



Contribution à l'étude par simulation atomistique des dislocations dans les semiconducteurs

Laurent Pizzagalli

► To cite this version:

Laurent Pizzagalli. Contribution à l'étude par simulation atomistique des dislocations dans les semiconducteurs. Physique [physics]. Université de Poitiers, 2005. tel-00170884

HAL Id: tel-00170884

<https://theses.hal.science/tel-00170884>

Submitted on 10 Sep 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.

Mémoire pour l'obtention de
L'Habilitation à Diriger des Recherches
Spécialité : Physique de la matière et des matériaux

Contribution à l'étude par simulation atomistique des dislocations dans les semiconducteurs

présenté et soutenue publiquement le 23 Juin 2005 par

Laurent Pizzagalli

Composition du jury

M. I. Heggie, Professeur (Université du Sussex, UK)
B. Pichaud, Professeur (Université Aix-Marseille)
A. Pasturel, Directeur de Recherche (LPM2C, Grenoble)
A. George, Directeur de Recherche (LPM, Nancy)
P. Beauchamp, Directeur de Recherche (LMP, Poitiers)
J. Rabier, Directeur de Recherche (LMP, Poitiers)
J. Bonneville, Professeur (LMP, Poitiers)

Laboratoire de Métallurgie Physique (CNRS UMR 6630)
Université de Poitiers, SP2MI, Bd. M. et P. Curie, BP 30179
F-86962 Futuroscope Chasseneuil Cedex, FRANCE

Curriculum Vitæ

Dr. Laurent PIZZAGALLI

34 ans, célibataire

Laboratoire de Métallurgie Physique
CNRS UMR 6630, Université de Poitiers
SP2MI, Bd Marie et Pierre CURIE, BP 30179
86962 Futuroscope Chasseneuil Cédex, France
Tel : +33 549 496833 / Fax : +33 549 496692
E-mail : Laurent.Pizzagalli@univ-poitiers.fr

Formation et Positions

2002 Chargé de Recherche CNRS 1^{ère} classe.

1999 Chargé de Recherche CNRS 2^{nde} classe au Laboratoire de Métallurgie Physique (LMP) à Poitiers.

1999 Post-doctorat effectué au Lawrence Livermore National Laboratory (Etats-Unis) dans le groupe de G. Galli.

1997/1998 Post-doctorat effectué à l'Institut für physik de l'Université de Bâle (Suisse) dans le groupe du professeur H.-J. Güntherodt.

1995/1996 Scientifique du contingent au Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) à Toulouse dans le groupe de C. Joachim (DR).

1993/1997 Doctorat en Physique de la Matière à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, soutenu le 16 Octobre 1997 (Mention très honorable avec félicitations du jury), thèse *Amas supportés et microscopie en champ proche* réalisée à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) sous la direction de F. Gautier (Pr).

1992/1993 Diplôme d'études approfondies (DEA) en Physique et Chimie de la Matière Condensée et des Matériaux à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg. Stage *Etude théorique de l'interaction d'une pointe de rhénium avec un échantillon de rhénium* effectué à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) sous la direction de S. Bouette (MdC) et F. Gautier (Pr).

Activités pédagogiques

- *Applications des méthodes Monte Carlo a la détermination d'états magnétiques pour des systèmes de basse dimensionalité*: intervention de 2h dans le cadre de l'école doctorale *Sciences Pour l'Ingénieur*, 2001.
- *Introduction à la théorie et aux applications des méthodes ab initio*: cours de 4h présenté au LMP, 2001.
- *Calculs de dynamique moléculaire à base de potentiels semi-empiriques*: 4h de cours et 6h de travaux pratiques dispensés à l'Université Technologique de Kaunas (Lituanie) dans le cadre du programme d'échange européen SOCRATES, 2001.

