ne dépasse pas 10 GPa. Dans notre cas, les contraintes suivant $[011]$ sont bien supérieures. En conséquence, les déformations suivant la direction $[1\bar{1}0]$ et suivant la direction $[100]$, perpendiculaire à la surface, ne correspondent pas aux déformations réelles d'un système complètement libre. Avant la relaxation, des contraintes existent donc le long de ces deux directions. Comme le système est libre suivant $[100]$, il peut relaxer la contrainte le long de cette direction. Il en résulte un désaccord de réseau cristallin entre la marge gelée et le cristal libre dans la direction $[100]$ normale à la surface, qui initie les déformations plastiques et fait chuter la limite élastique par rapport au silicium massif. Notons que la contrainte suivant $[1\bar{1}0]$ ne peut pas être relaxée librement, à cause des conditions aux limites périodiques appliquées. Cependant, comme les contraintes parallèles aux lignes des dislocations n'exercent pas de force sur celles-ci, ce problème ne devrait pas jouer sur les conclusions de notre étude, notamment au niveau de la nucléation des dislocations. En compression, la limite est atteinte à -11 % (-15.2 GPa), où la structure cristalline se déforme en créant des protubérances sur la surface libre.

En traction, les systèmes avec marches commencent par se déformer élastiquement. Juste avant la limite élastique, on observe un affaissement des dimères de la terrasse inférieure à proximité de la marche (Fig. 4.4-a). Puis, certaines liaisons atomiques se rompent, initiant ainsi des déformations plastiques au niveau de la terrasse inférieure qui conduisent à la fracture du système suivant la direction $[100]$ normale à la surface. En compression,

après une déformation élastique du système, la marche s'enfoncé progressivement dans le volume, accompagnée d'événements de glissement le long des plans $\{111\}$, formant une micro-macle (Fig. 4.4-b). Il semble que ce défaut soit dû à un comportement atypique du potentiel SW, lorsque la contrainte de cisailon résolue dans les plans $\{111\}$ est dans le sens d'anti-maclage. L'analyse de ces défauts montre que les micro-macles sont réalisées par des glissements localisés dans deux plans consécutifs du shuffle set et par la rotation des trimères composant le plan du glide set intermédiaire [118]. Une analyse détaillée de cet artefact est donnée en annexe D.

Les déformations plastiques restent relativement semblables d'une marche à l'autre, cependant nous pouvons comparer l'effet de la géométrie des marches sur la limite élastique. D'une part, nous pouvons remarquer que globalement les limites élastiques diminuent lorsque la hauteur des marches augmente, en compression et en traction (Tab. 4.1 et 4.2). D'autre part, la limite élastique obtenue pour la marche D_B reconstruite est légèrement plus grande que celle pour la marche D_B non reconstruite. Il en résulte que plus le front de marche est abrupt, plus la limite élastique est faible. En fait, la marche reconstruite possède un atome supplémentaire qui relie la terrasse inférieure avec la terrasse supérieure, permettant de répartir la contrainte sur une zone de cristal plus large. Finalement, dans tous les cas, la limite élastique des systèmes avec marche est plus basse que celle des systèmes sans marche. Dans ces conditions, les problèmes de désaccord paramétrique entre la surface gelée et le cristal libre n'influenceront pas les résultats ultérieurs.

Pour déterminer de manière quantitative l'évolution de la limite élastique en fonction de la température, nous avons réalisé des calculs avec la même marche mais pour différentes températures. En traction nous avons considéré la marche D_B reconstruite et en compression la D_B non reconstruite. Dans les deux cas, on peut remarquer que la limite élastique chute fortement dès les faibles températures (Tab. 4.1 et 4.2). Par exemple en traction la limite passe de 24.1 % pour 0 K à 14.3 % pour 300 K. Puis, la limite élastique continue à diminuer mais beaucoup plus lentement, lorsque la température est de nouveau augmentée. Par exemple en traction elle passe de 14.3 % pour 300 K à 12.0 % pour 1200 K. Finalement, la limite élastique dépend de deux paramètres, la température et la géométrie des défauts de surface.

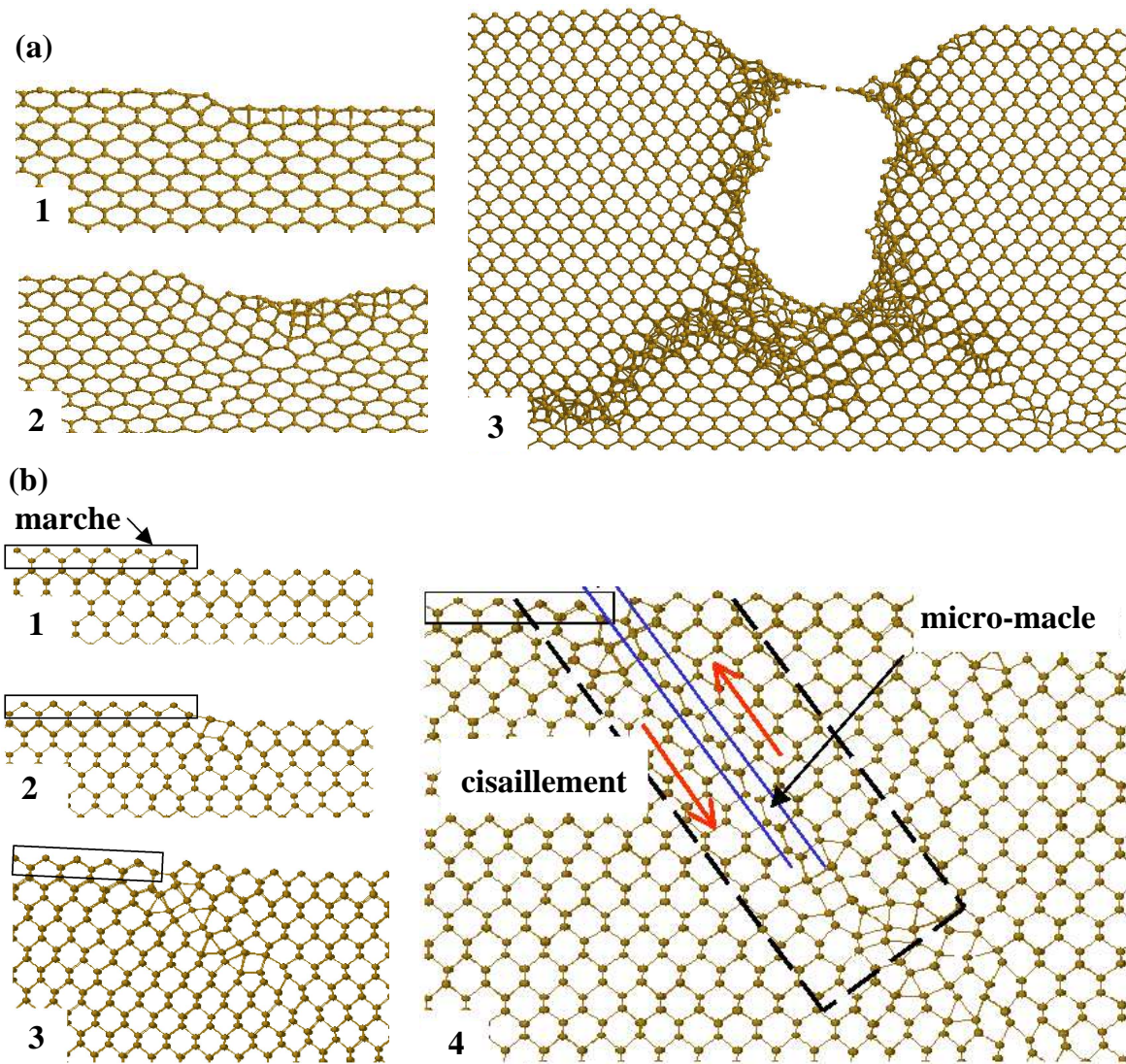


FIG. 4.4 – Évolution du cristal au cours d'un cycle de relaxation pour une contrainte non désorientée (potentiel SW). (a) Traction : fracture à partir de la marche pour une élongation de 24.1 %. (b) Compression : disparition de la marche et nucléation d'une micro-macle (voir Annexe D), pour une déformation de -7.8 %.

TAB. 4.3 – Revue des évènements plastiques obtenus avec le potentiel SW, pour diverses orientations de contrainte en traction (contrainte positive) et compression (contrainte négative), à 0 K et en température. Remarque : les déformations le long de la direction de contrainte sont calculées en utilisant la théorie de l'élasticité linéaire.

α	Limites élastiques à 0 K		Résultats	
	Contrainte (GPa)	Déformation (%)	T = 0 K	T \leq 900 K
0°	31.5	22.9	fracture	fracture
	-10.5	-7.6	micro-macle	micro-macle
10°	25.5	19.1	fracture	parfaite 60° puis fracture
	-10.5	-7.9	micro-macle	micro-macle
22.5°	22.5	18.7	parfaite 60°	parfaite 60°
	-12.0	-10.0	déformations plastiques le long des plans {111}	parfaite 60°
36°	21.0	19.2	micro-macles + parfois (60° + vis)	micro-macles + larges zones déformées
	-13.5	-12.4	parfaite 60°	parfaite 60°
45°	21.0	19.7	micro-macles	micro-macles
	-15.0	-14.0	parfaite 60°	parfaite 60°

4.3.2 Déformations plastiques à T = 0 K

A 0 K, les évènements plastiques apparaissent pour de grandes déformations en compression comme en traction, i.e. supérieure à 7 % (10.5 GPa) (Tab. 4.3), et débutent à partir de la surface au voisinage immédiat des marches. Rappelons que les déformations plastiques apparaissent toujours pour des contraintes inférieures à la limite élastique du système sans marche (cf partie précédente). Les marches facilitent donc les évènements plastiques, en abaissant la limite élastique du système et en confinant les perturbations sur des zones proches des marches.

Les premiers calculs ont été réalisés avec des orientations de contrainte favorisant la nucléation des dislocations parfaites. Pour la dislocation 60°, l'angle de contrainte le plus efficace est $\alpha = 22.5^\circ$, en traction comme en compression (Fig. 4.2 et 4.3-b). Les résultats en traction montrent une limite élastique relativement importante de 22.5 GPa (18.7 % d'élongation), au delà de laquelle la plasticité débute (Fig. 4.5-a). L'encart en haut de la figure montre clairement que la marche est deux fois plus grande après la déformation plastique qu'avant. De plus les déplacements dans le plan du shuffle set correspondent au glissement d'une dislocation parfaite 60°. Sur le second encart de la figure 4.5-a, on peut voir que la dislocation s'arrête sur le fond gelé de la boîte de simulation et qu'une

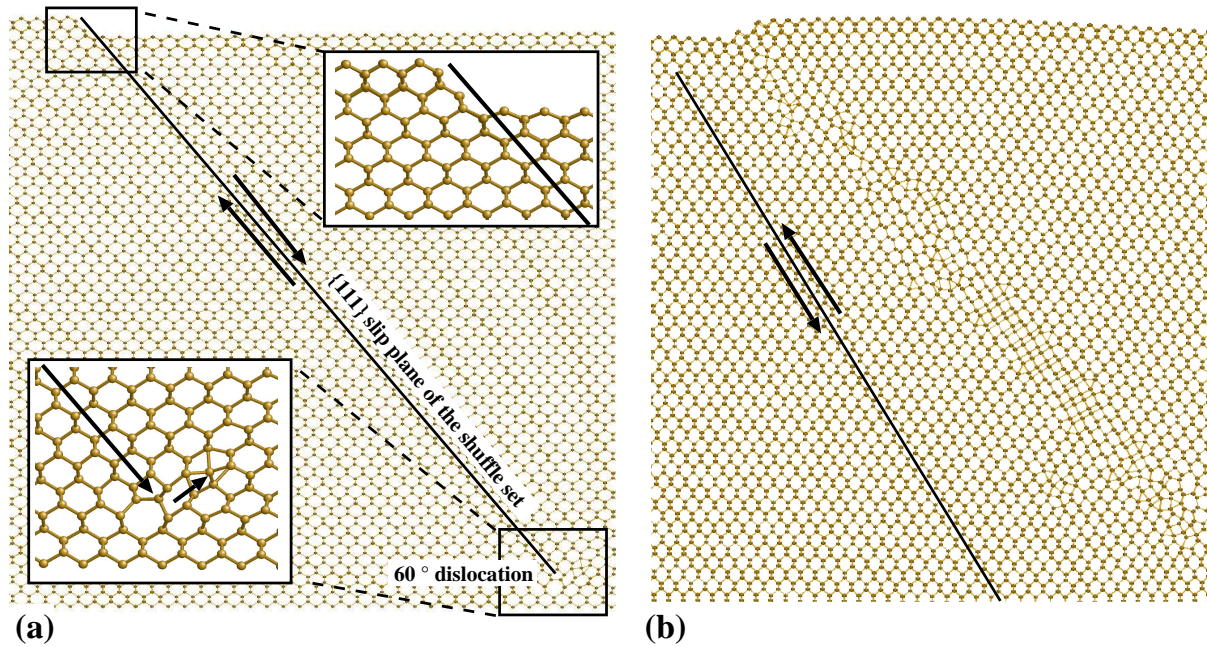


FIG. 4.5 – Contrainte désorientée de 22.5° (potentiel SW). (a) Traction : nucléation d’une dislocation parfaite 60° à partir de la marche de surface dans le plan du shuffle set passant par la marche. La dislocation apparaît à 18.7 % d’allongement. (b) Compression : larges déformations débutant au niveau de la marche (-10.0 %).

autre dislocation 60° de même composante vis, commence à glisser vers la surface le long d’un plan symétrique du shuffle set. Comme la première dislocation s’est bloquée sur la zone gelée qui modélise le cristal massif, le système a dû trouver un autre système de glissement pour continuer la relaxation de la contrainte appliquée, ce qui explique l’apparition de la deuxième dislocation 60° . En compression des déformations relativement étendues apparaissent à partir des marches de surfaces pour une déformation d’environ -10.0 % (-12 GPa), et se propagent approximativement dans les plans $\{111\}$, mais sans dislocation clairement identifiable (Fig. 4.5-b).

La dislocation parfaite d’orientation vis est favorisée par une contrainte désorientée de 45° en compression comme en traction (Fig. 4.2 et 4.3-b). Cependant, en compression une dislocation 60° est nucléée à la place de la vis, dans un plan du shuffle set passant par la marche (Fig. 4.6-a). Cette dislocation diminue la hauteur de la marche et glisse le long d’un plan du shuffle set jusqu’à la zone gelée en fond de boîte. En traction, des défauts identifiés comme des micro-macles sont formés à partir de la marche (Fig. 4.6-b). Ces défauts sont dus à un comportement particulier du potentiel SW, lorsque la contrainte

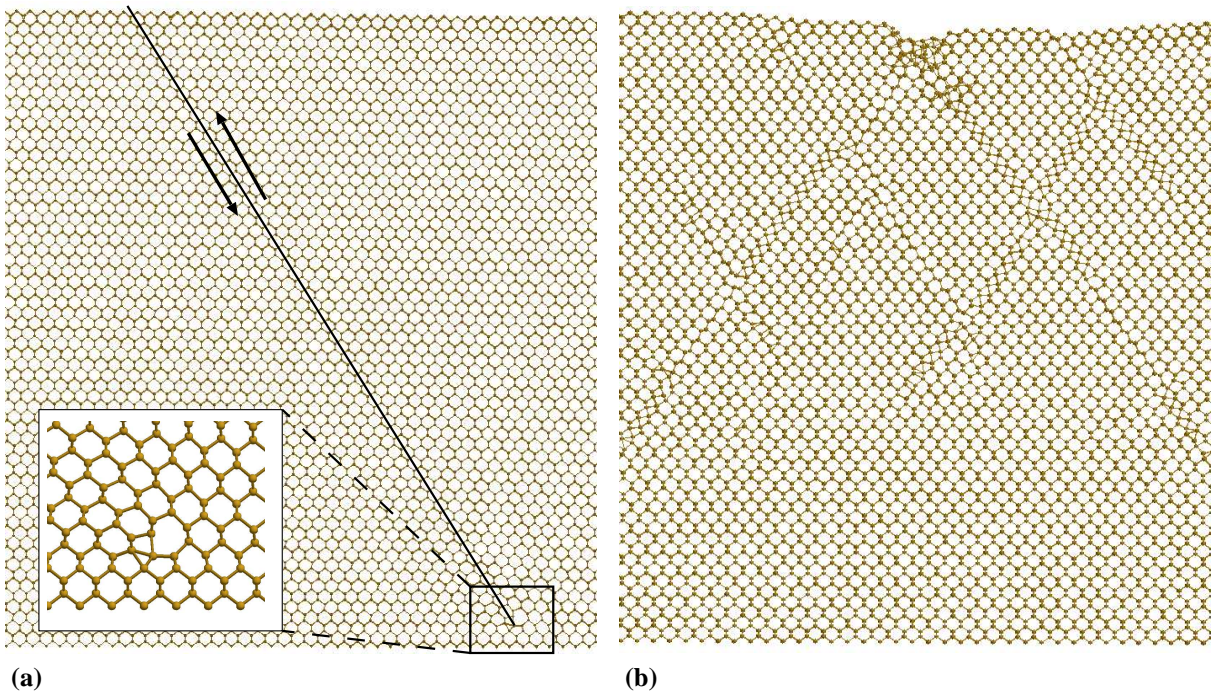


FIG. 4.6 – Contrainte désorientée de 45° (potentiel SW). (a) Compression : disparition de la marche et nucléation d’une dislocation parfaite 60° à partir de la marche de surface dans le plan du shuffle set passant par la marche. La dislocation apparaît à -14.0% de déformation. (b) Compression : nombreuses déformations de type micro-macle, formées initialement au niveau de la marche (19.7%).

de cisssion résolue dans les plans $\{111\}$ est dans le sens d’anti-maclage (Annexe D). Pour résumer, aucune dislocation vis n’a été nucléée en compression comme en traction.

Pour favoriser la nucléation des dislocations partielles, nous avons réalisé des calculs pour les orientations de contraintes les plus efficaces. Lorsqu’une traction non désorientée, favorisant la partielle 90° , est appliquée sur le système (Fig.4.2 et 4.3-b), la relaxation des positions atomiques conduit à la fracture du cristal (Fig. 4.4-a). La fissure est initiée par la rupture d’une liaison atomique en surface située au voisinage immédiat de la marche et pour une contrainte de 31.5 GPa (22.9% d’élongation). Les meilleurs conditions pour nucléer une partielle 30° sont obtenues pour une compression désorientée de 36° . Cependant, à la place de la partielle, on obtient une parfaite 60° nucléée dans le plan shuffle set passant par la marche de sorte que la marche disparaît. Finalement, malgré des orientations de contrainte idéales pour nucléer les partielles (d’après l’analyse du facteur de Schmid), aucune n’a été observée.

Nous avons également testé d’autres configurations intéressantes, comme la compres-

sion non désorientée et la traction désorientée de 36° qui favorisent les configurations d'anti-maclage. Il apparaît dans les deux cas des micro-macles nucléées à partir des marches (Fig. 4.4-b), décrites en annexe D. Cependant, dans certains cas, tels que la traction désorientée de 36° , nous avons obtenu des événements de glissement relativement complexes. En particulier, en remplaçant la marche D_B non reconstruite par une marche de clivage plus grande, l'examen de la structure après déformation révèle la nucléation de deux dislocations, une 60° et une vis. Nous avons également étudié un système soumis à une traction désorientée de 10° , où les contraintes de cisssion résolues sur la 90° et la 60° sont équivalentes (Fig. 4.2). Cette situation donne les mêmes résultats qu'une traction non désorientée, i.e. une fracture du cristal.

En résumé à 0 K, bien que de nombreuses orientations de contraintes aient été testées, seules des dislocations parfaites, principalement de type 60° , ont été nucléées. De plus, ces dislocations proviennent toutes des marches de surface et ont toutes glissé dans les plans du shuffle set passant par la marche. Finalement, aucune dislocation n'a été observée dans les plans du glide set.

4.3.3 Déformations plastiques à $T \neq 0$ K

Les mêmes orientations de contraintes ont ensuite été testées en température. Pour le domaine des basses températures (≤ 900 K), la principale différence avec l'étude à 0 K se situe au niveau de la limite élastique, qui diminue lorsque la température augmente (Tab. 4.1 et 4.2). De manière générale, les résultats restent qualitativement similaires à ceux obtenus à 0 K. Les seules dislocations nucléées sont des parfaites 60° et aucune dislocation n'a été formée dans les plans du glide set. Néanmoins, quelques différences peuvent être soulignées. Pour une compression désorientée de 22.5° favorisant la 60° , les défauts non physiques obtenus à 0 K, identifiés comme des micro-macles, sont remplacés par une dislocation 60° , nucléée dans le plan du shuffle set passant par la marche (Fig. 4.7-a). Dans le cas où la traction désorientée de 36° produit une contrainte de cisssion résolue dans le sens d'anti-maclage, la nucléation simultanée de la 60° et de la vis à 0 K est remplacée par une large zone déformée proche de la marche de surface, qui ressemble à un changement de phase local. La dernière différence est obtenue avec la traction désorientée de 10° , où les contraintes de cisssion résolues sur la 60° et la 90° sont équivalentes : les résultats montrent la nucléation d'une dislocation 60° dans le plan du shuffle set passant

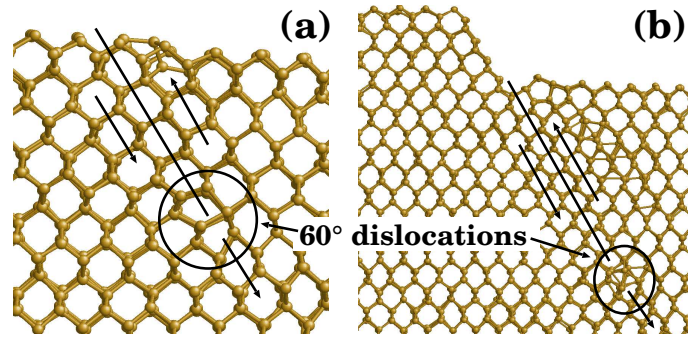


FIG. 4.7 – Nucléation d’une dislocation parfaite 60° dans le plan shuffle set, pour une compression désorientée de 22.5° . (a) SW : la marche D_B disparaît pour une déformation de -7.5% à 900 K , (b) Tersoff : un plan atomique constituant la marche de clivage initiale (Fig. 1.10) disparaît pour une déformation de -11.0% à 1200 K .

par la marche. Cette dislocation glisse sur une distance d’environ 15 \AA , puis le cristal se fracture.

Dans le domaine des hautes températures ($> 900\text{ K}$), là encore aucune dislocation n’est observée dans les plans du glide set, mais les limites élastiques continuent à diminuer comme la température augmente. Cependant, la contrainte appliquée sur le système se relaxe d’une manière différente. Précédemment, à basses températures, les événements de glissement étaient relativement fréquents dans les plans du shuffle set. A haute température, ils deviennent de plus en plus rares lorsque la température augmente, jusqu’à disparaître complètement. Au niveau de la surface, la structure cristalline devient désordonnée le long de la ligne de marche, et ressemble à des zones de cristal amorphe ou en début de fusion.

4.4 Résultats obtenus avec les autres potentiels

Les résultats obtenus avec le potentiel SW ont montré que les seules dislocations formées sont des parfaites 60° et qu’elles ont toutes glissé dans les plans du shuffle set. Précédemment, nous avons vu que le potentiel de Tersoff et EDIP sont moins fiables pour ce genre d’étude que le potentiel SW. Pour ces potentiels, nous allons donc présenter uniquement les résultats obtenus pour des contraintes de compression et de traction favorisant la nucléation des dislocations parfaites 60° , i.e. avec $\alpha = 22.5^\circ$. Notons toutefois

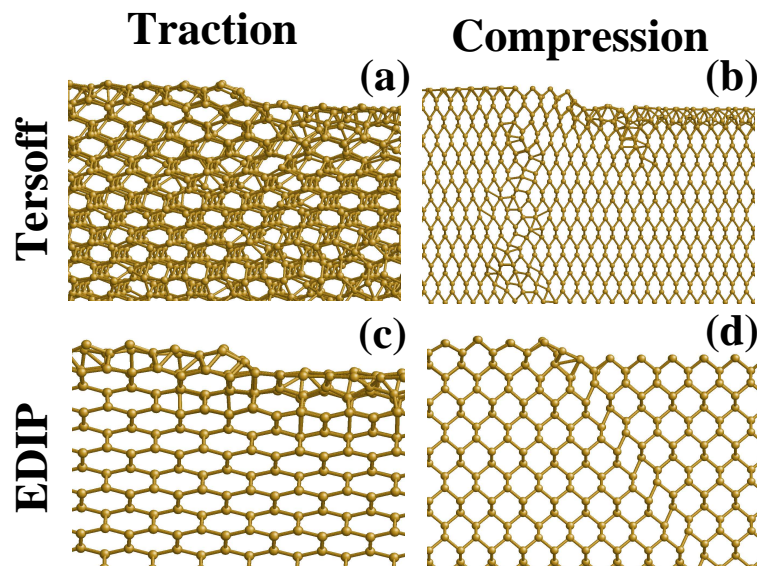


FIG. 4.8 – Structures cristallines du silicium pour des contraintes désorientées de 22.5° proches de la limite élastique. (a) Tersoff pour une déformation de 46.7 %, (b) Tersoff pour une déformation de -38.5 %, (c) EDIP pour une déformation de 34.5 %, (d) EDIP pour une déformation de -8.9 %.

que les autres cas n'apportent aucune information supplémentaire sur le sujet.

Les calculs faits avec le potentiel de Tersoff à 0 K donnent de très grandes limites élastiques, environ 46.7 % (51 GPa) en traction et -38.5 % (-42 GPa) en compression. En traction, en raison des grandes déformations du cristal massif, la périodicité du cristal suivant la ligne de marche est perdue. Ces déformations ressemblent à un début de changement de phase (Fig. 4.8-a) et conduisent parfois à la fracture du cristal depuis la marche. En compression, jusqu'à -22.0 %, les déformations restent homogènes. Puis, de légères ondulations apparaissent sur la surface jusqu'à -37.0 %. Finalement, les déformations plastiques débutent dans les plans (011) proches de la marche de surface (Fig. 4.8-b). Dans tous les cas, aucun évènement de glissement n'a été observé. Nous avons ensuite réalisé les mêmes calculs en température. Les seuls effets sont la diminution de la limite élastique et l'expansion des déformations plastiques. Cependant, en utilisant des marches de clivage soumises à de fortes compressions (-11 %) et à de hautes températures (comprises entre 1200 K et 1500 K), nous avons réussi à nucléer des dislocations 60° dans le plan du shuffle set passant par la marche (Fig 4.7-b).

Les calculs réalisés avec EDIP à 0 K montrent également des limites élastiques beaucoup plus grandes que celles obtenues avec SW. En traction elles atteignent 34.5 % (52.5

GPa) et en compression -8.9 % (-13.5 GPa). En traction, les déformations conduisent à la fracture du cristal, alors qu'en compression, le plan $\{111\}$ du shuffle set passant par la marche subit de larges cisaillements (Fig. 4.8-c et -d). Ces cisaillements se propagent de la surface vers le fond de boîte sans pour autant nucléer de dislocation. Lorsque l'on augmente la contrainte appliquée, les plans voisins du shuffle set subissent à leur tour le même type de cisaillement.

4.5 Discussion

4.5.1 Influence des potentiels

Bien que les mêmes orientations de contraintes et températures aient été testées, les résultats sont souvent différents d'un potentiel à l'autre. Dans l'étude précédente sur les cisaillements homogènes du silicium massif, nous avons vu que seuls les potentiels SW et EDIP autorisent les liaisons du shuffle set à casser afin de cisailer ces mêmes plans, et que les limites élastiques théoriques obtenues avec EDIP et Tersoff sont quasiment deux fois supérieures à celle obtenue avec SW. Nous retrouvons ces résultats pour les systèmes avec marche. De plus, comme observé lors de l'étude des cisaillements, le potentiel de Tersoff ne permet pas (à 0 K) de casser les liaisons atomiques ce qui est pourtant nécessaire à la nucléation des dislocations. Pour EDIP, l'analyse de la γ -surface, et plus exactement de la force de rappel dans le shuffle set, a montré que cette force n'est pas strictement croissante jusqu'à τ_{max} . Comme nous l'avions pressenti, cette différence avec l'*ab initio* entraîne un problème de comportement du potentiel sous fortes déformations, qui résulte en un cisaillement des plans du shuffle set sans nucléation de dislocation. Concernant le potentiel SW, bien qu'il semble être le mieux adapté pour cette étude, il n'est pas exempt d'inconvénients. En particulier, lorsque le cristal est cisailé dans une direction d'anti-maclage, des micro-macles propres au potentiel sont formées par des glissements le long des plans du shuffle set (Annexe D). Cependant, nous ne pensons pas que cet artefact puisse empêcher l'utilisation de ce potentiel pour les autres orientations de contraintes.

Quelques indications suggèrent que les singularités propres aux différents potentiels sont moins importantes à haute température, lorsque la plasticité apparaît pour de plus faibles contraintes appliquées. Par exemple, pour une compression désorientée de 22.5° , les

défauts obtenus avec le potentiel SW, ressemblant aux micro-macles, sont remplacés par la nucléation d'une dislocation parfaite 60° dans le shuffle set. Un autre exemple est donné par le potentiel de Tersoff, pour lequel, à haute température, nous avons la nucléation de dislocations 60° dans le shuffle set à partir des marches de clivage. La température semble donc atténuer les irrégularités non physiques liées à chaque potentiel.

4.5.2 Rôle de la marche de surface

Ici, seuls les résultats obtenus avec le potentiel SW sont discutés. Pour le silicium massif, la limite élastique théorique obtenue avec le potentiel SW est relativement grande tout comme celle calculée en *ab initio* (Chap. 3). Cependant, la présence d'une surface diminue la limite élastique, qui décroît de nouveau lorsqu'une marche est introduite sur la surface. De plus, nous avons vu que la limite élastique dépend de la hauteur et de la forme plus ou moins abrupte de la marche. Les concentrations de contrainte sont donc liées à la géométrie des marches. Toutefois, malgré la présence des marches, les limites élastiques restent relativement élevées aussi bien en compression qu'en traction. Il en résulte que les marches agissent comme de faibles concentrateurs de contrainte, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par Poon *et al.* [119]. Cette faible concentration de contrainte peut provenir de la structure cubique diamant et des liaisons covalentes très directionnelles, qui rendent la structure atomique du silicium relativement rigide.

On peut également noter que les limites élastiques sont plus faibles en compression qu'en traction. Bien que la structure cristalline et le potentiel aient leur importance, on doit considérer qu'aux très grandes déformations appliquées, le solide peut devenir instable, en particulier en compression, aidant ainsi la formation de la dislocation. Toutefois, pour confirmer cette hypothèse, des études complémentaires doivent être réalisées.

D'une manière générale, les déformations plastiques, comme par exemple la fracture, les événements de glissement ou les zones amorphes, débutent systématiquement au niveau de la marche ou dans son voisinage immédiat. En fait, la présence des marches brise la symétrie du système, ce qui permet de localiser et de concentrer les contraintes près des marches. Finalement, bien que concentrant faiblement les contraintes, la marche de surface est donc un site privilégié pour initier la plasticité.

4.5.3 Système de glissement : glide ou shuffle

Dans cette partie nous allons nous intéresser à la comparaison des plans de glissement, à savoir plans du glide set ou plans du shuffle set, en commentant les résultats obtenus avec le potentiel SW. En théorie, les dislocations parfaites 60° et vis peuvent être formées dans les deux ensembles de plans. Cependant, il ressort de nos résultats que les dislocations sont nucléées uniquement dans les plans du shuffle set. Les simulations avec les orientations de contrainte favorisant les partielles 90° et 30° dans le glide set, conduisent respectivement à la fracture du cristal et à la formation d'une parfaite 60° dans le shuffle set. Ce résultat est cohérent avec le fait que pour un glissement dans le shuffle set, seulement une liaison covalente doit être coupée, comparé à trois dans le glide set [120].

Dans le domaine des hautes températures, la probabilité de nucléer des dislocations chute et des déformations plastiques apparaissent sous la forme de zones amorphes. Lorsque la température augmente, la limite élastique à laquelle débute la plasticité diminue, jusqu'à ce que l'agitation thermique soit suffisante pour que des zones de cristal commencent à fondre (à devenir amorphe), et que les déformations appliquées soient trop petites pour pouvoir former des dislocations dans le shuffle set.

Récemment, les observations expérimentales faites dans les deux domaines de basses et hautes températures, révèlent une transition dans les modes de glissement dépendant de la température. A basse température, les dislocations sont des parfaites, qui semblent glisser dans les plans du shuffle set [59, 60, 61, 114], alors qu'à haute température ce sont des partielles qui appartiennent aux plans du glide set et se déplacent par nucléation et propagation de doubles décrochements [34, 52, 55, 56]. Dans nos simulations, la taille des cellules le long de la ligne de marche ($4 \times \mathbf{b}_{\text{parfaite}}$), est trop petite pour autoriser ces décrochements. En conséquence, dans les plans du shuffle et du glide set, seule la nucléation en bloc de dislocations rectilignes est possible. A basse température, les résultats montrent que les plans du shuffle set sont privilégiés, ce qui est en accord avec l'expérience, mais à haute température, aucune dislocation n'a été nucléée dans les plans du glide set, contrairement à l'expérience. Ceci prouve que malgré la température, la nucléation en bloc des dislocations dans les plans du glide set est impossible. Pour relaxer la contrainte appliquée, il ne reste plus que deux choix, soit la nucléation de dislocation dans le shuffle set, soit la formation de zones amorphes. Dans ces conditions, nos résultats obtenus à haute température ne sont pas en contradiction avec l'expérience. Notons toutefois que

les hautes températures tendent à diminuer la probabilité de nucléer les dislocations dans les plans shuffle set, ce qui semble cohérent avec le fait qu'un autre mode de glissement puisse opérer à haute température. Nos résultats sont donc relativement en accord avec les faits expérimentaux, mais des calculs complémentaires sur des systèmes de grandes dimensions suivant la ligne de marche sont nécessaires pour confirmer cette transition des modes de glissement.

4.5.4 Caractère de la dislocation nucléée

Afin de comprendre le type des dislocations formées, nous avons essayé de déterminer les principaux critères qui gouvernent la nucléation. Habituellement, lorsqu'un cristal est contraint, le système de glissement qui possède la plus grande contrainte de cisssion résolue le long de son vecteur de Burgers \mathbf{b} est favorisé. Dans notre cas, la contrainte de cisssion résolue sur chaque dislocation, proportionnelle au facteur de Schmid, est directement liée à l'orientation α de la contrainte. Dans le domaine de température où les évènements de glissement sont fréquemment observés (pour le potentiel SW), les évènements plastiques sont généralement cohérents avec les prédictions du facteur de Schmid. Par exemple, sur la figure 4.2 et 4.3-b, la dislocation 60° est favorisée pour une orientation $\alpha = 22.5^\circ$ en traction comme en compression, ce qui est obtenu dans nos simulations. De même, la compression désorientée de 36° favorise la contrainte de maclage et donc la nucléation de la partielle 30° . Or, nous venons de voir que la nucléation des dislocations dans le glide set ne peut pas être activée, le système devant alors trouver un autre système de glissement pour relaxer la contrainte appliquée. Dans ces conditions, deux dislocations sont possibles, la 60° et la vis. Dans nos simulations, c'est la dislocation avec le plus grand facteur de Schmid qui est nucléée, i.e. la 60° (Fig. 4.2).

Toutefois, plusieurs cas ne peuvent être expliqués sur la seule base du facteur de Schmid, d'autres facteurs devant alors être pris en compte. Par exemple, en traction non désorientée, la contrainte de cisssion résolue est maximale suivant la partielle \mathbf{b}_{90° (Fig. 4.2 et 4.3-b), mais le cristal se fracture sans événement de glissement. Suivant l'analyse du facteur de Schmid, la contrainte de cisssion résolue est maximale dans la direction $\langle 112 \rangle$, i.e. entre les deux dislocations 60° du plan du shuffle set (le glide set n'étant pas activé). Les surfaces d'énergie de défauts d'empilement généralisés calculées dans un plan du shuffle set avec le potentiel SW et en *ab initio* [26] (Fig. 3.12), montrent que la direction la

plus résistante au cisaillement est justement suivant $\langle 112 \rangle$, ce qui explique la fracture. Les calculs réalisés avec une traction désorientée de 10° , conduisent à une contrainte de cission résolue maximale légèrement désorientée par rapport à la direction $\langle 112 \rangle$, ce qui permet de nucléer une dislocation 60° en accord avec le facteur de Schmid.

Un autre cas intéressant est celui où la contrainte est désorientée de 45° (Fig. 4.2 courbes (c) et (e)). Bien que les contraintes de cission résolues sur les dislocation vis et 60° soient identiques, la dernière est nucléée en compression. On remarquera que les deux dislocations ont des propriétés de mobilité différentes et en particulier des contraintes de Peierls différentes. Les calculs réalisés par notre groupe et par Ren *et al.* avec le potentiel SW, montrent que la contrainte de Peierls sur la 60° est plus faible que sur la vis (Tab. 1.1). Pour relaxer la contrainte appliquée, la nucléation de la dislocation 60° est alors favorisée.

Les autres contradictions entre les événements prévus par l'analyse du facteur de Schmid et les résultats des simulations proviennent essentiellement des défauts non physiques créés par le potentiel SW, i.e. la micro-macle, qui apparaît lorsque la contrainte appliquée en traction ou en compression, produit une contrainte de cission résolue dans le sens d'anti-maclage. On notera qu'en compression à 0 K, la formation de la micro-macle n'a plus lieu lorsque l'angle α augmente. Lors des simulations, la contrainte de cission résolue le long de la direction d'anti-maclage doit alors être aussi faible que possible pour éviter ce défaut parasite.

Finalement, l'analyse des déformations plastiques en fonction de l'orientation de la contrainte montre que le type des dislocations nucléées à partir de la marche de surface peut généralement être prédit grâce au facteur de Schmid et à la contrainte de Peierls. Cependant d'autres facteurs peuvent également jouer un rôle. Par exemple, lorsque la contrainte de cission résolue est maximale le long des directions où le cristal est le plus résistant au cisaillement, la relaxation de la contrainte peut alors conduire à la fracture du cristal.

4.5.5 Comparaison avec les métaux - déformations élastiques des plans $\{111\}$ au voisinage de la marche

Dans cette section, nous allons comparer le comportement des métaux à celui des semi-conducteurs en se basant sur des résultats obtenus à partir de calculs réalisés par des

méthodes de simulation identiques [77]. Une première différence entre les semi-conducteurs et les métaux concerne les limites élastiques pour lesquelles les événements plastiques apparaissent. Pour une traction non désorientée, les limites élastiques des cristaux de silicium avec marche sont voisines de 25 % alors que pour les métaux CFC elles se situent plutôt aux alentours de 8 %.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux déformations élastiques le long des plans de glissement au voisinage de la marche ; le but étant de comparer les semi-conducteurs contraints de structure cubique diamant aux métaux CFC, en présence d'une marche de surface dans des situations précédant la nucléation des dislocations.

Dans le cas des métaux CFC, la nucléation des dislocations est précédée par un cisaillement, dû à la marche, du plan $\{111\}$ dans lequel la dislocation est émise [23]. Pour analyser les déformations au voisinage des marches dans le silicium, nous avons considéré la marche D_B non reconstruite dans les cas qui permettent la nucléation des dislocations, i.e. en traction désorientée de 22.5° et en compression désorientée de 36° . Les déplacements relatifs entre deux plans atomiques $\{111\}$ adjacents, sont déterminés à partir des déplacements entre deux atomes appartenant chacun à un des plans. Ces déplacements sont calculés juste avant d'atteindre la limite élastique des systèmes correspondant à la nucléation des dislocations. Seules les composantes des déplacements suivant la direction $\langle 112 \rangle$ normale à la ligne de marche, i.e. parallèle à la composante coin des dislocations, sont prises en compte. Sur la figure 4.9, nous avons représenté les déplacements relatifs le long des plans de glissement, auxquels nous avons soustrait la valeur du déplacement en fond de boîte, correspondant au silicium massif déformé. L'objectif est de comparer uniquement les effets dus à la marche.