Responsabilités administratives et techniques

- Membre élu de la section 05 du Comité National du CNRS.
- Membre élu de la commission de spécialiste 28^{ème} section de 2000 à 2004 (Université de Poitiers).
- Membre élu au conseil de laboratoire du LMP.
- Membre de la commission informatique du LMP.
- Gestion du calculateur PC-cluster (40 processeurs) pour le calcul numerique intensif au LMP.

Evaluation scientifique

- Referee régulier pour différents journaux comme Phys. Rev. Lett., Phys. Rev. B, Phil. Mag.
- Expert pour le panel d'évaluation des projets européens NMP-NSF-1 "Coordinated activities in Computational Materials Research" (2004)

Responsabilités d'encadrement

Thèse

- Co-encadrement (80%) de Guillaume Lucas: LMP, UMR CNRS 6630, directeur de thèse: Dr. P. Beauchamp. *Etude théorique des propriétés des défauts créés par irradiation dans SiC*, thèse débutée en 2003.
- Co-encadrement (50%) de Julien Godet: LMP, UMR CNRS 6630, directeur de thèse: Dr. P. Beauchamp. , thèse soutenue en Septembre 2004.

- Participation à l’encadrement de Giancarlo Cicero: Institut Polytechnique de Turin, Italie, directeur de thèse: Dr. A. Catellani et Dr. F. Pirri. *Ab-initio investigation of SiC Growth on SiC: from atomic adsorption to the buried interface*, thèse soutenue en 2003.
- Participation à l’encadrement de Abduxukur Abdurixit: Institut für physik, Bâle, Suisse, 1997/2000, directeur de thèse: Dr. A. Baratoff, *Molecular dynamics simulations of noncontact atomic force microscopy and of relevant silicon systems*, thèse soutenue en 2000.

DEA

- Julien Godet: LMP, UMR CNRS 6630, 2001, encadrants: Dr. L. Pizzagalli et Dr. P. Beauchamp.

Autres encadrements

- Olivier Villain: LMP, UMR CNRS 6630, 2003, stage de Maîtrise de Sciences Physiques, encadrants: Dr. L. Pizzagalli et Dr. G. Abadias.

Résumé des activités de recherche

Cette section décrit brièvement la totalité de mes activités de recherche, depuis le stage de DEA. Les différents thèmes sur les dislocations abordés depuis ma prise de fonction au Laboratoire de Métallurgie Physique seront cependant traités de manière succincte, étant donné qu'ils seront plus largement exposés dans le corps principal de ce mémoire.

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, (1992/1997)

Mes premiers contacts avec la recherche ont débuté au cours de mon stage de DEA à l'IPCMS, dans le groupe d'études des matériaux métalliques (GEMME) et sous la direction du Dr. S. Bouette et du Pr. F. Gautier. Ce stage s'inscrivait dans le cadre du développement d'un pôle dynamique moléculaire à l'IPCMS, suite au recrutement en MdC du Dr. S. Bouette. L'objet de l'étude consistait à vérifier la validité de l'approximation consistant à utiliser une pointe et une surface rigide dans des simulations de microscopie en champ proche telles que la microscopie à effet tunnel (STM) ou la microscopie à forces atomiques (AFM). Nous avons donc modélisé un système comprenant une pointe en interaction avec une surface avec des potentiels semi-empiriques dérivant des liaisons fortes, et étudié l'effet de cette interaction sur la stabilité et la structure atomique. Ceci nous a permis de montrer que l'approximation "rigide" n'était plus valable pour des distances pointe-surface de l'ordre du paramètre de maille.