L'analyse des différents plans de glissement au voisinage de la marche montre de forts déplacements relatifs très localisés, situés en surface et au niveau de la première distance interatomique. Ces déplacements sont directement liés à la reconstruction $p(2 \times 1)$ de la surface, ce qui explique les changements de pente abrupts des déplacements relatifs au voisinage de la surface. En faisant abstraction des reconstructions de surface, nous pouvons observer que les déplacements dans les plans du glide set sont plus faibles que dans les plans du shuffle set. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus lors du calcul des cisaillements homogènes, où nous avons montré que les déplacements le long des plans du glide set sont négligeables devant ceux localisés le long des plans du shuffle

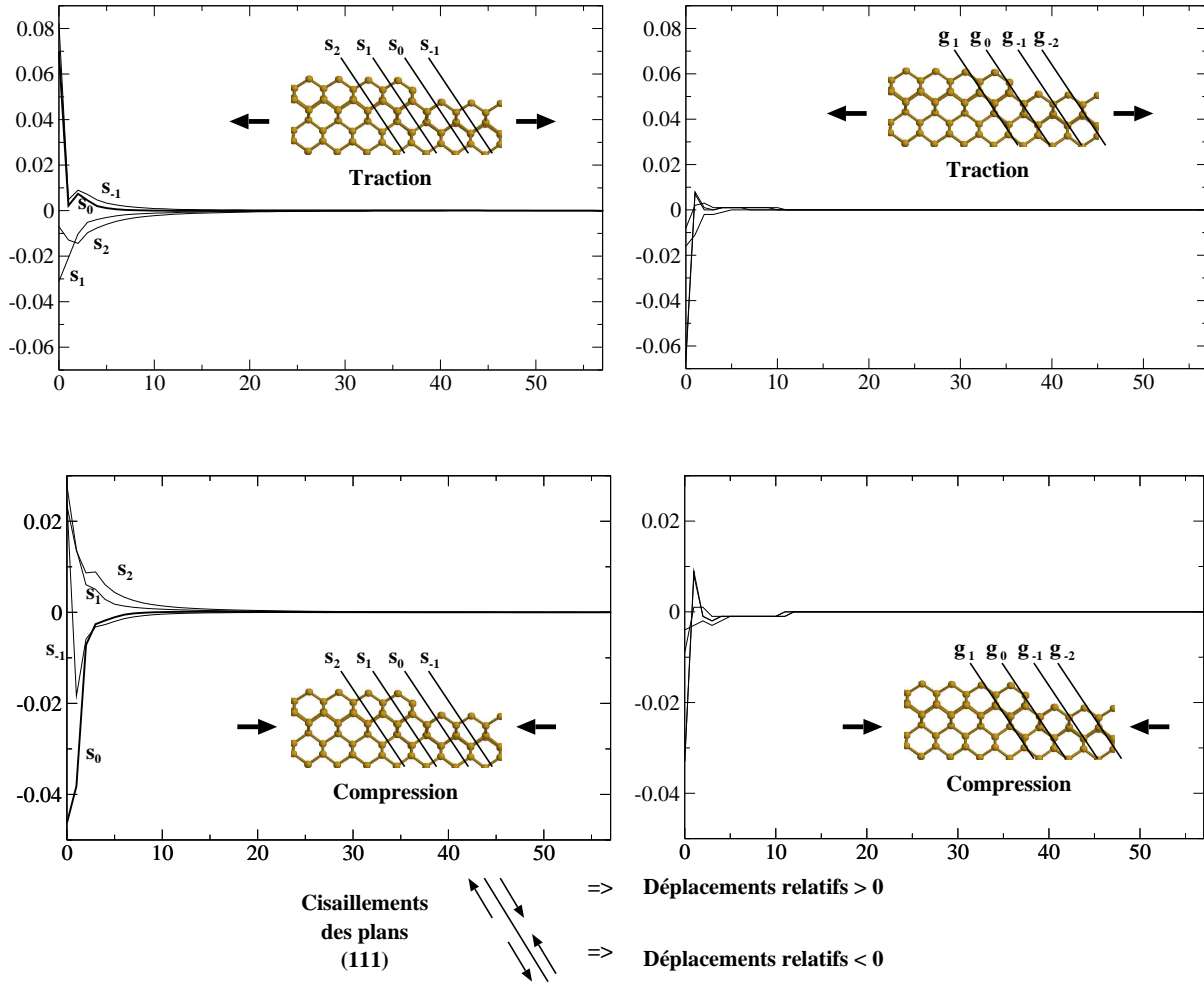


FIG. 4.9 – Déplacements relatifs entre deux plans adjacents s_i du shuffle set (à gauche), et entre deux plans adjacents g_i du glide set (à droite) le long d'une direction $\langle 112 \rangle$ (unité b_{coin} : composante coin d'une dislocation parfaite 60° de vecteur de Burgers $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$) en fonction de la profondeur dans le cristal (unité b_{coin}) le long de la direction $\langle 112 \rangle$ contenue dans les plans de glissement. Les courbes en gras correspondent aux plans s_0 où les dislocations vont se nucléer. Rappelons qu'en traction la hauteur de marche augmente et qu'en compression la marche disparaît pour nucléer une dislocation 60° .

set. Les déformations élastiques se concentrent donc dans les plans du shuffle set.

Intéressons nous maintenant aux plans du shuffle set. En traction, les déplacements relatifs des plans au niveau de la terrasse supérieure sont légèrement moins importants que ceux en fond de boîte (loin de la surface), et inversement pour la terrasse inférieure. Il en résulte que la terrasse supérieure est moins contrainte que la terrasse inférieure. En compression nous observons le même phénomène. Ceci peut être expliqué par les plans atomiques supplémentaires constituant la marche, qui renforcent la structure cristalline.

En traction, les déplacements relatifs doivent être dans le sens qui allonge le système (positifs sur la figure 4.9) pour qu'une dislocation soit nucléée. Les résultats précédents ont montré que la dislocation 60° est nucléée dans le plan s_0 . Bien que les cisaillements dans ce plan soient dans le bon sens, il n'y a aucune information qui privilégie clairement ce plan pour la nucléation d'une éventuelle dislocation, contrairement aux métaux CFC où un cisaillement important du plan apparaît juste avant la nucléation [77]. En effet, pour les métaux CFC, les maxima des déplacements le long du plan de nucléation atteignent un quart du vecteur de Burgers de la dislocation nucléée, alors que pour les semi-conducteurs cubique diamant, ils ne sont que de $0.07 b_{coin}$. En compression, les déplacements doivent être dans le sens qui raccourcit le cristal (négatifs). Dans ce cas, les déplacements semblent effectivement privilégier le plan s_0 malgré des déplacements très faibles et fortement localisés à proximité de la surface.

Les faibles déplacements le long des plans de glissement montrent que les marches de surface concentrent faiblement les déformations élastiques. La réponse des semi-conducteurs en présence d'une marche de surface sous contraintes est donc complètement différente de celle des métaux. Dans les métaux, les cisaillements sont produits par un fort couplage entre la tension qui écarte les plans de glissement et la contrainte de cisaillement le long de ces plans. Dans les semi-conducteurs, ce couplage est donc beaucoup plus faible, ce qui atteste d'une différence de comportement fondamentale entre ces deux matériaux. Deux raisons peuvent expliquer cela, la structure cubique diamant du silicium qui impose deux ensembles de plans $\{111\}$ inéquivalents, le shuffle set et le glide set, et la nature des liaisons covalentes, qui contribuent à renforcer la structure des semi-conducteurs. Cependant, il est difficile d'estimer la part de chaque contribution.

4.6 Conclusion

Nous avons étudié la nucléation des dislocations à partir de défauts de surface linéaires, tels que les marches, lorsque le système est soumis à une contrainte uniaxiale. Bien que la limite élastique reste relativement proche de la limite élastique théorique du cristal massif, il apparaît que la marche de surface affaiblit la structure atomique et aide à la formation des événements de glissement tels que les dislocations. Toutefois, l'analyse des déplacements relatifs le long des plans de glissement au voisinage de la marche ne montre pas de précisaillement localisé pouvant initier les dislocations comme dans le cas des métaux. Le comportement des semi-conducteurs (cubique diamant) est donc différent de celui des métaux (CFC). Nous avons attribué cette différence à la structure cristalline et à la nature des liaisons atomiques (covalentes ou métalliques) des deux matériaux. Les faibles précisaillements observés dus aux marches permettent en plus de justifier que ces petits défauts de surface agissent comme de faibles concentrateurs de contrainte dans les semi-conducteurs, expliquant ainsi les grandes limites élastiques des systèmes.

Parmi les déformations plastiques, tous les événements de glissement observés ont été nucléés et se sont propagés systématiquement dans les plans du shuffle set. Aucune dislocation dans les plans du glide set n'a été observée. Bien que ce résultat soit cohérent avec les expériences réalisées à basse température et sous haute pression de confinement, il est en contradiction avec les expériences réalisées à haute température. L'origine de ce désaccord est lié à la géométrie de notre cellule de simulation qui interdit la formation des doubles décrochements, ce qui empêche la nucléation des boucles de dislocations partielles attendues à hautes température. Cependant, nous avons remarqué que les hautes températures diminuent la probabilité de nucléer des dislocations parfaites dans les plans du shuffle set. Des zones du cristal commencent alors à fondre ou à devenir amorphes, avant d'atteindre la limite élastique théorique nécessaire à la nucléation des dislocations. Ces résultats semblent cohérents avec l'hypothèse qu'à basse température les dislocations glissent dans les plans du shuffle set et à haute température dans le glide set. Des études complémentaires en 3D et à haute température restent à réaliser, pour vérifier si la nucléation de boucles de dislocations dans les plans du glide set à partir d'une marche se produit.

Le rôle de l'orientation de la contrainte sur les défauts nucléés a également été étudié

à partir des calculs réalisés avec le potentiel SW. Bien que l'analyse des résultats soit rendue légèrement difficile par une singularité du potentiel (la micro-macle), lorsque la contrainte de cisson résolue est dans le sens d'anti-maclage, il apparaît que le type de dislocations nucléées peut être prédit en considérant les contraintes de cissions résolues et les contraintes de Peierls.

Finalement, bien que les résultats dépendent des potentiels utilisés, seules les simulations réalisées avec le potentiel SW devraient être prise en compte, comme nous l'avons montré lors de l'étude du silicium massif. Aucune dislocation n'a pu être nucléée avec le potentiel de Tersoff et EDIP à 0 K. Le premier décrit des barrières d'énergie trop grandes qui empêchent les liaisons atomiques de casser pour permettre la nucléation des dislocations à basse température. Le second, EDIP, présente des instabilités sous fortes déformations qui cisailent les plans du shuffle set à 0 K. Cependant, par extrapolation, il est probable que la nucléation des dislocations avec EDIP soit possible grâce à l'agitation thermique, de la même manière que nous l'avons observé avec le potentiel de Tersoff.

Grâce aux potentiels empiriques, nous avons pu réaliser une étude relativement exhaustive sur la nucléation des dislocations à partir des marches de surface. Nous avons pu faire varier un grand nombre de paramètres intervenant dans les déformations plastiques, comme par exemple le type de marche, la température, ou encore l'orientation de contrainte. Cela nous a permis de définir les meilleurs conditions pour nucléer une dislocation à partir d'une marche. Maintenant que nous avons montré que la nucléation des dislocations à partir des marches est possible, il serait intéressant de comprendre le processus de nucléation à partir de méthodes *ab initio* beaucoup plus fiables que les potentiels semi-empiriques.

Chapitre 5

Processus de nucléation des dislocations - étude *ab initio*

5.1 Introduction

Précédemment, nous avons réalisé des calculs comparatifs sur le silicium massif à l'aide de potentiels empiriques d'une part et de méthodes DFT-LDA d'autre part, afin de déterminer la validité de chaque potentiel dans les situations pouvant être rencontrées lors de la nucléation des dislocations. Comme celle-ci nécessite d'atteindre localement la limite élastique théorique du matériau, nous avons choisi un potentiel capable de la reproduire le plus correctement possible, en l'occurrence le potentiel de Stillinger-Weber. Avec ce dernier, nous avons pu étudier toute une zoologie de configurations, ce qui nous a permis de mettre en évidence la possibilité de nucléer des dislocations 60° , dans les plans du shuffle set, à partir des marches.

Nous allons maintenant étudier à nouveau le processus de nucléation des dislocations à partir des marches, mais avec des méthodes *ab initio*, beaucoup plus fiables que les méthodes semi-empiriques classiques. D'après l'analyse du facteur de Schmid, l'orientation de contrainte favorisant la nucléation des dislocations 60° est obtenue pour un angle de 22.5° . Pour vérifier si la nucléation des dislocations 60° à partir des marches a également lieu en utilisant des méthodes *ab initio*, et mieux cerner les toutes premières étapes du processus de nucléation, nous allons appliquer une contrainte désorientée de 22.5° sur le système, de préférence en compression car les limites élastiques sont plus basses.

Pour réaliser cette étude *ab initio*, un problème se pose, lié aux dimensions des systèmes de simulation. En effet, pour modéliser une marche quasi isolée, nous avons besoin de systèmes relativement grands. Or, c'est justement ce qui est difficile à réaliser avec les méthodes Premiers Principes, coûteuses en temps de calcul. Nous avons utilisé ici le code SIESTA, qui a été écrit dans le but de traiter de grands systèmes. Cependant, nous rappelons que nous n'avons pas pu utiliser la méthode Ordre-N, car des états de conduction apparaissent lors de la déformation du système, ce qui empêche la convergence des énergies. Nous avons donc utilisé une méthode de diagonalisation pour déterminer les valeurs propres du hamiltonien.

Dans une première partie, nous allons comparer deux bases utilisées dans SIESTA pour le développement des fonctions d'ondes, une base standard, la Double- ζ plus polarisation (DZP) et une base minimale, la Simple- ζ (SZ), avec la base d'ondes planes (OP) du code ABINIT prise comme référence. Le but est de déterminer si une base minimale SZ est suffisante pour modéliser le processus de nucléation des dislocations, de manière à pouvoir traiter les plus grands systèmes possibles. Après avoir décrit les systèmes simulés et les techniques de déformation utilisées, nous présenterons les différents résultats et discuterons de la validité des calculs, avant de détailler le processus de nucléation d'une dislocation à partir d'une marche.

5.2 Choix de la base

5.2.1 Coefficients élastiques du silicium

Pour déterminer les coefficients élastiques, nous avons utilisé la technique décrite dans le chapitre 3. Pour les différentes bases, nous avons optimisé les paramètres propres à chaque code, que nous avons regroupé en annexe B. Le paramètre de maille de la structure cubique diamant du silicium a été déterminé pour chaque base lors du calcul du module de compressibilité. Nous obtenons 5.40 Å pour la base OP, 5.38 Å pour la base DZP, et 5.48 Å pour la base SZ. Quelle que soit la base utilisée, les valeurs restent relativement proches de la valeur expérimentale de 5.43 Å.

Intéressons nous maintenant aux coefficients élastiques regroupés dans le tableau 5.1. Pour la base standard DZP comme pour la base OP, les coefficients élastiques sont qua-

TAB. 5.1 – Coefficients élastiques et modules de compressibilité du silicium en MBar (100 GPa). Valeurs expérimentales [110] et valeurs calculées avec des méthodes *ab initio*. $c' = (c_{11} - c_{12})/2$ (cisaillement (110)(110)) et $\mu = (c_{11} - c_{12} + c_{44})/3$ (cisaillement (111)(110)).

	B	c_{11}	c_{12}	c_{44}	c'	μ
Expérience	0.99	1.67	0.65	0.81	0.51	0.61
OP	0.99	1.64	0.66	0.78	0.49	0.59
DZP	0.99	1.65	0.65	0.79	0.50	0.60
SZ	0.93	1.60	0.60	0.80	0.50	0.60

siment identiques aux valeurs expérimentales. Ces deux bases, relativement coûteuses en temps de calcul, permettent donc une bonne description des propriétés élastiques de la structure cristalline du silicium. Les coefficients déterminés avec la base minimale SZ optimisée montrent des écarts aux valeurs expérimentales plus importants, mais inférieurs à 9 %. La plus grande différence est obtenue pour le module de compressibilité B , qui est de 0.93 MBar au lieu de 0.99 MBar expérimentalement. Cependant, nous pouvons noter que les modules de cisaillement sont en très bon accord avec l'expérience, notamment le module de cisaillement μ du plan {111} dans la direction $\langle 110 \rangle$. Malgré un module de compressibilité assez médiocre, la base SZ a l'avantage de reproduire correctement le module de cisaillement intervenant lors du glissement des dislocations le long des plans denses {111}.

5.2.2 Limite élastique théorique suivant [011]

Nous venons de voir les capacités des différentes bases à reproduire les propriétés du silicium faiblement déformé, i.e. dans le domaine élastique. Nous allons maintenant nous intéresser aux domaines des fortes déformations, plus proches des situations rencontrées lors de la nucléation des dislocations à partir des marches de surface. Nous allons comparer la base SZ à la base standard DZP, qui va nous servir de référence, lorsque le silicium est soumis à une contrainte uniaxiale suivant [011] en traction comme en compression. Pour plus de détails sur les techniques de déformation et de calcul, nous nous référerons au chapitre 3.

Nous avons tracé sur la figure 5.1 la variation de la densité d'énergie w en fonction de la déformation ε suivant [011], correspondant à la contrainte uniaxiale appliquée, ainsi que sa dérivée $\frac{dw}{d\varepsilon}$. Entre -10 et +10 % de déformation, la courbe SZ est superposée à

la courbe DZP. La base minimale a donc un comportement similaire à celui de la base DZP sur un domaine de déformation relativement large. Par contre, pour de plus grandes déformations, la base SZ surestime légèrement l'énergie du système.

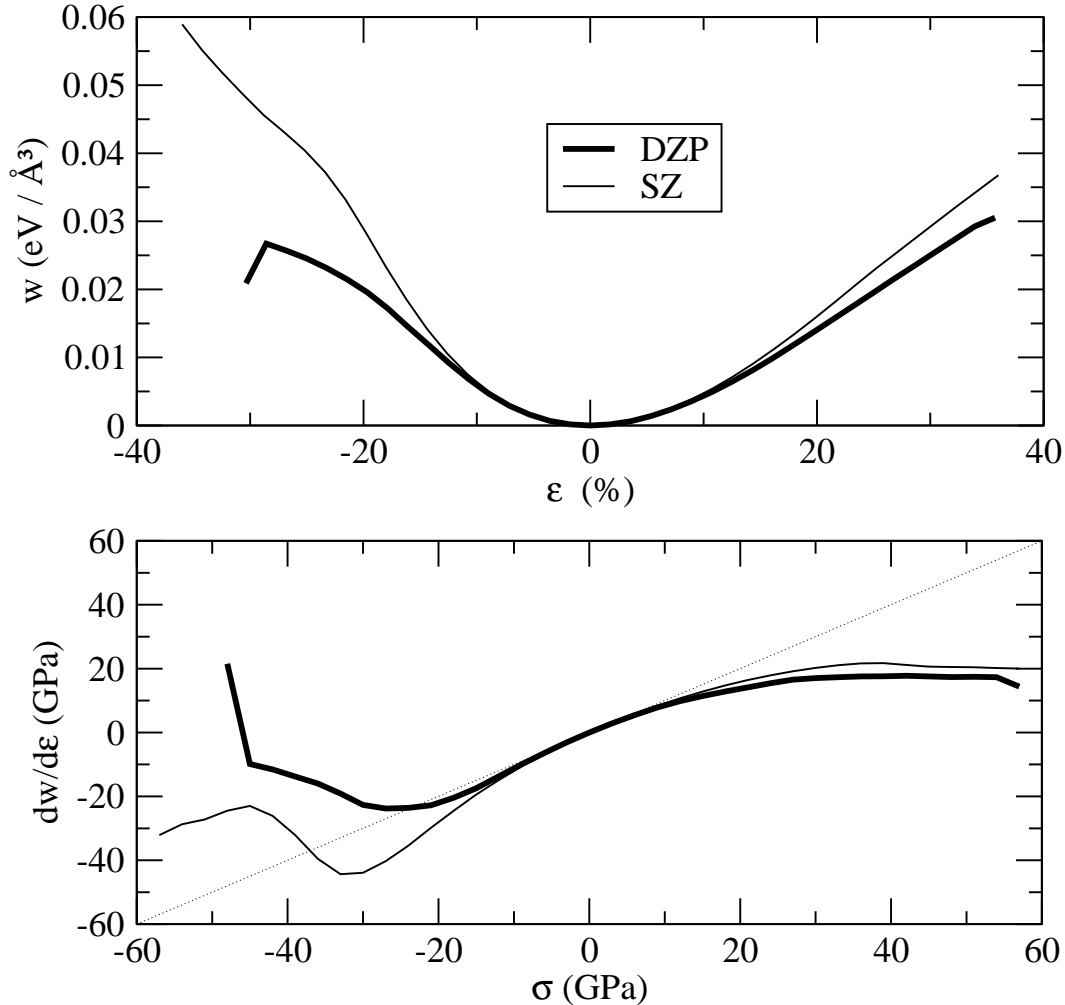


FIG. 5.1 – Graphe supérieur : évolution de la densité d'énergie w ($\text{eV} \text{\AA}^{-3}$) du silicium soumis à une contrainte uniaxiale suivant [011]. w est représentée en fonction de la déformation ϵ (%) suivant [011]. Graphe inférieur : contrainte réelle (GPa) suivant [011] donnée par $\frac{dw}{d\epsilon}$ en fonction de la contrainte linéaire appliquée. La droite en pointillés fins ($y=x$) permet de visualiser le domaine où la contrainte locale reste linéaire par rapport à la contrainte appliquée.

Les dérivées des courbes d'énergie par rapport à la déformation suivant [011] donnent directement la contrainte réelle suivant [011] régnant dans le cristal. Nous avons tracé cette contrainte en fonction de la contrainte linéaire appliquée suivant [011] (Fig. 5.1). La droite en pointillés fins correspond à un système théorique pour lequel la contrainte

TAB. 5.2 – Limites élastiques théoriques du silicium massif suivant [110] en traction. Les déformations ε (%) sont calculées à partir de la contrainte uniaxiale σ (GPa) au moyen de l'élasticité linéaire.

	DZP	SZ
σ (GPa)	42.0	39.0
ε (%)	25.0	23.4

réelle reste linéaire par rapport à la contrainte appliquée. Les courbes SZ et DZP sont linéaires entre -10 GPa (-6 %) et +10 GPa (+6 %). La base SZ est donc capable de décrire le domaine élastique et linéaire du silicium de la même manière que la base DZP. En dehors du domaine élastique, la base SZ reste confondue avec la base DZP pour des contraintes linéaires appliquées comprises entre -13 GPa (-7.8 %) et +15 GPa (+9 %), puis elle s'en écarte pour des déformations plus grandes, en particulier en compression. La base SZ tend à exagérer la dureté du silicium en compression. En conséquence, on peut s'attendre à une surestimation des limites élastiques en terme de contrainte, lors du processus de nucléation des dislocations, notamment en compression. En traction, le comportement du silicium avec la base SZ reste relativement proche de celui avec la base DZP, en particulier au niveau des variations de la contrainte réelle. Du point de vue de la limite élastique théorique (déformation correspondant au maximum de la contrainte réelle en traction), la base SZ donne une valeur de 23.4 % (39 GPa) semblable à celle obtenue avec la base DZP qui est de 25.0 % (42 GPa) (Tab. 5.2). Comme en compression, la base SZ tend à surestimer la contrainte réelle, mais elle reproduit correctement la limite élastique théorique du silicium. Finalement, pour un gain en temps de calcul considérable, proche d'un facteur 10, la base SZ permet de décrire de manière satisfaisante le régime élastique du silicium ainsi que sa limite élastique théorique suivant [011]. Intéressons nous maintenant à un autre point important de comparaison, relatif au changement de liaisons atomiques dans le shuffle set.

5.2.3 Cisaillements homogènes du silicium massif

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 3, les cisaillements homogènes du silicium massif constituent un point de comparaison fort entre les différentes techniques de calcul, car le changement de liaisons atomiques lors du cisaillement des plans, est l'élément clef pour pouvoir nucléer, puis faire glisser une dislocation. Nous avons donc réalisé les

mêmes calculs de cisaillements homogènes des plans denses $\{111\}$ suivant une direction $[110]$ avec les bases SZ et DZP et nous les avons comparé à ceux déjà réalisés en ondes planes (OP) avec le code ABINIT (chapitre 3). Ici, les calculs effectués avec la base OP seront pris comme référence, car, pour un nombre suffisant d'onde planes, cette base permet de représenter précisément les fonctions d'ondes électroniques du système. La technique de simulation est décrite dans le chapitre 3 et les paramètres des calculs sont regroupés dans l'annexe B.

Nous avons représenté la variation d'énergie par atome au cours du cisaillement pour les 3 bases utilisées, ainsi que la contrainte de cisaillement σ_{23} présente dans le cristal (Fig. 5.2). Tout d'abord, nous pouvons observer que les différentes courbes sont qualitativement très proches de celles obtenues à partir de la base OP. Les courbes d'énergie sont toutes symétriques et atteignent une valeur nulle à la fin du cisaillement appliqué (122 %). Comme avec les bases d'ondes planes, les bases DZP et SZ permettent de retrouver la structure cubique diamant du silicium, grâce à un cisaillement le long des plans $\{111\}$ du shuffle set, correspondant à un glissement égal au vecteur de Burgers d'une dislocation parfaite dans chaque plan du shuffle set. Cependant, à la moitié du cisaillement total appliqué, la base DZP surestime légèrement le maximum de l'énergie qui passe de 0.35 eV par atome pour la base OP à 0.40 eV par atome pour la base DZP. Cet effet est encore amplifié pour la base SZ où le maximum atteint 0.50 eV par atome.

Les courbes de contrainte obtenues avec la base SZ et DZP, ont des formes relativement douces et assez proches de la courbe calculée avec la base OP (Fig. 5.2). Si nous comparons les limites élastiques théoriques (déformation correspondant à la contrainte de cisaillement maximale), on remarque que quelle que soit la base, elles sont atteintes à 24.5 % de déformation (20 % de la déformation totale) (Tab. 5.3). Cependant, les maximums des contraintes de cisaillement changent d'une base à l'autre. La base OP donne une contrainte de cisaillement de 7.96 GPa, la base DZP de 9.83 GPa et la base SZ de 12.61 GPa. Finalement, les écarts entre les bases DZP et SZ d'une part, et la base OP d'autre part, restent quantitatifs et apparaissent davantage sur des grandeurs intensives comme les contraintes que sur des grandeurs extensives telles que les déformations. Dans ces conditions, la base SZ semble suffisante pour représenter le comportement du silicium et en particulier les changements de liaisons atomiques au cours du cisaillement.

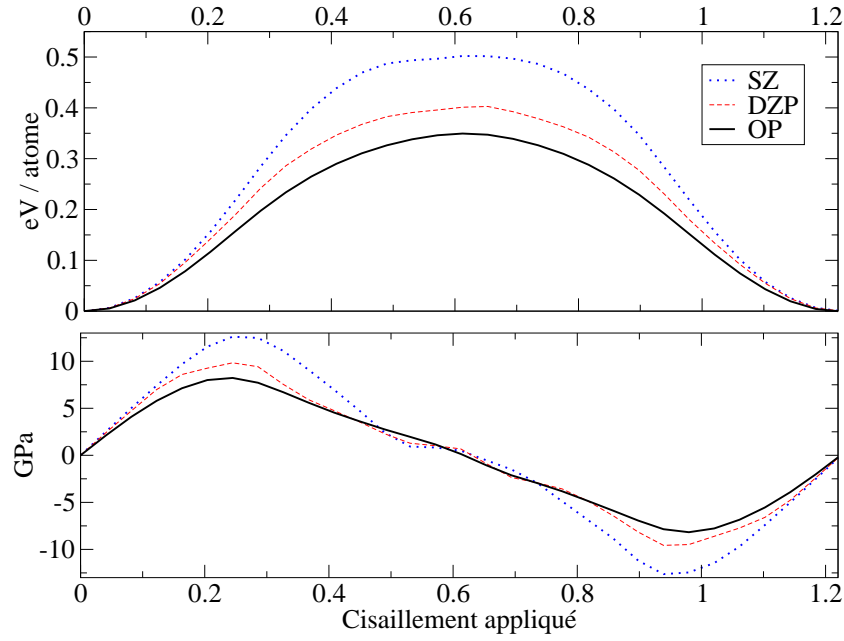


FIG. 5.2 – Graphe supérieur : variation de l'énergie atomique au cours du cisaillement. Graphe inférieur : contraintes de cisaillement σ_{23} pour les différentes bases.

TAB. 5.3 – Limites élastiques théoriques en cisaillement obtenues en DFT-LDA avec les bases ondes planes, DZP et SZ, à 0 K et à volume constant.

	Ondes planes	DZP	SZ
GPa	7.95	9.83	12.61
%	24.5	24.5	24.5
% de γ_{tot}	20	20	20

5.2.4 Conclusion

Nous venons de réaliser différents calculs afin de comparer les bases OP, DZP et SZ. Les bases OP et DZP prises comme bases de référence permettent de retrouver les coefficients élastiques du silicium déterminés expérimentalement. Bien que la base SZ ne permette pas de retrouver exactement ces valeurs, elle décrit relativement bien l'ensemble des modules de cisaillement et en particulier celui intervenant dans le glissement des dislocations le long des plans $\{111\}$. De plus, les déformations suivant $[011]$ ont montré que la base SZ est également capable de décrire les déformations linéaires et élastiques du silicium de la même façon que la base DZP. Du point de vue des contraintes, les limites élastiques théoriques déterminées avec la base SZ et la base DZP sont atteintes pour approximativement le

même taux de déformation. Cependant, la base SZ tend à surévaluer les contraintes locales du matériau. Les cisaillements homogènes ont confirmé cette tendance, avec une très bonne description de la limite élastique théorique de cisaillement mais une légère surestimation de la contrainte de cisaillement correspondante.

Dans la suite de notre étude, nous voulons modéliser le processus de nucléation des dislocations à partir d'une marche sur un cristal contraint. Comme dans l'étude précédente, nous allons appliquer des déformations correspondant à une contrainte uniaxiale, il se peut alors que la contrainte réelle s'éloigne plus ou moins fortement de la contrainte linéaire appliquée. Cependant, ce problème ne devrait pas perturber qualitativement les résultats, du moins en terme de déformation. Nous avons donc choisi de modéliser le silicium en utilisant la base SZ de manière à pouvoir traiter les plus grands systèmes possibles. Toutefois, pour conforter nos résultats, nous allons également réaliser un calcul avec la base DZP mais sur un système de dimensions plus petites.

5.3 Modèles et méthode de simulation

Dans le but d'optimiser les temps de calculs par rapport aux dimensions des systèmes, nous avons utilisé des boîtes de simulation différentes de celles utilisées avec les potentiels semi-empiriques. Nous avons choisi un cristal formé par deux surfaces parallèles libres, et sur chaque surface nous avons disposé une seule marche (Fig. 5.3-a à gauche). Pour modéliser un système semi-infini, nous avons appliqué des conditions aux limites périodiques suivant la ligne de marche et suivant sa normale parallèle à la surface, mais légèrement inclinées comme indiqué sur la figure 5.3-a à gauche, de sorte que la répétition du système représente une tranche de silicium délimitée par deux surfaces vicinales, parallèles et infinies. Ces conditions permettent de diviser par deux le nombre d'atomes des systèmes simulés, par rapport à celles utilisées avec les potentiels empiriques et de supprimer la zone gelée en fond de boîte. Contrairement aux potentiels empiriques, les méthodes *ab initio* permettent d'obtenir les reconstructions les plus complexes des surfaces (100). Nous avons choisi ici une reconstruction $p(2 \times 1)$ asymétrique, pour limiter la dimension du système suivant la ligne de marche (Fig. 5.3-a à droite). Comme les autres reconstructions ($p(2 \times 2)$ et $c(4 \times 2)$) ne sont que légèrement plus stables [29], nous pensons qu'elles n'influenceront pas de manière significative les résultats, car ces variations d'énergie sont négligeables

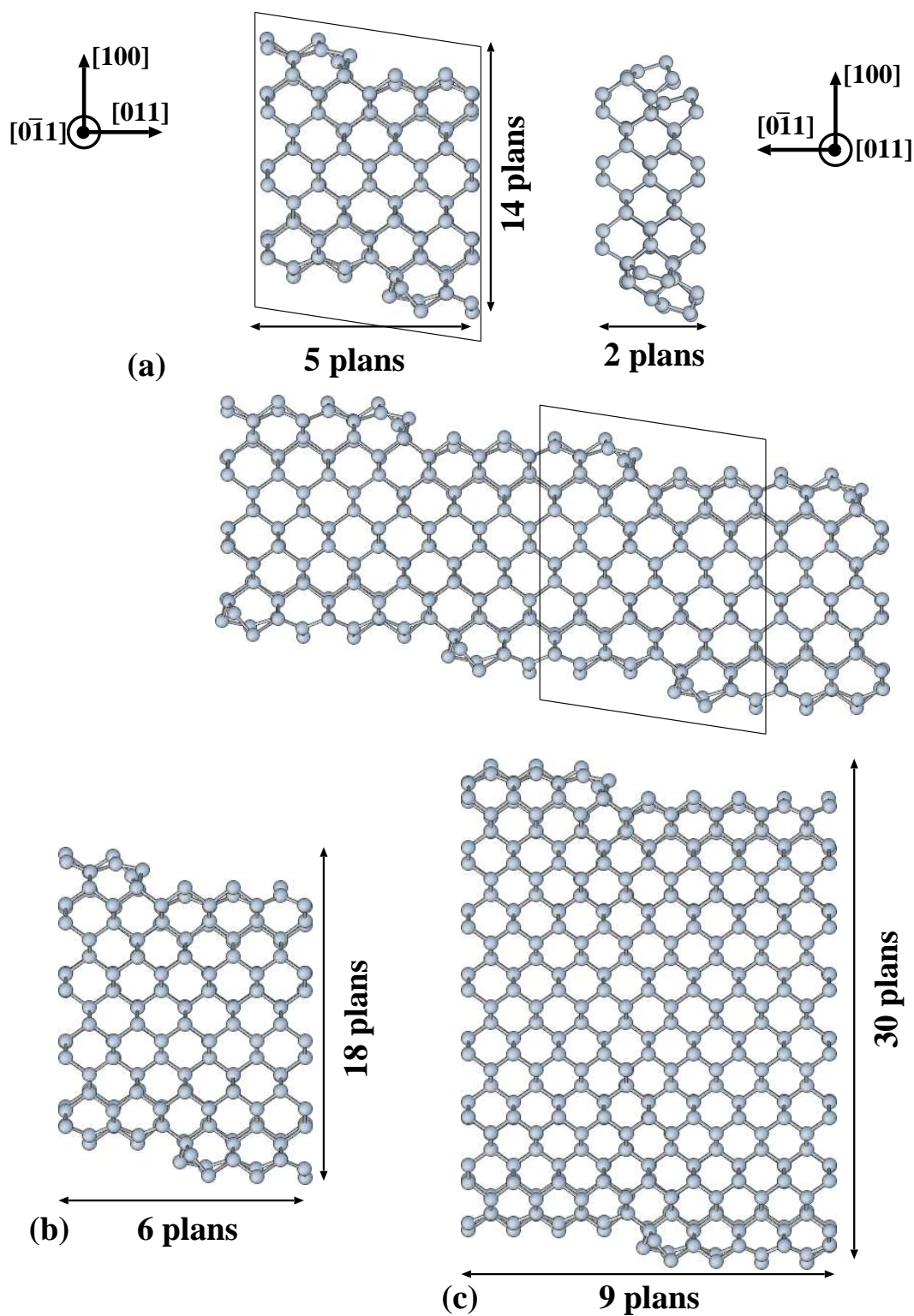


FIG. 5.3 – Cellules de simulation utilisées pour les calculs *ab initio* effectués avec le code SIESTA : (a) système de 124 atomes projeté suivant $[0\bar{1}1]$ (à gauche), $[011]$ (à droite) et dupliqué 3 fois en respectant les conditions périodiques (en bas), (b) système de 196 atomes et (c) de 508 atomes.

devant les énergies considérables mises en jeu par les contraintes appliquées. Pour des raisons liées aux petites dimensions des systèmes, nous avons disposé deux marches D_B non reconstruites, une sur chaque surface, de telle sorte que les plans de glissement passant par ces marches soient séparées par un ensemble glide (fig. 5.3-a en bas). Ce choix permet d'une part que les plans de glissements ne soient pas confondus, car cela pourrait faciliter le cisaillement du plan passant par les marches. D'autre part, dans le cas où deux dislocations sont émises simultanément à partir de chaque marche, la force d'attraction existant entre les dislocations peut les faire dévier de leur plan de glissement. Comme un seul plan atomique les sépare, le désordre créé dans le système est minimisé, facilitant ainsi l'interprétation des résultats. Nous avons réalisé les calculs sur trois systèmes de tailles différentes. Le plus petit comporte 124 atomes répartis en 14, 5 et 2 plans atomiques suivant $[100]$, $[110]$ et $[1\bar{1}0]$ respectivement. Le système intermédiaire comporte 196 atomes répartis en 18, 6 et 2 plans atomiques, et le plus grand contient 508 atomes (30, 9 et 2).

Pour déformer le système nous avons appliqué une contrainte uniaxiale désorientée de 22.5° en compression de manière à favoriser la formation de la dislocation parfaite 60° . Pour cela nous avons déterminé les déformations correspondantes grâce à la théorie de l'élasticité linéaire et nous avons appliqué des incréments successifs de 1.5 GPa ($\simeq 1\%$ de déformation) sur le système. Entre chaque incrément, les positions atomiques sont relaxées jusqu'à ce que les forces sur chaque atome soient inférieures à $0.04 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$. Pour développer les fonctions d'ondes électroniques, nous avons utilisé la base SZ pour tous les systèmes et la base DZP uniquement pour le plus petit. Les différents paramètres utilisés dans le code SIESTA, sont regroupés en annexe B.