Ce stage s'est poursuivi par une thèse au sein de la même équipe. Deux directions initiales de recherche ont été privilégiées, toujours dans le domaine de la simulation en dynamique moléculaire et avec des potentiels semi-empiriques. La première concernait la stabilité d'amas supportés, en relation avec les pointes utilisées en microscopie en champ proche. Ainsi, nous avons étudié plusieurs types d'amas, avec des formes et des configurations atomiques de pointe (apex) différentes, et la modification de l'apex de la pointe sous l'effet d'une diffusion atomiques (Fig. 1, gauche). Ce travail a été réalisé en liaison avec H. Ness, dont la thèse portait sur l'influence de la forme de la pointe sur le contraste obtenu en microscopie en champ proche. La seconde direction de recherche concernait la poursuite de l'étude de l'interaction pointe-surface, dans le cas d'un écrasement de la pointe (Fig. 1, droite). Ce point, mis de côté au cours de la thèse, a ensuite été repris à mon retour du CEMES. Grâce aux compétences acquises là-bas, j'ai ainsi pu corréler l'écrasement et le décollement de la pointe avec un calcul de la conductance du système pointe-surface. Nous avons ainsi montré que les sauts de la conductance se produisaient suite à des réarrangements atomiques dans la pointe, et que sauf dans le cas du premier palier, la conductance n'était pas quantifiée.

Une partie importante de l'activité de simulation du GEMME concerne le magnétisme des métaux de transition. Il m'a donc semblé opportun et intéressant d'apprendre les méthodes de calcul utilisées, ainsi que d'étudier les propriétés magnétiques des amas supportés. Je me suis

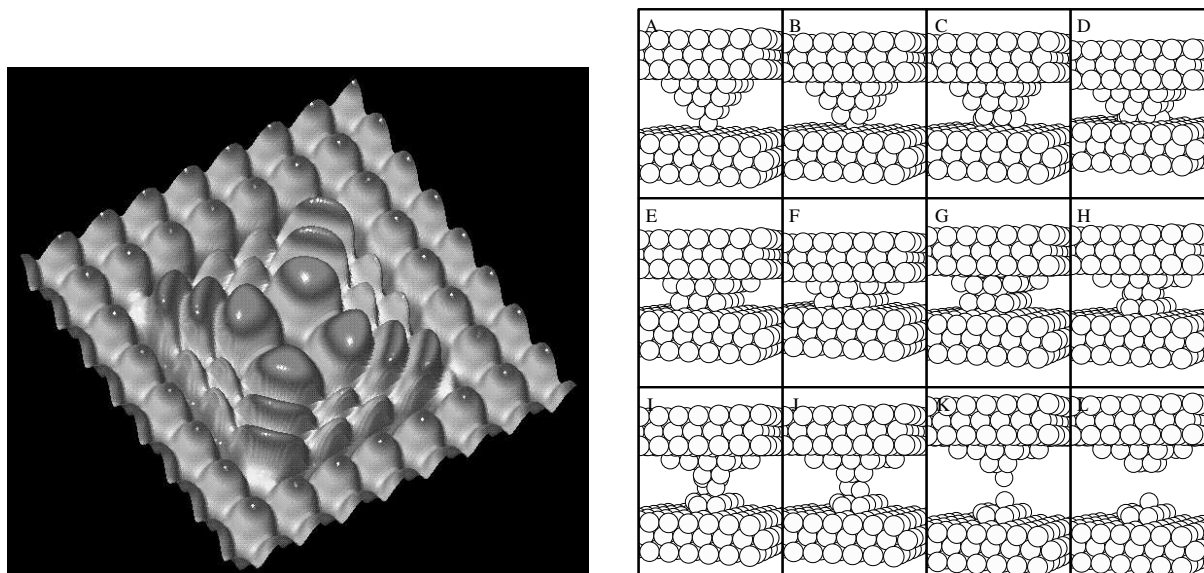


FIG. 1 – *Gauche: cartographie 3D des variations d'énergie obtenues en optimisant l'altitude d'un adatome au-dessus d'un système rigide composé d'un amas supporté par une surface CFC(001). Droite: séquence montrant l'écrasement d'une pointe sur une surface.*