5.4 Résultats

5.4.1 Petits systèmes (bases DZP et SZ)

Nous avons réalisé le premier calcul avec la base DZP sur le système de 124 atomes. Jusqu'à -13.4% de déformation (en compression), le système se déforme de manière élastique (Fig. 5.4-b). A -14.4% , les atomes en bord de marches se lient avec les atomes de la terrasse inférieure en combinant leurs liaisons pendantes pour former de nouvelles liaisons covalentes (Fig. 5.4-c). Puis, au cours de la relaxation, la marche de la surface supérieure

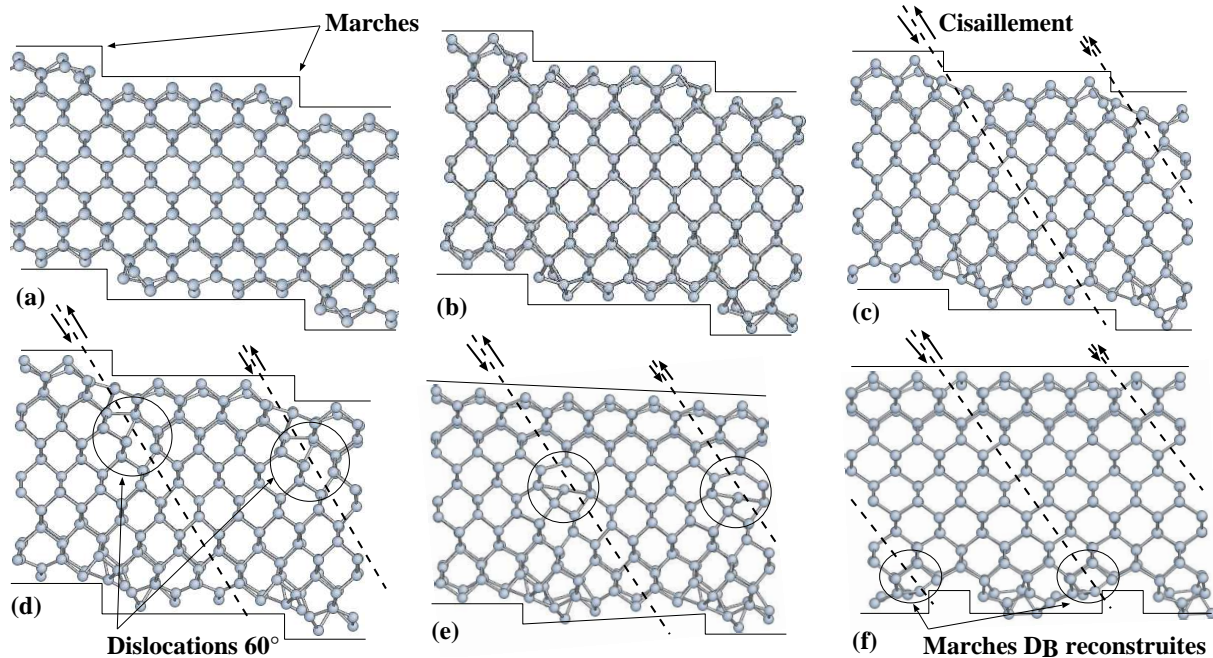


FIG. 5.4 – Système de 124 atomes dupliqué 2 fois; calculs réalisés avec la base DZP. (a) Système non déformé, (b) déformé de -13.4 %, (c) formation de liaisons atomiques entre la marche et la terrasse inférieure à -14.4 %, (d) dislocation nucléée dans le plan du shuffle set passant par la marche (-14.4 %), (e) immobilisation de la dislocation (-14.4 %) et (f) formation d’une marche D_B reconstruite à -15.6 % de déformation. Notons que les conditions aux limites périodiques sont toujours inclinées, cependant, pour une question de lisibilité, nous avons fait pivoter l’image (f) du système pour que la surface supérieure reste horizontale. Rappelons également que les liaisons atomiques sont tracées sur le seul critère de la distance entre atomes.

disparaît progressivement, des liaisons covalentes se rompent au niveau de la marche pour nucléer une dislocation parfaite rectiligne en volume. Cette dislocation glisse le long d’un plan $\{111\}$, par formation et rupture de liaisons covalentes au niveau du coeur de la dislocation, avant de s’arrêter au milieu de la boîte de simulation (Fig. 5.4-d et -e). Notons que la dislocation a été nucléée dans le plan $\{111\}$ du shuffle set passant par la marche. En augmentant la contrainte compressive, la dislocation poursuit son glissement et émerge sur la surface opposée en formant une marche D_B reconstruite (Fig. 5.4-f). Finalement, la surface supérieure est complètement plane et sans marche, alors que la surface inférieure comporte deux marches opposées très proches l’une de l’autre. Le cristal a rétréci suivant $[011]$, ce qui a permis de relaxer la contrainte appliquée. Finalement, il n’y a pas eu de nucléation de dislocation à partir de la marche D_B non reconstruite située sur la surface inférieure. Cependant, nous pouvons remarquer que cette marche a subi une légère reconstruction. Ceci est probablement lié à la forte contrainte appliquée sur le système qui

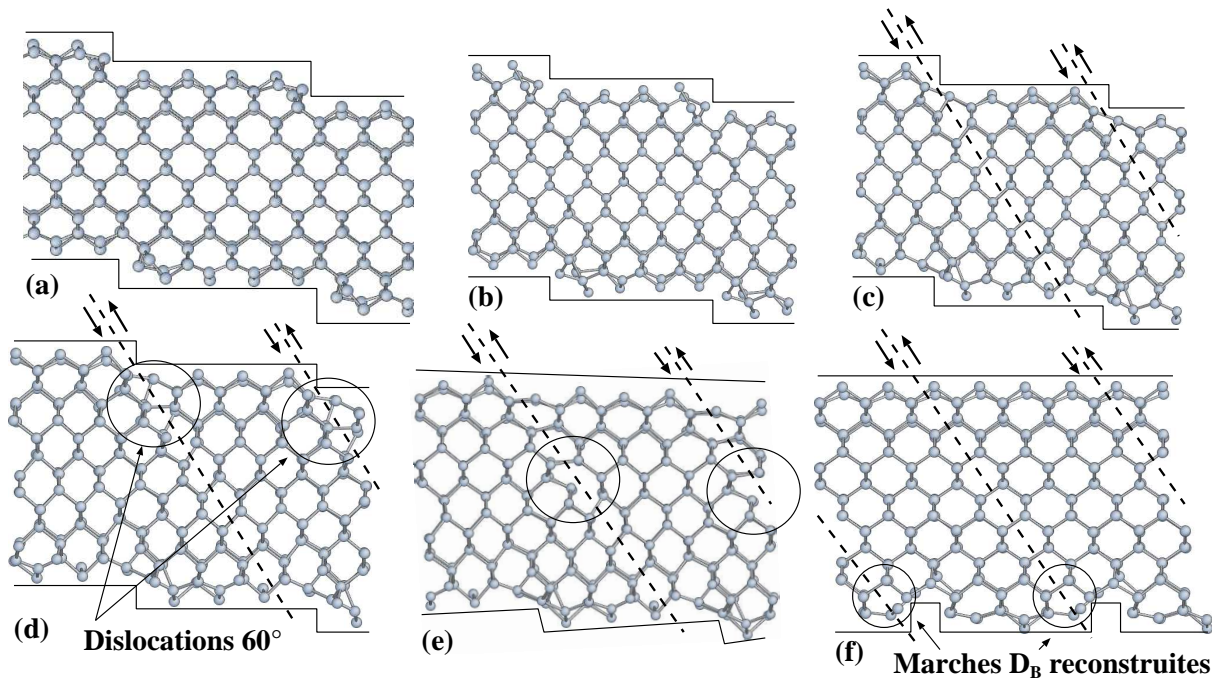


FIG. 5.5 – Système de 124 atomes dupliqué 2 fois; calculs réalisés avec la base SZ. (a) Système non déformé, (b) déformé de -11.5 %, (c) formation de liaisons atomiques entre la marche et la terrasse inférieure à -12.5 %, (d) dislocation nucléée dans le plan du shuffle set passant par la marche (-14.6 %), (e) glissement de la dislocation (-14.6 %) et (f) formation d’une marche D_B reconstruite (-14.6 %).

a modifié la configuration atomique de la marche.

Nous avons réalisé le même calcul sur le système de 124 atomes, mais avec la base minimale SZ. Comme pour la base DZP, le système commence par se déformer élastiquement jusqu’à -11.5 % suivant l’axe de contrainte (Fig. 5.5-b). Puis, les atomes en bord de marche se lient avec ceux de la terrasse inférieure pour un taux de déformation de -12.5 %, légèrement plus faible que pour la base DZP (Fig. 5.5-c). A -14.6 %, la marche commence à disparaître pour donner naissance à une dislocation parfaite dans un plan du shuffle set. Cette dislocation glisse le long du même plan et émerge sur la surface opposée, sans que l’on ait besoin d’augmenter la contrainte (Fig. 5.5-d à -f). Une marche D_B non reconstruite est alors formée sur la surface opposée. Finalement pour un taux de déformation semblable, les deux bases fournissent des résultats similaires.

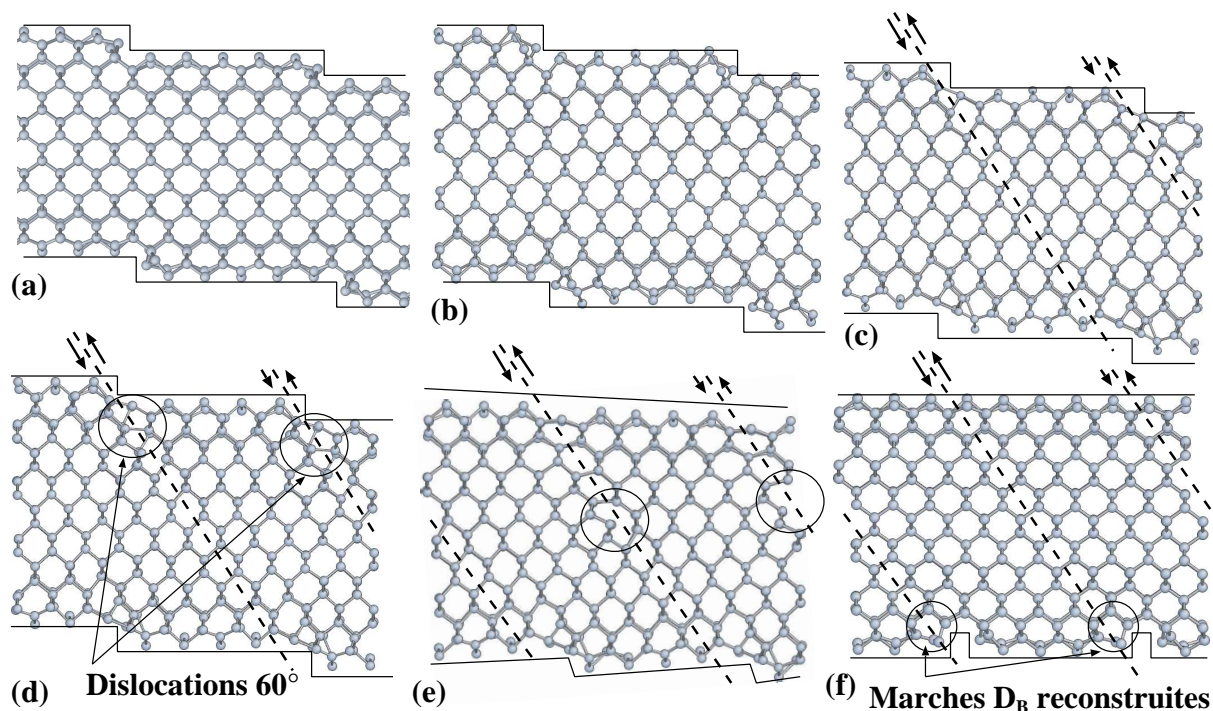


FIG. 5.6 – Système de 196 atomes dupliqué 2 fois; calculs réalisés avec la base SZ. (a) Système non déformé, (b) déformé de -10.4 %, (c) liaisons atomiques entre la marche et la terrasse inférieure à -11.5 %, (d) dislocation nucléée dans le plan du shuffle set passant par la marche (-13.6 %), (e) glissement de la dislocation (-13.6 %) et (f) formation d'une marche D_B reconstruite (-13.6 %).

5.4.2 Grands systèmes (base SZ)

Après avoir vérifié que les deux bases reproduisent qualitativement les mêmes événements plastiques, nous avons considéré de plus grands systèmes. Les résultats obtenus avec celui comportant 196 atomes sont identiques à ceux obtenus avec le système de 124 atomes, mis à part que les différents événements apparaissent pour des déformations légèrement plus faibles. Les atomes de la marche se lient avec ceux de la terrasse inférieure pour -11.5 % de déformation (Fig. 5.6-c), la marche disparaît ensuite en nucléant une dislocation 60° dans le plan du shuffle set à -13.6 % (Fig. 5.6-d et -e), qui émerge sur la surface opposée en formant une marche D_B reconstruite (Fig. 5.6-f). Le calcul sur le plus grand système (508 atomes) est actuellement en cours, mais nous obtenons déjà des résultats similaires à ceux décrit pour le système de 196 atomes, avec la même dislocation 60° nucléée dans le plan du shuffle passant par la marche (Fig. 5.7). Au moment de la rédaction de cette thèse, la dislocation a seulement parcouru une distance équivalente à trois vecteurs de Burgers d'une dislocation 60° , et continue à glisser en direction de la

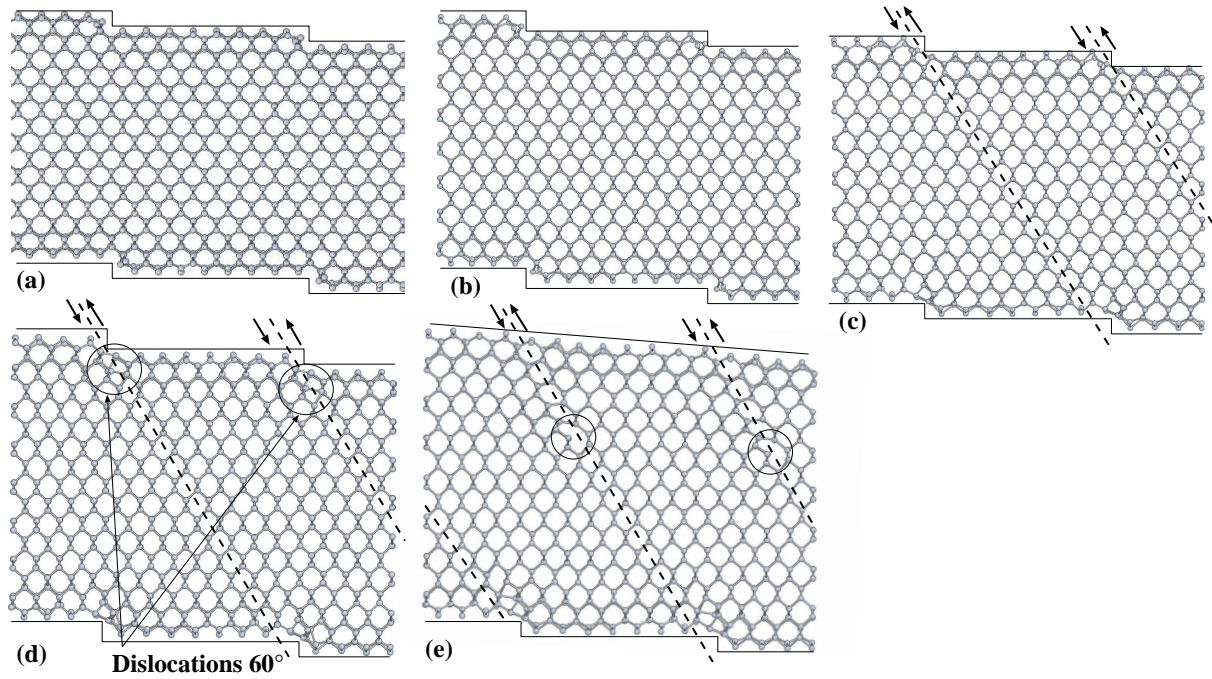


FIG. 5.7 – Système de 508 atomes dupliqué 2 fois; calculs réalisés avec la base SZ. (a) Système non déformé, (b) déformé de -8.3 %, (c) liaisons atomiques entre la marche et la terrasse inférieure à -10.4 %, (d) dislocation nucléée dans le plan du shuffle set passant par la marche (-13.6 %), (e) glissement de la dislocation (-13.6 %).

surface opposée au fur et à mesure de la relaxation des forces (Fig. 5.7-e).

5.4.3 Saturation des liaisons pendantes par des hydrogènes

Pour déterminer le rôle des surfaces libres lors du mécanisme de nucléation des dislocations, nous avons saturé toutes les liaisons pendantes des surfaces et des marches pour les rendre moins réactives. Contrairement aux autres systèmes, nous avons disposé les marches sur chaque surface de telle sorte qu'elles coupent le même plan de glissement afin de faciliter la nucléation des dislocations (Fig. 5.8-a). Le système comporte 128 atomes et les fonctions d'ondes sont représentées par la base SZ.

L'observation du système relaxé et non déformé montre que les surfaces (100) initialement reconstruites $p(2 \times 1)$ asymétrique ont évolué vers une reconstruction $p(2 \times 1)$ symétrique (Fig. 5.8-a et -b). La présence des atomes d'hydrogène empêche l'inclinaison des dimères de surface, car les électrons des liaisons pendantes se localisent pour former des liaisons covalentes avec les atomes d'hydrogène.

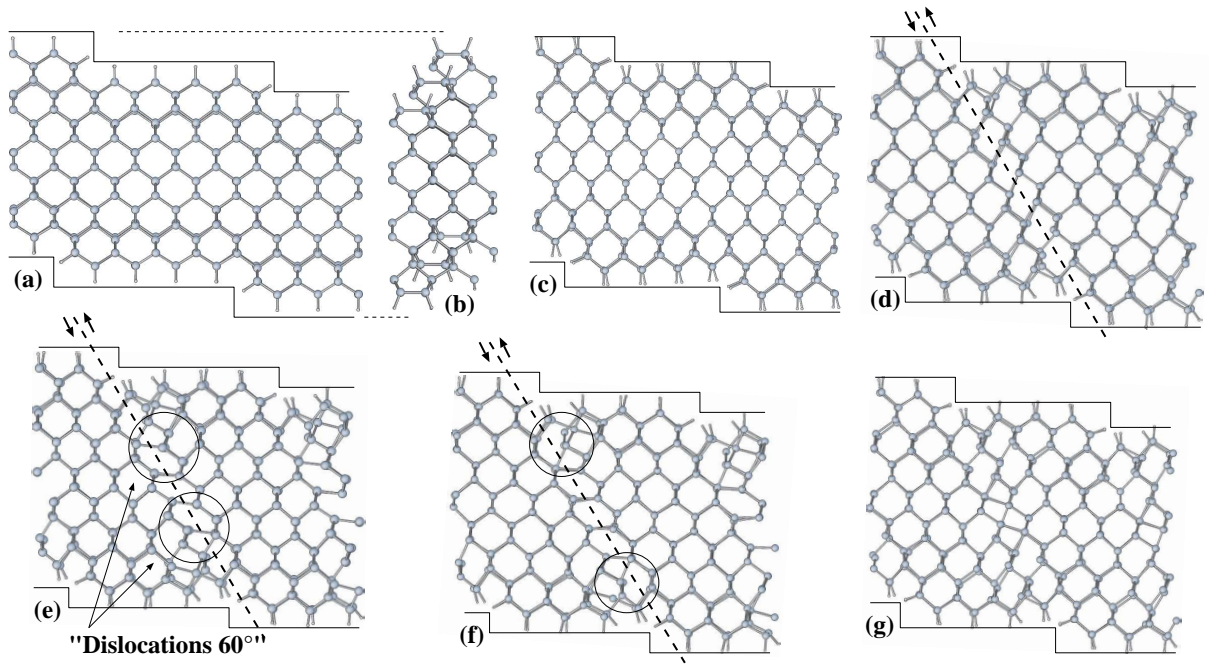


FIG. 5.8 – Système de 128 atomes dupliqué 2 fois; calculs réalisés avec la base SZ. Système non déformé projeté le long de $[0\bar{1}1]$ (a) et de $[011]$ (b), (c) déformé de -15.6 %, (d-f) cisaillement du plan $\{111\}$ passant par les marches avec formation d'un dipôle (-16.7 %), (g) réarrangement atomique sans dislocation apparente (-16.7 %). Les atomes d'hydrogène sont représentés par les petites sphères.

L'application de la contrainte uniaxiale désorientée de 22.5° déforme le cristal de manière élastique jusqu'à des taux de compression très élevés d'environ -15.6 % (Fig. 5.8-c). Puis à -16.7 %, au cours du même cycle de relaxation, le plan $\{111\}$ du shuffle set passant par les deux marches commence à se cisailier sur quasiment toute sa longueur. Comme ce cisaillement n'affecte pas les marches, il en résulte deux dislocations 60° de vecteur de Burgers opposés formant un dipôle. Les deux dislocations sont situées à proximité des marches et localisées dans le plan $\{111\}$ du shuffle set. Cependant, comme ces dislocations sont relativement proches l'une de l'autre, elles sont soumises à de fortes interactions. Il en résulte que le déplacement relatif localisé dans le plan du shuffle set entre ces dislocations est inférieur à une translation du réseau périodique permettant de retrouver le cristal parfait (Fig. 5.8-d à -f). A la fin de la relaxation, ces dislocations n'ont pas réussi à émerger du cristal et des réarrangements atomiques sur l'ensemble du volume permettent d'accommoder la contrainte appliquée (Fig. 5.8-g). Finalement, le système s'est déformé plastiquement en volume sans perturber la configuration initiale des surface et des marches. Notons également que les évènements décrits ci-dessus sont observés au

cours du même cycle de relaxation pour une contrainte appliquée constante. Comme la relaxation des positions atomiques est réalisée de manière statique, seule l'étape finale de relaxation peut avoir une signification physique. Les étapes intermédiaires sont liées à la technique de relaxation utilisée et ne correspondent pas toujours à la dynamique du mouvement des dislocations.

5.5 Discussion

5.5.1 Validité de la base et des dimensions des systèmes

Les calculs en compression désorientée de 22.5° sur des systèmes de 124 atomes avec les bases DZP et SZ ont conduit à des résultats qualitativement équivalents. La même marche disparaît pour nucléer une dislocation 60° dans le plan du shuffle set passant par cette marche. Ces calculs nous permettent de conforter la validité de la base SZ comme énoncée précédemment lors des calculs sur le silicium massif. A partir des calculs de cisaillement homogène, nous avons vu que les limites élastiques théoriques de cisaillement sont atteintes pour le même taux de déformation avec ces deux bases, bien que les contraintes locales soient différentes d'une base à l'autre. Nous retrouvons ici le même résultat pour les systèmes avec marche. Les limites élastiques correspondant à la nucléation des dislocations sont de -14.4 % pour la DZP et -14.6 % pour la SZ, ce qui est cohérent avec l'observation précédente sur les limites élastiques théorique de cisaillement.

Nous avons ensuite augmenté la taille des boîtes de simulations pour essayer d'évaluer l'influence sur les interactions entre dislocations, entre marches et entre surfaces. Les résultats montrent que la limite élastique diminue comme la taille de boîte augmente, passant de -14.6 % pour le système de 124 atomes à -13.6 % pour le système de 196 atomes. Puis, la limite élastique semble atteindre une valeur limite, car elle reste identique pour le système de 508 atomes. Nous pouvons donc conclure que les dimensions, bien que petites, sont suffisantes pour décrire le processus de nucléation des dislocations.

5.5.2 Phénomènes physiques impliqués dans le processus de nucléation des dislocations

Ces calculs ont montré que les marches de surfaces sont effectivement des sites privilégiés pour les déformations plastiques par rapport aux surfaces planes. Toutefois, comme les limites élastiques obtenues sont très élevées, les défauts de petites tailles restent de faibles concentrateurs de contraintes. Précédemment avec le potentiel de Stillinger-Weber, nous avons vu que les marches de plus grandes hauteurs (par exemple les marches de clivage) diminuent significativement les limites élastiques. La concentration de contrainte au voisinage des marches semble donc liée à leur hauteur. Nous pouvons donc nous attendre à la même diminution de la limite élastique avec les méthodes *ab initio*. Les événements plastiques observés à partir des marches correspondent à des dislocations, ce qui prouve que les marches peuvent aider la nucléation des dislocations. De plus, ce sont toutes des parfaites 60° conformément aux prévisions basées sur l'analyse du facteur de Schmid. Cependant, bien que la parfaite 60° soit favorisée de la même façon dans les deux ensembles de plans, seule la dislocation parfaite dans le shuffle set a été nucléée. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse habituellement avancée, basée sur le fait qu'un glissement d'une parfaite dans le shuffle set nécessite de couper trois fois moins de liaisons que dans le glide set. A 0 K, le glissement des dislocations est donc possible dans les plans du shuffle set, en accord avec les observations réalisées sur des échantillons déformés à basse température et sous haute pression de confinement [60, 114].

Avant de discuter du processus de nucléation des dislocations, nous pouvons noter qu'une seule marche est source de dislocations alors que la géométrie des marches sur les deux surfaces semble identique. En fait, la sélection d'une des deux marches est directement liée aux reconstructions dissymétriques des surfaces. Les transferts de charge au niveau de la surface autorisent des reconstructions complexes des surfaces. Pour cette étude, nous avons choisi une reconstruction $p(2 \times 1)$ asymétrique, et sur chaque surface les dimères ont une inclinaison antisymétrique. La configuration des marches sur les surfaces n'est donc pas identique, ce qui brise la symétrie du système. Par conséquent le point d'instabilité du cristal n'est pas atteint en même temps pour les deux marches, ce qui explique les résultats.

Si nous nous intéressons au processus de nucléation des dislocations en *ab initio*, on

remarque qu'il est initié par la formation de liaisons atomiques entre les atomes en bord de marche et les atomes constituant les dimères de la terrasse inférieure. Bien que les liaisons soient tracées sur le seul critère de la distance entre atomes, nous avons pu mettre en avant l'importance des liaisons pendantes pour faciliter la nucléation des dislocations, en réalisant un calcul où toutes les liaisons pendantes des surfaces et des marches sont saturées par des atomes d'hydrogène. Dans ce cas, les déformations plastiques apparaissent pour une compression de -16.7 % supérieure à celle du système sans hydrogène (-14.6 %). Ces déformations plastiques sont localisées initialement le long du plan du shuffle set passant par les deux marches. Or, comme les liaisons pendantes sont saturées, la réactivité de la marche est fortement diminuée. En conséquence, les déformations sont principalement occasionnées par le défaut de structure de la surface, i.e. la marche, qui brise localement la symétrie du système, entraînant une concentration de contrainte en son voisinage. Lorsque le cisaillement localisé dans le plan du shuffle set passant par les marches atteint le point d'instabilité du cristal, le cisaillement s'amplifie brusquement jusqu'à une valeur correspondant approximativement à un déplacement des plans équivalent à un vecteur de Burgers d'une dislocation parfaite. Cependant, le cisaillement du plan du shuffle set est bloqué au niveau des surfaces, de telle sorte que deux dislocations parfaites 60° semblent se former à l'intersection des surfaces et du plan de glissement, sans que les marches puissent disparaître. Deux effets peuvent expliquer ces observations. D'une part, le mécanisme de nucléation des dislocations opère par rupture et formation de liaisons atomiques ; il faut alors briser la liaison atomique Si-H avant de pouvoir former une liaison Si-Si. Or sans température, il n'y a pas désorption d'hydrogène, ce qui peut expliquer que le système préfère accommoder la contrainte par des déformations en volume. D'autre part, nous avons vu que les marches élémentaires sont de très faibles concentrateurs de contraintes. Dans ces conditions, la saturation des liaisons pendantes peut freiner la nucléation et donc augmenter la limite élastique qui permet d'initier la dislocation. Cette limite pourrait alors devenir supérieure à la limite élastique théorique du cristal, expliquant ainsi les déformations en volume.

5.6 Conclusion

Nous avons réalisé tout d'abord une comparaison de différentes bases localisées pouvant décrire les fonctions d'ondes pour nos systèmes avec une base d'ondes planes. Il en est ressorti que la base minimale SZ fournissait le meilleur rapport qualité performance pour notre étude. Nous avons pu valider cette conclusion en réalisant un calcul de nucléation de dislocations à partir de marches, sur un petit système avec la base DZP, servant de référence, et la base SZ. Les résultats montrent que les marches peuvent en effet être des sources de dislocations, en particulier de dislocations parfaites 60° , appartenant aux plans du shuffle set. Les simulations réalisées sur de plus grands systèmes avec la base SZ ont conduit aux mêmes évènements plastiques, ce qui semble montrer que les dimensions des systèmes n'affectent pas sensiblement les résultats.

Les résultats obtenus en *ab initio* ont également confirmé que la nucléation des dislocations à partir d'une marche élémentaire est relativement difficile, car elle nécessite d'appliquer de grandes déformations. Cependant, il est prévisible que les marches de plus grandes hauteurs (marches de clivage) permettraient de diminuer sérieusement les limites élastiques, facilitant ainsi la nucléation des dislocation. Les expériences réalisées sous haute pression de confinement et à basse température, tendent à conforter ce résultat. En effet, les dislocations observées semblent provenir des marches de clivage et non des marches élémentaires de surface [15, 14]. Ceci avait déjà été proposé par Zhou *et al.* [10] à partir d'une étude analytique, qui montre que les marches de clivage sur un système contraint doivent être suffisamment grandes pour permettre d'atteindre localement la limite élastique théorique du matériau. Finalement, cette étude *ab initio* a aussi permis de montrer que la nucléation des dislocations à partir des marches dépend fortement de la présence des liaisons pendantes au niveau de la marche, qui permettent de faciliter le processus de nucléation des dislocations par rupture et reformation de liaisons covalentes au niveau du coeur de la dislocation.

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons étudié, au moyen de simulations atomistiques, le rôle des marches de surface dans le processus de nucléation des dislocations dans un matériau covalent modèle, comme le silicium, lorsqu'on le soumet à une contrainte. Dans un tel matériau, que l'on peut élaborer avec une faible densité de défauts, la formation de dislocations à partir de la surface est un mécanisme important de la plasticité, tout particulièrement pour les matériaux nanostructurés, couches minces, nanograins, whiskers... L'étude de ces mécanismes est cruciale, notamment en micro-électronique, afin de maîtriser la formation des dislocations, nuisibles aux propriétés électriques des composants, mais également pour comprendre la transition fragile-ductile qui est en partie contrôlée par la nucléation des dislocations en tête de fissure. Les marches ont été proposées comme des sources potentielles de dislocations car elles permettent de concentrer localement les contraintes. L'étude expérimentale des premiers stades de la nucléation des dislocations par ce mécanisme reste relativement difficile, c'est pourquoi nous avons réalisé des calculs atomistiques pour les simuler.

Pour modéliser une marche quasi-isolée, il a été nécessaire d'utiliser de grands systèmes. Comme l'emploi de tels systèmes ne peut se faire par des méthodes *ab initio* sans un coût très important en temps de calcul, nous avons choisi une première approche du problème par des méthodes semi-empiriques classiques. Pour déterminer le potentiel le mieux adapté pour notre étude, nous avons comparé trois potentiels semi-empiriques modélisant le silicium, avec une technique DFT-LDA [121], dans des conditions susceptibles d'être rencontrées lors de la nucléation des dislocations. L'étude *ab initio* des déformations du silicium mono-cristallin suivant [011] montre tout d'abord de très fortes limites élastiques. Un calcul de cisaillements homogènes du silicium massif le long des plans {111} dans la direction $\langle 110 \rangle$ a également été réalisé. Les calculs DFT-LDA ont montré que

quasiment l'ensemble de la déformation appliquée se concentre dans les plans du shuffle set, alors que les plans du glide set subissent une faible déformation élastique qui varie linéairement par rapport à la contrainte présente dans le matériau. Pour les grandes déformations, ce sont les liaisons covalentes du shuffle set qui se brisent puis se reforment avec un atome voisin. A partir de l'analyse de la densité électronique, nous avons observé que les fortes déformations des plans du shuffle set provoquent la disparition temporaire du caractère covalent des liaisons atomiques de ces plans au profit d'un état métallique.

L'analyse des cisaillement homogènes a montré que seuls le potentiel SW et EDIP reproduisent les glissements dans le shuffle set. Cependant, les limites élastiques théoriques de cisaillement et de traction suivant [011] sont mieux décrites par le potentiel SW. De plus, les différentes courbes d'énergie et de contrainte déterminées à partir de ce potentiel sont relativement douces et surtout sans singularité en accord avec les courbes obtenues par des méthodes *ab initio*. L'analyse des γ -surface indique également que le potentiel SW est le mieux adapté pour représenter les maxima des forces de rappel dans les différents plans de glissement relatifs aux contraintes de cisaillement. Par conséquent nous avons retenu le potentiel SW pour étudier la nucléation des dislocations à partir des marches de surface sur un cristal contraint.

Les résultats obtenus avec le potentiel de Stillinger-Weber ont montré que les marches élémentaires de surface sont effectivement des sites privilégiés pour la nucléation des déformations plastiques, les limites élastiques étant systématiquement plus faibles que celles des systèmes sans marche [122]. Toutefois, comme cette diminution est peu importante, les marches élémentaires restent de faibles concentrateurs de contraintes. De plus, nous avons vu que les limites élastique diminuent lorsque la hauteur des défauts et/ou la température augmentent. L'analyse des déformations plastiques montre la nucléation de dislocations à partir des marches, principalement de type 60° , qui ont toutes glissé dans les plans du shuffle set. Les marches peuvent donc agir comme des sources de dislocation. Cependant, l'activation reste difficile lorsque les marches sont de faibles hauteurs. Notre étude a également montré que la contrainte de cission résolue dans les plans de glissement (dépendant de l'orientation de la contrainte appliquée) et la contrainte de Peierls (dépendant du type des dislocations) sont des critères importants pour déterminer le type de dislocation qui va être nucléée.

Dans tous les cas, les dislocations ont été nucléées dans les plans du shuffle set. Ce

résultat est en accord avec les expériences faites à basse température et sous haute pression de confinement. A haute température (régime ductile), les expériences montrent que la déformation du silicium s'accompagne de la nucléation et de la propagation de boucles de dislocations dans les plans du glide set, contrairement à nos résultats. Cependant, ce désaccord apparent est lié aux dimensions trop petites de nos systèmes de simulation suivant la ligne de marche, qui empêchent la nucléation des doubles décrochements et par la suite, des boucles de dislocation. Nos résultats ne sont donc pas en contradiction avec les expériences.

L'analyse des déplacements relatifs le long des plans de glissement a montré une différence majeure dans le mécanisme de nucléation des dislocations dans les métaux (CFC) et dans les semi-conducteurs (cubique diamant) [123]. Contrairement aux métaux, aucun cisaillement significatif des plans de glissement ne précède la nucléation des dislocations. Dans les métaux, ce cisaillement est dû à un couplage fort entre l'écartement des plans de glissement et la contrainte de cisaillement le long de ces mêmes plans. Dans les semi-conducteurs, ce couplage est donc relativement faible comparé à celui dans les métaux. Cette différence de comportement peut être attribuée à la structure cristalline (CFC - cubique diamant) et/ou à la nature des liaisons atomiques (covalente-métallique). En fait, la nucléation dans les semi-conducteurs semble opérer par rupture et recombinaison de liaisons covalentes au niveau du coeur étroit de la dislocation, alors que dans les métaux, le changement de voisin se fait de manière plus collective au niveau du coeur, plus large, de la dislocation.

L'étude *ab initio* a permis de confirmer que les marches peuvent en effet être des sources de dislocations, en particulier de dislocations parfaites 60° , appartenant aux plans du shuffle set. De plus, pour les nucléer, il a été nécessaire d'appliquer de grandes déformations, ce qui confirme que la nucléation des dislocations à partir des marches reste relativement difficile. Cependant, comme nous l'avons vu avec les potentiels semi-empiriques, il est prévisible que les marches de plus grandes hauteurs facilitent la nucléation des dislocations en abaissant la limite élastique des systèmes. Finalement, nous avons mis en évidence l'importance des liaisons pendantes au niveau de la surface dans le mécanisme de nucléation des dislocations. Ces liaisons pendantes facilitent la rupture et la recombinaison des liaisons covalentes nécessaire à la formation des dislocations.

Pour approfondir et continuer ce travail, différents points pourraient être abordés. Par

exemple, pour mettre en évidence la nucléation de boucles de dislocation dans les plans du glide set, comme observée expérimentalement dans le régime ductile, il serait intéressant de réaliser un calcul en augmentant la dimension suivant la ligne de marche et à haute température. Des calculs *ab initio* pourraient également être réalisés sur les mêmes systèmes que nous avons utilisé, mais en température afin de reproduire une situation plus proche des conditions expérimentales. Finalement, un calcul *ab initio* similaire pourrait également être réalisé sur un cristal de structure 'zinc-blende', pour généraliser les conclusions faites sur le silicium à un éventail plus large de semiconducteurs.

Bibliographie

- [1] Y. Q. Wu and Y. B. Xu. Direct evidence for microplastic fracture in single crystal Si at ambient temperature. *Phil. Mag. Lett.*, 78(1) :9, 1998.
- [2] P. Pirouz, A. V. Samant, M. H. Hong, A. Moulin, and L. P. Kubin. On temperature dependence of deformation mechanism and the brittle-ductile transition in semiconductors. *J. Mater. Res.*, 14(7) :2783, 1999.
- [3] C. Scandian, H. Azzouzi, N. Maloufi, G. Michot, and A. George. Dislocation nucleation and multiplication at crack tips in silicon. *Phys. Stat. Sol.*, 171(1) :67, 1999.
- [4] P. Pirouz, J. L. Demenet, and M. H. Hong. On transition temperatures in the plasticity and fracture of semiconductors. *Phil. Mag. A*, 81(5) :1207, 2001.
- [5] K. Higashida, N. Narita, M. Tanaka, T. Morikawa, Y. Miura, and R. Onodera. Crack tip dislocations in silicon characterized by high-voltage electron microscopy. *Phil. Mag. A*, 82(17-18) :3263, 2002.
- [6] A. Moulin, M. Condat, and L. P. Kubin. Perfect and partial frank-read sources in silicon : a simulation. *Phil. Mag. A*, 79(8) :1995, 1999.
- [7] J. Dunstan. Strain and strain relaxation in semiconductors. *J. Mater. Sci. : Materials in Electronic*, 8 :337, 1997.
- [8] S. C. Jain, A. H. Harker, and R. A. Cowley. Misfit strain and misfit dislocations in lattice mismatched epitaxial layers and other systems. *Phil. Mag. A*, 75(6) :1461, 1997.
- [9] S. V. Kamat and J. P. Hirth. Dislocation injection in strained multilayer structures. *J. Appl. Phys.*, 67(11) :6844, 1990.
- [10] S. J. Zhou and R. Thomson. Dislocation emission at ledges on cracks. *J. Mater. Res.*, 6(3) :639, 1991.

- [11] G. E. Beltz and L. B. Freund. On the nucleation of dislocations at a crystal surface. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 180(2) :303, 1993.
- [12] G. E. Beltz and L. B. Freund. Dislocation emission at surfaces. In *Thin-Films :- Stresses-and-Mechanical-Properties-V.-Symposium*, page 93, 1995.
- [13] G. Xu, A. S. Argon, and M. Ortiz. Critical configurations for dislocation nucleation from crack tips. *Phil. Mag. A*, 75(2) :341, 1997.
- [14] A. George and G. Michot. Dislocation loops at crack tips : nucleation and growth - an experimental study in silicon. *Mater. Sci. Eng.*, A164(1-2) :118, 1993.
- [15] B. J. Gally and A. S. Argon. Brittle-to-ductile transition in the fracture of silicon single crystals by dynamic crack arrest. *Phil. Mag. A*, 81(3) :699, 2001.
- [16] A. S. Argon and B. J. Gally. Selection of crack-tip slip systems in the thermal arrest of cleavage cracks in dislocation-free silicon single crystals. *Scripta Materialia*, 45 :1287, 2001.
- [17] X. J. Ning and N. Huvey. Observation of twins formed by gliding of successive surface-nucleated partial dislocations in silicon. *Phil. Mag. Lett.*, 74(4) :241, 1996.
- [18] R. X. Wu and G. C. Weatherly. The first stage of stress relaxation in tensile strained $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ films. *Phil. Mag. A*, 81(6) :1489, 2001.
- [19] M. Ichimura and J. Narayan. Role of surface step on misfit dislocation nucleation and critical thickness in semiconductor heterostructures. *Mater. Sci. Eng. B*, 31 :299, 1995.
- [20] A. Aslanides and V. Pontikis. Atomistic calculation of the interaction between an edge dislocation and a free surface. *Phil. Mag. Lett.*, 78(5) :377, 1998.
- [21] Y.-M. Juan, Y. Sun, and E. Kaxiras. Ledge effects on dislocation emission from a crack tip : a first-principles study for silicon. *Phil. Mag. Lett.*, 73(5) :233, 1996.
- [22] H. Gao, C. S. Ozkan, W. D. Nix, J. A. Zimmerman, and L. B. Freund. Atomistic models of dislocation formation at crystal surface ledges in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(100)$ heteroepitaxial thin films. *Phil. Mag. A*, 79 :349, 1999.
- [23] S. Brochard. *Etude de la nucléation de dislocations à partir d'une marche sur la surface libre d'un cristal contraint*. PhD thesis, Université de Poitiers, 1998.

-
- [24] S. Brochard, P. Beauchamp, and J. Grilhé. Dislocation nucleation from surface steps : atomistic simulation in aluminium. *Phil. Mag. A*, 80(3) :503, 2000.
- [25] C. Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod Universite, Paris, 5 edition, 1983.
- [26] Y.-M. Juan and E. Kaxiras. Generalized stacking fault energy surfaces and dislocation properties of silicon : first-principle theoretical study. *Phil. Mag. A*, 74(6) :1367, 1996.
- [27] E. Kaxiras and M. S. Duesbery. Free energies of generalized stacking faults in Si and implications for the brittle-ductile transition. *Phys. Rev. Lett.*, 70(24) :3752, 1993.
- [28] D. J. Chadi. Atomic and electronic structures of reconstructed Si(100) surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 43(1) :43, 1979.
- [29] A. Ramstad, G. Brocks, and P. J. Kelly. Theoretical study of the Si(100) surface reconstruction. *Phys. Rev. B*, 51(20) :14504, 1995.
- [30] D. J. Chadi. Stabilities of single-layer and bilayer steps on Si(001) surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 59(15) :1691, 1987.
- [31] P. B. Hirsch and S. G. Roberts. The brittle-ductile transition in silicon. *Phil. Mag. A*, 64(1) :55, 1991.
- [32] G. Xu, A. S. Argon, and M. Ortiz. Nucleation of dislocations from crack tips under mixed modes of loading : implications for brittle against ductile behaviour of crystals. *Phil. Mag. A*, 72(2) :415, 1995.
- [33] M. S. Duesbery and G. Y. Richardson. The dislocation core in crystalline materials. *Solid State and Materials Sciences*, 17(1) :1, 1991.
- [34] J. P. Hirth and J. Lothe. *Theory of dislocations*. 2nd ed. Wiley, 1982.
- [35] R. Peierls. The size of a dislocation. *Proc. Phys. Soc.*, 52(1) :34, 1940.
- [36] F. R. N. Nabarro. Dislocations in a simple cubic lattice. *Proc. Phys. Soc.*, 59(2) :256, 1947.
- [37] F. H. Stillinger and T. A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, 31(8) :5262, 1985.
- [38] Q. Ren, B. Joos, and M. S. Duesbery. Test of peierls-nabarro model for dislocations in silicon. *Phys. Rev. B*, 52 :13223, 1995.

- [39] H. Koizumi, Y. Kamimura, and T. Suzuki. Core structure of a screw dislocation in a diamond-like structure. *Phil. Mag. A*, 80(3) :609, 2000.
- [40] P. Beauchamp. Communication privée, 2003.
- [41] M. Miyata and T. Fujiwara. Ab initio calculation of peierls stress in silicon. *Phys. Rev. B*, 63 :045206, 2001.
- [42] L. Pizzagalli and P. Beauchamp. *To be published.*, 2004.
- [43] L. Pizzagalli, P. Beauchamp, and J. Rabier. Undissociated screw dislocations in silicon : calculation of core structure and energy. *Phil. Mag.*, 83(10) :1191, 2003.
- [44] J. Tersoff. Modeling solid-state chemistry : Interatomic potentials for multicomponent systems. *Phys. Rev. B*, 39(8) :5566, 1989.
- [45] J. F. Justo, M. Z. Bazant, E. Kaxiras, V. V. Bulatov, and S. Yip. Interatomic potential for silicon defects and disordered phases. *Phys. Rev. B*, 58(5) :2539, 1998.
- [46] D. Hull. *Introduction to dislocations*. 2nd ed. Pergamon Press, 1965.
- [47] F. Louchet. On the mobility of dislocations in silicon by in situ straining in a high-voltage electron microscope. *Phil. Mag. A*, 43(5) :1289, 1981.
- [48] J. C. H. Spence. Atomistics and mechanical properties of silicon. *Acta Mater.*, 47(15) :4153, 1999.
- [49] M. S. Duesbery, B. Joos, and D. J. Michel. Dislocation core studies in empirical silicon models. *Phys. Rev. B*, 43(6) :5143, 1991.
- [50] J. F. Justo, A. Antonelli, and A. Fazzio. The energetics of dislocation cores in semiconductors and their role on dislocation mobility. *Physica B*, 302-303 :398, 2001.
- [51] J. Spence and C. Koch. Experimental evidence for dislocation core structures in silicon. *Scripta Materialia*, 45 :1273, 2001.
- [52] V. V. Bulatov, S. Yip, and A. S. Argon. Atomic modes of dislocation mobility in silicon. *Phil. Mag. A*, 72(2) :453, 1995.
- [53] A. Valladares, J. A. White, and A. P. Sutton. First principles simulations of the structure, formation, and migration energies of kinks on the 90° partial dislocation in silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 81(22) :4903, 1998.

-
- [54] V. V. Bulatov. Bottomless complexity of core structure and kink mechanisms of dislocation motion in silicon. *Scripta Materialia*, 45 :1247, 2001.
- [55] V. V. Bulatov, J. F. Justo, W. Cai, S. Yip, A. S. Argon, T. Lenosky, de Koning M., and Diaz de la Rubia T. Parameter-free modelling of dislocation motion : the case of silicon. *Phil. Mag. A*, 81(5) :1257, 2001.
- [56] T. E. Mitchell, P. M. Anderson, M. I. Baskes, S. P. Chen, R. G. Hoagland, and A. Misra. Nucleation of kink pairs on partial dislocations : a new model for solution hardening and softening. *Phil. Mag.*, 83(11) :1329, 2003.
- [57] W. Cai, V. V. Bulatov, J. F. Justo, A. S. Argon, and S. Yip. Kinetic monte carlo approach to modeling dislocation mobility. *Comput. Mat. Sci.*, 23 :124, 2002.
- [58] I. L. F. Ray and D. J. H. Cockayne. The dissociation of dislocations in silicon. *Proc. R Soc. Lond. A*, 325(1536) :543, 1971.
- [59] J. Rabier, P. Cordier, T. Tondellier, J. L. Demenet, and H. Garem. Dislocation microstructures in Si plastically deformed at rt. *J. Phys. : Condens. Matter*, 12(49) :10059, 2000.
- [60] J. Rabier and J. L. Demenet. On a change in deformation mechanism in silicon at very high stress : new evidences. *Scripta Materialia*, 45 :1259, 2001.
- [61] M. S. Duesbery and B. Joós. Dislocation motion in silicon : the shuffle-glide controversy. *Phil. Mag. Lett.*, 74(4) :253, 1996.
- [62] F. C. Frank. In *Symposium on plastic deformation of crystalline solids*, page 89, 1950.
- [63] J. P. Hirth. *The relation between the structure and mechanical properties of alloys*. H.M. Stationery Office, 1963.
- [64] G. Xu and A. S. Argon. Energetics of homogeneous nucleation of dislocation loops under a simple shear stress in perfect crystals. *Mater. Sci. Eng.*, A319-321 :144, 2001.
- [65] K. Jagannadham and J. Narayan. Critical thickness during two-dimensional and three-dimensional epitaxial growth in semiconductor heterostructures. *Mater. Sci. Eng.*, B8 :107, 1991.

- [66] K. Jagannadham and J. Narayan. Nucleation of a 60 glide dislocation in two-dimensional of three-dimensional growth of epilayers. *J. Electron. Mater.*, 20 :767, 1991.
- [67] R. Hull and J.C Bean. Nucleation of misfit dislocations in strained layer epitaxy in the Ge(x)Si(1-x) system. *J. Vac. Sci. Technol.*, A7(4) :2580, 1989.
- [68] J. Zou and D. J. H. Cockayne. Nucleation of semicircular misfit dislocation loops from the epitaxial surface of strained-layer heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 79, 1996.
- [69] N. Junqua and J. Grillhé. Surface step-dislocation transition and dislocation nucleation at a solid free surface. *Phil. Mag. Lett.*, 75(3) :125, 1997.
- [70] D. E. Jesson, S. J. Pennycook, J. M. Baribeau, and D. C. Houghton. Direct imaging of surface cusp evolution during strained-layer epitaxy and implications for strain relaxation. *Phys. Rev. Lett.*, 71(11-13) :1744, 1993.
- [71] H. Gao. Stress concentration at slightly undulating surfaces. *J. Mech. Phys. Solids*, 39(4) :443, 1991.
- [72] H. Gao. Some general properties of stress-driven surface evolution in a heteroepitaxial thin film structure. *J. Mech. Phys. Solids*, 42(5) :741, 1994.
- [73] J. Colin, J. Grillhé, and N. Junqua. Localized surface instability of a non-homogeneously stressed solid. *Europhys. Lett.*, 38(4) :307, 1997.
- [74] J. Colin. PhD thesis, Université de Poitiers, 1997.
- [75] E. Marsh. *Fracture of Solids*. 1963.
- [76] E. Smith. The stress concentration at a step on the surface of a brittle crystalline solid. *Int. J. Engng. Sci.*, 6 :9, 1968.
- [77] S. Brochard, P. Beauchamp, and J. Grillhé. Stress concentration near a surface step and shear localization. *Phys. Rev. B*, 61(13) :8707, 2000.
- [78] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B*, 37(12) :6991, 1988.
- [79] M. Z. Bazant, E. Kaxiras, and J. F. Justo. Environment-dependent interatomic potential for bulk silicon. *Phys. Rev. B*, 56(14) :8542, 1997.

-
- [80] H. Balamane, T. Halicioglu, and W. A. Tiller. Comparative study of silicon empirical interatomic potentials. *Phys. Rev. B*, 46(4) :2250, 1992.
- [81] R. Biswas and D. R. Hamann. Interatomic potentials for silicon structural energies. *Phys. Rev. Lett.*, 55(19) :2001, 1985.
- [82] R. Biswas and D. R. Hamann. New classical models for silicon structural energies. *Phys. Rev. B*, 36(12-15) :6434, 1987.
- [83] J. Ferrante, J. R. Smith, and J. H. Rose. Diatomic molecules and metallic adhesion, cohesion, and chemisorption : A single binding-energy relation. *Phys. Rev. Lett.*, 50(18-2) :1385, 1983.
- [84] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Phys. Rev. B*, 38(14) :9902, 1988.
- [85] K. Moriguchi and A. Shintani. Verification of Tersoff's potential for static structural analysis of solids of group-IV elements. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37(Pt 1 No 2) :414, 1998.
- [86] J. Rifkin. Xmd - molecular dynamics program, www.ims.uconn.edu/centers/simul/#software, 1999. jon.rifkin@uconn.edu.
- [87] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24 :89, 1924.
- [88] V. Fock. *Z. Phys.*, 61 :126, 1930.
- [89] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, 35 :210, 1930.
- [90] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23 :542, 1927.
- [91] E. Fermi. *Z. Phys.*, 48 :73, 1928.
- [92] P. A. M. Dirac. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26 :376, 1930.
- [93] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B) :B864, 1964.
- [94] R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61(3) :689, 1989.
- [95] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A) :A1138, 1965.
- [96] S. Goedecker, M. Teter, and J. Huetter. Separable dual-space gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 54(3) :1703, 1996.

- [97] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23(10) :5048, 1981.
- [98] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :566, 1980.
- [99] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43 :1993, 1991.
- [100] F. Bloch. *Z. Phys.*, 59 :208, 1928.
- [101] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64(4) :1045, 1992.
- [102] The ABINIT code is a common project of the Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors (URL <http://www.abinit.org>).
- [103] <http://www.uam.es/departamentos/ciencias/fismateriac/siesta/>.
- [104] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García, and J. M. Soler. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *Phys. Stat. Sol.*, 215(1) :809, 1999.
- [105] J. Junquera, Ó. Paz, D. Sánchez-Portal, and E Artacho. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Phys. Rev. B*, 64 :235111, 2001.
- [106] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-n materials simulation. *J. Phys. : Condens. Matter*, 14 :2745, 2002.
- [107] E. Anglada. Communication privée, 2003.
- [108] J. Junquera. Communication privée, 2003.
- [109] R. P. Feynman. Forces in molecules. *Phys. Rev.*, 56(4) :340, 1939.
- [110] G. Simmons and H. Wang. *Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties : a handbook*. MIT,Cambridge,MA, 1971.
- [111] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13(12) :5188, 1976.
- [112] Y. Umeno and T. Kitamura. Ab initio simulation on ideal shear strength of silicon. *Mater. Sci. Eng. B*, B88 :79, 2002.

-
- [113] B. B. Karki, G.J. Ackland, and J. Crain. Elastic instabilities in crystals from ab initio stress-strain relations. *J. Phys. : Condens. Matter*, 9 :8579, 1997.
- [114] J. Rabier, P. Cordier, J. L. Demenet, and H. Garem. Plastic deformation of Si at low temperature under high confining pressure. *Mater. Sci. Eng.*, A309-A310 :74, 2001.
- [115] R. Pérez and P. Gumbsch. An ab initio study of the cleavage anisotropy in silicon. *Acta Mater.*, 48 :4517, 2000.
- [116] M. S. Duesbery, , D. J. Michel, E. Kaxiras, and B. Joos. Molecular dynamics studies of defects in Si . *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 209 :125, 1991.
- [117] M. de Koning, A. Antonelli, M. Z. Bazant, and E. Kaxiras. Finite-temperature molecular-dynamics study of unstable stacking fault free energies in silicon. *Phys. Rev. B*, 58(19) :12555, 1998.
- [118] J. Godet, L. Pizzagalli, S. Brochard, and P. Beauchamp. Computer study of microtwins forming from surface steps of silicon. *Comput. Mat. Sci.*, 30(1-2) :16, 2004.
- [119] T. W. Poon, S. Yip, P. S. Ho, and F. F. Abraham. Ledge interactions and stress relaxations on Si (001) stepped surfaces. *Phys. Rev. B*, 45(7) :3521, 1992.
- [120] W. Shockley. Some predicted effects of temperature gradients on diffusion in crystals. *Phys. Rev.*, 91 :1563, 1953.
- [121] J. Godet, L. Pizzagalli, S. Brochard, and P. Beauchamp. Comparison between classical potentials and ab initio methods for silicon under large shear. *J. Phys. : Condens. Matter*, 15 :6943, 2003.
- [122] J. Godet, L. Pizzagalli, S. Brochard, and P. Beauchamp. Theoretical study of dislocation nucleation from simple surface defects in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 70(5) :To be published, 2004.
- [123] J. Godet, L. Pizzagalli, S. Brochard, and P. Beauchamp. Surface step effects on Si(100) under uniaxial tensile stress, by atomistic calculations. *Scripta Materialia*, 47(7) :481, 2002.

Annexe A

Bases multiple- ζ utilisées dans le code SIESTA

A.1 Base double- ζ plus polarisation optimisée [107]

```
PAO.BasisType split
%block PAO.Basis
Si 3 0.00
n=3 0 2 E 6.04 3.30
5.43127525334639 3.93025854817712
1.00000000000000 1.00000000000000
n=3 1 2 E 3.75 4.27
6.38958508034969 4.02556229694096
1.00000000000000 1.00000000000000
n=3 2 1 E 6.03 0.73
3.77976673512269
1.00000000000000
%endblock PAO.Basis
```

A.2 Base simple- ζ optimisée [108]

```
PAO.BasisType split
```

```
%Block PAO.Basis  
Si 2 -0.56520  
n=3 0 1 E 9.00311 1.64031  
6.00000  
1.00000  
n=3 1 1 E 4.14305 0.55223  
6.00000  
1.00000  
%EndBlock PAO.Basis
```

Annexe B

Détermination des principaux paramètres de chaque code

Des calculs préliminaires sur le module de compressibilité ont permis d'ajuster les différents paramètres de chaque code. Ces paramètres ont ensuite été validés par des tests sur les systèmes à étudier. Le tableau B.1 résume l'ensemble des paramètres pour les deux codes.

TAB. B.1 – Paramètres pertinents utilisés dans les codes *ab initio*.

	ABINIT	SIESTA	
Base	Onde plane (OP) avec un cutoff de 15 Hartree (408 eV)	Single- ζ (SZ) optimisée	Double- ζ plus polarisation (DZP) optimisée
Pseudo-potentiel	Troullier et Martins [99]		
Energie déterminant le maillage dans l'espace réel (\Leftrightarrow cutoff des OP)	Non Applicable	150 eV	100 eV
Paramétrisation LDA	Teter Pade [96] qui reproduit Ceperley-Alder [98]	Ceperley-Alder [98] \Leftrightarrow Perdew-Zunger [97]	
Longueur dans l'espace réel déterminant la grille de points k	35.3 Bohr (18.7 Å)	15 Å	10 Å
critère d'arrêt SCF	Différence d'énergie totale $< 10^{-10}$ Hartree (27×10^{-10} eV)	Différence entre deux matrices de densité $< 10^{-3}$	
Relaxation des positions atomiques	Minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno	algorithme de gradients conjugués	

Annexe C

Rappels d'élasticité linéaire anisotrope

C.1 Quelques notions

Dans un système de coordonnées cartésiennes (x_1, x_2, x_3) , les déformations d'un corps dues à l'application d'une contrainte $\boldsymbol{\sigma}$ sont obtenues à partir du champ de déplacement u_i en chaque point \mathbf{r} . Le tenseur des déformations $\boldsymbol{\epsilon}$ est alors défini comme :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right).$$

Pour les petites déformations la théorie de l'élasticité linéaire considère que les contraintes dépendent linéairement de la déformation (loi de Hooke). Ainsi les éléments du tenseur des contraintes sont obtenues à partir des déformations par :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl}$$

où les C_{ijkl} sont les coefficients élastiques du matériau. A l'inverse, on peut déterminer les déformations élastiques d'un matériau connaissant la contrainte appliquée. On a alors

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl}$$

où les S_{ijkl} sont les compliances du milieu. Par définition \mathbf{C} et \mathbf{S} sont des tenseur d'ordre

4. Un moyen d'obtenir \mathbf{S} à partir de \mathbf{C} est d'utiliser les notations de l'ingénieur qui permettent de réduire les tenseurs d'ordre 4 à des tenseurs d'ordre 2 à six lignes et six colonnes. Avec cette nouvelle définition, on a :

$$\mathbf{S}_{6 \times 6} = \mathbf{C}_{6 \times 6}^{-1}$$

Par définition la densité volumique d'énergie élastique d'un système est

$$w = \frac{1}{2} C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} = \frac{1}{2} \sigma_{ij} \epsilon_{ij}.$$

C.2 Application d'une contrainte uniaxiale d'orientation quelconque

Les tenseurs des déformations, des contraintes, des coefficients élastiques et des compliances sont généralement donnés dans la base déterminée par les axes du cube (x_1, x_2, x_3) (Fig. 1.1). Suivant les géométries des systèmes utilisés, en particulier lorsque l'échantillon n'est pas orienté suivant les axes précédents, il peut être intéressant de les avoir dans une base orthogonale propre à l'échantillon (x'_1, x'_2, x'_3) . Si \mathbf{T} est la matrice de rotation permettant de passer d'une base à l'autre alors

$$x'_i = T_{ij} x_j$$

Comme \mathbf{T} est unitaire et orthogonale on a $\mathbf{T}^{-1} = \mathbf{T}^T$ ce qui conduit à

$$x_i = T_{ji} x'_j$$

De la même façon si \mathbf{T} est connu, nous pouvons déterminer tous les tenseurs précédents dans la nouvelle base de la manière suivante :

$$\epsilon'_{ij} = T_{il} T_{jm} \epsilon_{lm},$$

$$\sigma'_{ij} = T_{il} T_{jm} \sigma_{lm},$$

$$C'_{ijkl} = T_{ig} T_{jh} C_{ghmn} T_{km} T_{ln}$$

Une fois \mathbf{C}' connu, nous pouvons déterminer \mathbf{S}' par inversion du tenseur \mathbf{C}' réduit à une matrice de dimension 6×6 (notation de l'ingénieur).

Annexe D

Étude de la micro-macle

Dans le chapitre 4, les résultats obtenus avec le potentiel de Stillinger-Weber montrent la formation de micro-macles à partir des marches de surface du silicium. Ces déformations apparaissent lorsque la contrainte appliquée sur le système produit une contrainte de scission résolue le long des plans de glissement dans le sens d'anti-maclage, typiquement pour une contrainte non désorientée en compression. Sur la figure D.1, nous pouvons observer les étapes successives de la formation de la micro-macle. Après une déformation élastique du système (Fig. D.1-A) la marche disparaît progressivement dans le volume pour former une micro-macle le long d'un plan $\{111\}$. L'analyse des déplacements atomiques indique que la micro-macle a été formée par deux dislocations coins de même vecteur de Burgers $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$. Ces dislocations ne sont pas passées dans le plan central appartenant au glide set, mais dans les deux plans du shuffle set de part et d'autre du plan du glide set. Le plan du glide set se transforme alors en son image maclée.

Dans cette annexe, nous nous proposons de mieux caractériser ce défaut et de comprendre les étapes de sa formation. Pour cela, nous allons cisailier de façon homogène le silicium massif représenté par le potentiel de Stillinger-Weber.

Nous avons donc réalisé des calculs de cisaillements homogènes du silicium massif le long des plans $\{111\}$ suivant la direction $\langle 112 \rangle$ et dans le sens d'anti-maclage. Nous avons considéré un système périodique similaire à celui utilisé dans le chapitre 3 pour le calcul des cisaillements homogènes $\{111\}\langle 110 \rangle$ (Fig. D.2). Le système est cisailé progressivement par incréments successifs de 2.4 %. Après chaque incrément de cisaillement, les positions atomiques sont relaxées par une méthode de gradient simple jusqu'à ce que les forces sur

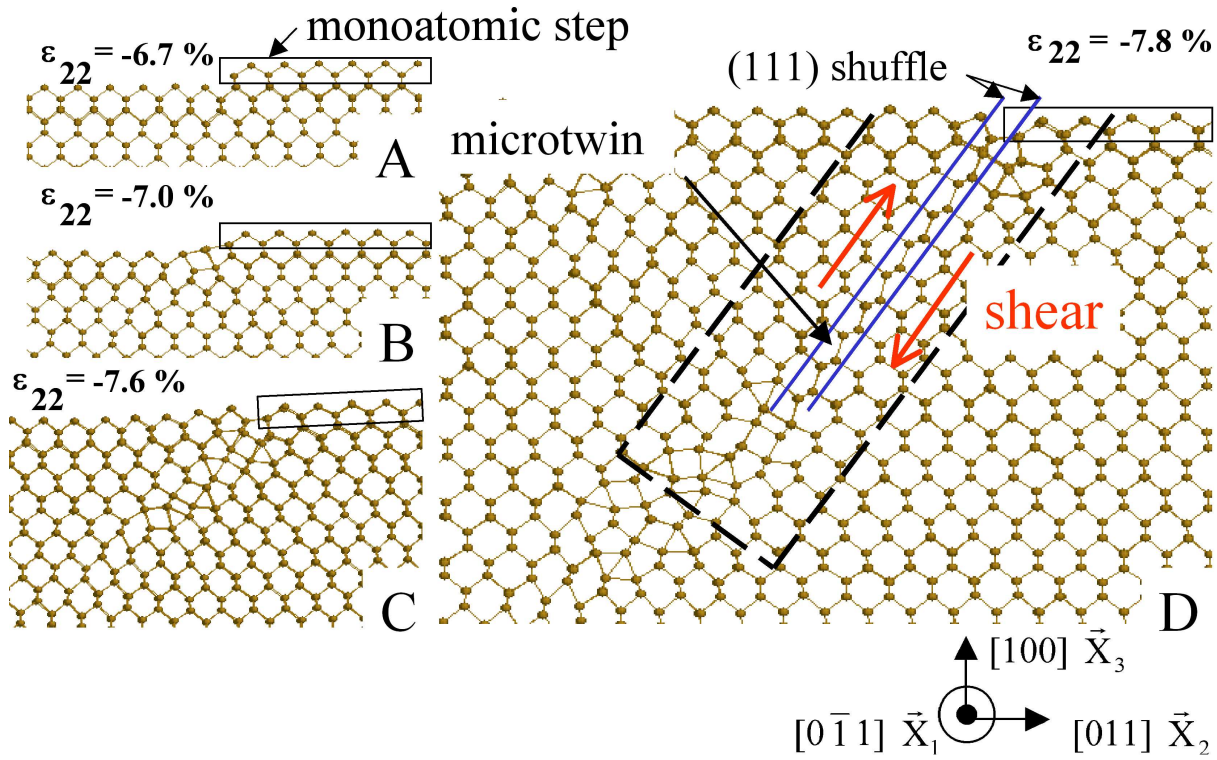


FIG. D.1 – Évolution des déformations plastiques à partir d'une marche D_B non rebondée, pour une compression non désorientée. Les pointillés délimitent la zone représentée sur la figure D.6.

chaque atome soient inférieures à 10^{-3} eV \AA^{-1} . Pour avoir un cisaillement pur σ_{xy} , les 6 composantes du tenseur des contraintes doivent être nulles, sauf la composante σ_{xy} . σ_{xz} et σ_{yz} sont nécessairement nulles en raison des symétries du cristal, il reste donc trois composantes du tenseur des contraintes à annuler σ_{xx} , σ_{yy} et σ_{zz} . Les composantes de la contrainte σ_{ii} (avec $i = x, y$ et z) sont annulées en ajustant les dimensions de la boîte de simulation le long des directions correspondantes. Cette ensemble d'opérations forme un cycle de relaxation. Pour relaxer le système, ce cycle est répété jusqu'à ce que la différence d'énergie entre deux cycles soit inférieure à 10^{-4} eV / atome.

L'énergie par atome est tracée sur la figure D.3 en fonction de l'amplitude du cisaillement, mesurée par l'intermédiaire du déplacement le long de la direction d'anti-maclage $\langle 112 \rangle$. La figure D.4 montre l'évolution de la structure cristalline correspondante. Au début du cisaillement, le cristal est principalement déformé le long des plans du shuffle set avec une légère réduction de la hauteur des ensembles de plans glide et shuffle (Fig.D.4-B). La projection de la structure cubique diamant sur le plan de la feuille ($\bar{1}01$) montre deux

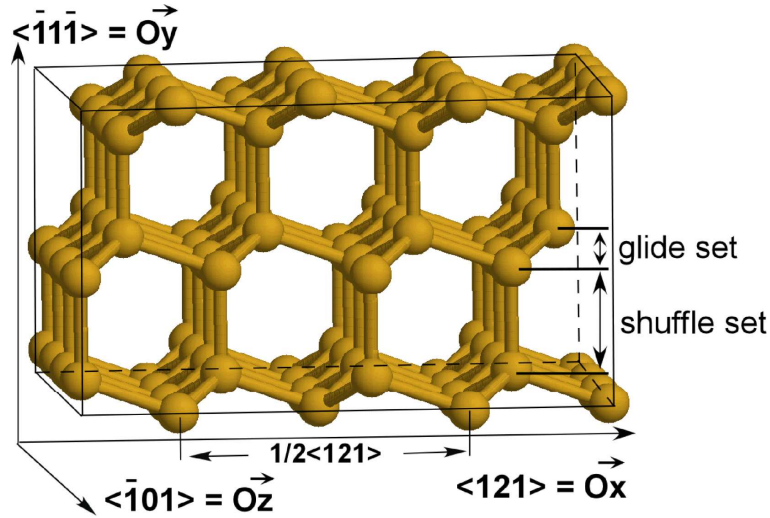


FIG. D.2 – Géométrie de la cellule utilisée pour le calcul des cisaillements homogènes.

types de liaisons atomiques, des liaisons longues contenues dans le plan de la feuille ou parallèle à celui-ci et des liaisons courtes correspondant à la projection des liaisons reliant les atomes contenus dans le plan de la feuille avec leurs voisins de part et d'autre de ce plan (voir perspective sur la figure D.2). Chaque atome possède deux liaisons longues et deux liaisons courtes qui apparaissent superposées sur la figure D.4. Comme les deux liaisons courtes superposées relient trois atomes nous appellerons cet ensemble trimère. Au cours du cisaillement, sur la figure D.4-C et -D, la hauteur de l'ensemble glide diminue progressivement, les trimères s'orientent horizontalement et s'empilent sous l'action de la contrainte de cisaillement appliquée. Puis, une phase pseudo-hexagonale est formée par un empilement de plans d'hexagones correspondant à un minimum d'énergie (Fig. D.4-E). Dans cette phase cristalline, chaque ensemble glide fusionne en un unique plan atomique. Lorsque le cisaillement se poursuit (Fig. D.4-F et -G), la structure cristalline passe par les configurations symétriques par rapport à l'axe (Oy) des phases représentées sur la figure D.4-D et -C. La formation des nouvelles liaisons atomiques est détaillée sur la figure D.5. Nous pouvons voir que les nouvelles liaisons atomiques connectent deux atomes initialement décalés de $\frac{2}{6}\langle 112 \rangle$. Finalement, la courbe d'énergie est quasiment symétrique entre les phases parfaite et maclée du silicium cubique diamant. Le changement de phase est obtenu par glissement le long des plans du shuffle set et rotation des trimères des plans du glide set, avec une phase intermédiaire où le glide set fusionne en un unique plan

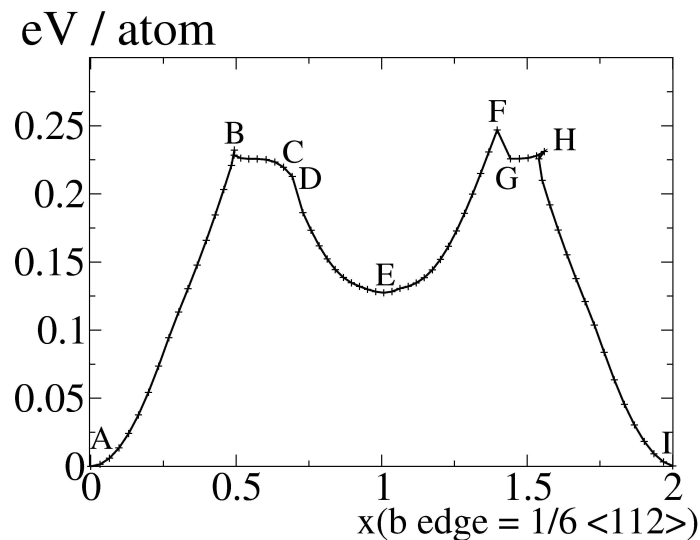


FIG. D.3 – Énergie par atome en fonction de l'amplitude du cisaillement, mesurée au moyen du déplacement le long de la direction d'anti-maclage $\langle 112 \rangle$. Le cisaillement permet de transformer le cristal parfait (A) vers sa forme maclée (I) (voir la figure D.4 et D.5 pour l'évolution de la structure).

atomique.

Les différentes phases de formation du cristal maclé peuvent être comparées avec les étapes de nucléation de la micro-macle lors de la compression non désorientée du cristal avec marche (Fig. D.6). Initialement la structure cristalline est cubique diamant (Fig. D.4-A et D.6-A). Puis, en tête de micro-macle on peut observer la fusion des plans du glide set en un unique plan atomique (phase hexagonale) (Fig. D.4-E et D.6-E). Finalement, la micro-macle possède la même configuration que le cristal maclé (Fig. D.4-I et D.6-I). Cette analyse montre que la micro-macle a été formée par deux dislocations dans les plans supérieur et inférieur du shuffle set, de vecteur de Burgers $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$, et par une inversion symétrique des trimères dans le plan du glide set. Pour former cette micro-macle, deux plans du shuffle set et un plan du glide set sont nécessaires, comme illustré sur la figure D.7. Rappelons en conclusion que ce défaut est une singularité du potentiel SW, et n'a pas de signification physique.

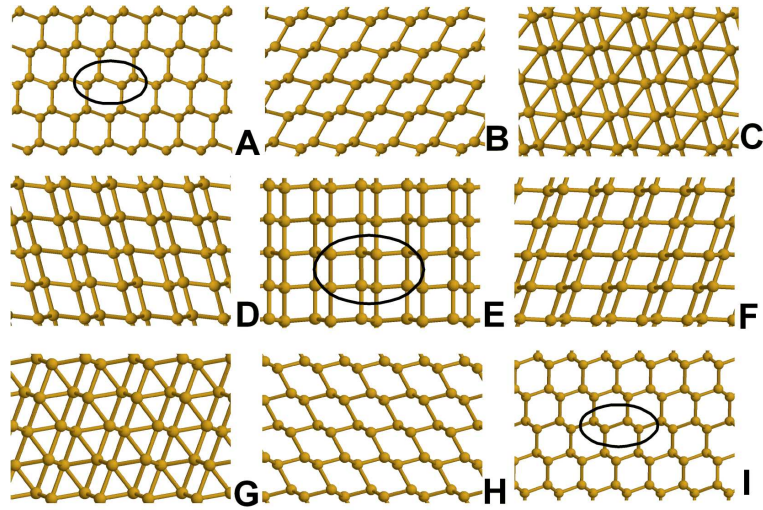


FIG. D.4 – Évolution de la structure cristalline projetée suivant $[\bar{1}01]$ au cours du cisaillement, depuis la phase cubique diamant parfaite (A) vers la phase maclée(I).

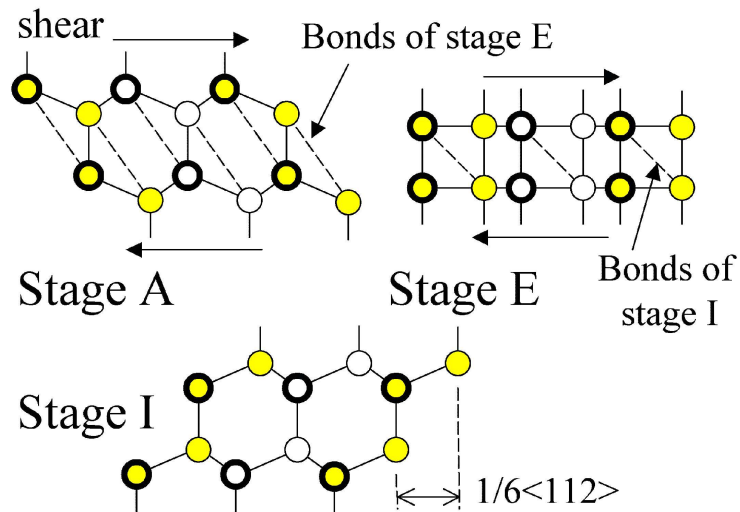


FIG. D.5 – Schématisation du mécanisme de maillage. Les cercles vides représentent les atomes contenus dans le plan de la feuille. Les atomes appartenant au plan supérieur du glide set (étape A) sont repérés par des bords gras, pour illustrer l'inversion du glide set.

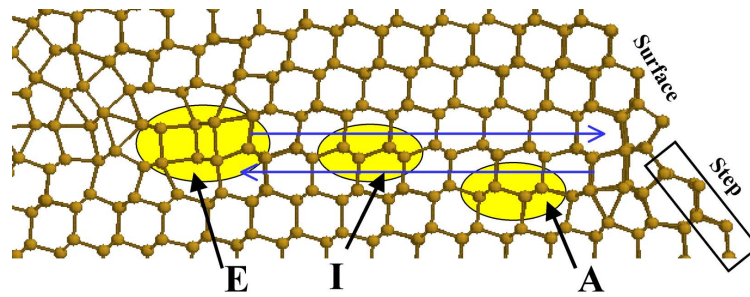


FIG. D.6 – Agrandissement de la micro-macle nucléée à partir de la marche de surface (Fig. D.1).

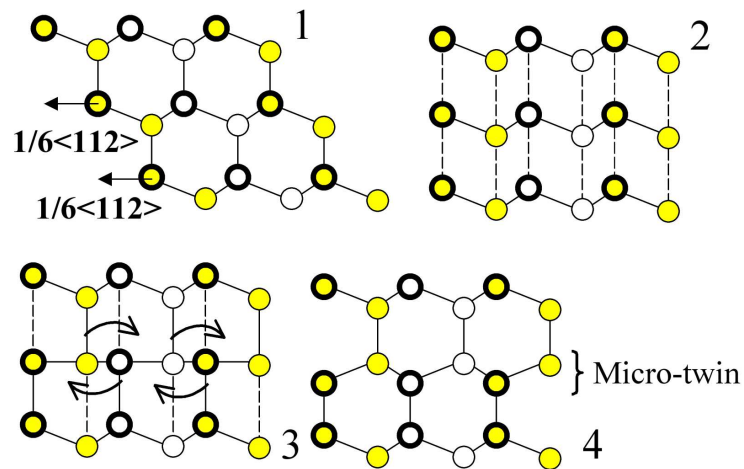


FIG. D.7 – Étapes de formation de la micro-macle (voir légende de la figure D.5).

Résumé

Étude par simulations et calculs atomistiques, de la formation de dislocations aux défauts de surface dans un cristal de silicium soumis à des contraintes :

Dans cette thèse, nous avons étudié au moyen de simulations atomistiques, la nucléation des dislocations à partir de marches de surface dans un cristal de silicium soumis à des contraintes. Afin de déterminer le potentiel interatomique le mieux approprié à cette étude, nous avons comparé les potentiels semi-empiriques de Stillinger-Weber (SW), Tersoff et EDIP avec des méthodes *ab initio* sur des calculs de cisaillement homogène $\{111\}\langle 110 \rangle$ du silicium massif, et d'énergies de défauts d'empilement généralisés sur les plans $\{111\}$. Les calculs *ab initio* montrent que la déformation se localise dans les plans du shuffle set, et pour de fortes déformations, les liaisons covalentes de ces plans deviennent métalliques. Pour notre étude, nous avons choisi le potentiel SW qui représente le mieux ces propriétés de cisaillement.

A l'aide des potentiels interatomiques, principalement le potentiel SW, nous avons modélisé un cristal de silicium comportant des marches de surface que nous avons soumis à diverses orientations de contraintes. Nous avons montré que les marches sont des sites privilégiés pour l'initiation de la plasticité. L'analyse des déformations montre la nucléation de dislocations, en particulier de type 60° , qui ont glissé systématiquement dans des plans du shuffle set. De plus, le type de dislocation nucléée dépend de la contrainte de scission résolue le long des plans de glissement et de la contrainte de Peierls. L'absence de cisaillement précurseur de la nucléation indique un couplage relativement faible entre tension et cisaillement des plans de glissement, contrairement aux métaux. Ce mécanisme de nucléation a été validé par un calcul *ab initio*, où une dislocation 60° a été nucléée dans un plan du shuffle set. Cependant, l'activation de ces sources est difficile pour les marches de faible hauteur. Finalement, nous avons montré que les liaisons pendantes de surface facilitent la rupture/recombinaison des liaisons atomiques nécessaires à la nucléation.

Mots-clés: dislocation, nucléation, surface, marche, silicium, simulation atomistique, *ab initio*, potentiel semi-empirique, dynamique moléculaire

Abstract

Study of dislocation nucleation from a surface step of a stressed silicon crystal, by atomistic calculations :

During this thesis, we have studied the dislocation nucleation from a surface step of a stressed silicon crystal. In order to determine the most appropriate inter-atomic potential for this study, we have compared the semi-empirical potentials of Stillinger-Weber (SW), Tersoff and EDIP with *ab initio* methods on the homogeneous shear calculations $\{111\}\langle 110 \rangle$ of bulk silicon, and the generalized stacking fault energy along the $\{111\}$ planes. The *ab initio* calculations show the strain localization in the shuffle set planes, and at large strains, that the covalent bonds of these planes become temporarily metallic. For our study, we have chosen the SW potential which is the most appropriate for representing these shear properties.

With the inter-atomic potentials, mainly the SW potential, we have modelled a silicon crystal with surface steps which has been submitted to different stress orientations. The results show that the surface steps are privileged sites for the onset of plasticity. The strains analysis shows the dislocation nucleation, in particular perfect 60° , slipping in the shuffle set planes. Moreover, the kind of the nucleated dislocation can be determined by the resolved shear stress along the glide planes and the Peierls stresses. No elastic shear is present in the plane where the nucleation will occur, conversely to metals, the non linear coupling between tension and shear stress of the glide planes being then relatively small in semi-conductors. This nucleation mechanism has been confirmed by an *ab initio* calculation, where a 60° dislocation has been nucleated in the shuffle set plane. Moreover, we have shown that the surface dangling bonds make easier the breaking/rebonding of the atomic bonds required for nucleation.