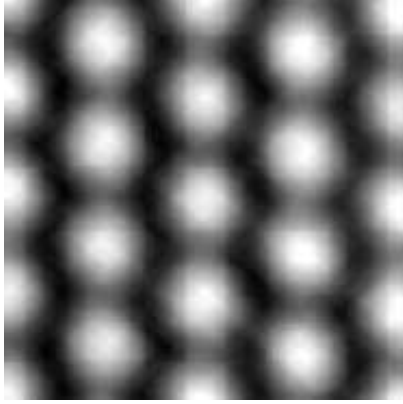
tout d'abord formé au calcul des configurations magnétiques avec la méthode des liaisons fortes et de récursion, et la technique Monte-Carlo. Suivant les conseils du Dr. D. Stoeffler, deux types de systèmes magnétiques ont été retenus du fait de leurs caractéristiques. Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux amas de Fe sur W(001) et W(110), soit un substrat non-magnétique. L'apparition d'un état magnétique ferromagnétique (W(110) ou antiferromagnétique (W(001)) de l'amas, par une transition de premier ordre en fonction de la distance amas-surface, a ainsi été mise en évidence. Le second système retenu mettait en jeu un substrat magnétique, Fe(001). Nous avons étudié l'ordre magnétique d'amas et de monocouches de métaux de transition '3d' déposés sur ce substrat. Les résultats les plus intéressants concernaient les éléments '3d' de milieu de série. Nos calculs ont prédit la stabilité d'un ordre magnétique $c(2 \times 2)$ ($p(2 \times 2)$) pour une monocouche de manganèse (chrome) sur Fe(001). Enfin, nous avons montré comment des ordres magnétiques différents de celui de la monocouche pouvaient être stabilisés dans des amas 2D, du fait de leurs tailles ou de leurs formes.

Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales, (1995/1996)

J'ai effectué mon service militaire au CEMES à Toulouse dans le groupe d'Electronique Moléculaire du Dr. C. Joachim en tant que scientifique du contingent, à partir de fin 1995. Etant donné que les sujets étudiés au sein du groupe semblaient assez éloignés des thèmes abordés dans ma thèse, C. Joachim et moi-même avons décidé que je pourrais profiter de cette année pour m'ouvrir à des domaines nouveaux, et me former à d'autres méthodes et techniques de calcul. Le groupe d'Electronique Moléculaire étant majoritairement composé de chimistes à cette époque, et venant d'un groupe (GEMME) constitué de physiciens, cette expérience m'aura permis d'acquérir un vocabulaire et une culture scientifique différents.

Nous nous sommes initialement intéressé à la détermination de la conductance à travers

Expérimental



Théorique

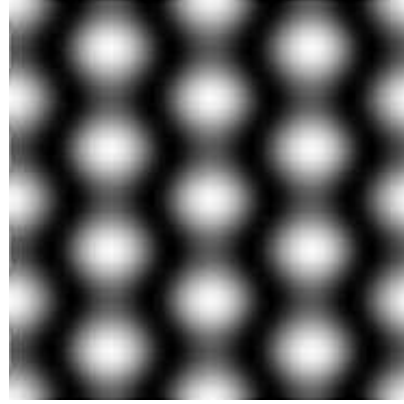


FIG. 2 – *Comparaison entre images STM expérimentale et calculée d'une surface β -SiC(001) $c(4 \times 2)$.*

des fils atomiques, en utilisant la méthode de chimie quantique ASED pour le calcul de la structure électronique et la théorie ESQC pour le calcul de la conductance. L'intérêt était ici de déterminer qui des fils atomiques ou des molécules pouvaient être le meilleur support en électronique moléculaire. Nous nous sommes intéressés à un fil d'atomes de Xe entre une pointe de microscope en champ proche et une surface, système pour lequel des données expérimentales étaient disponibles. La variation de la conductance mesurée, réalisée pour dans le cas d'un fil à deux atomes, ne pouvait s'expliquer avec des arguments simples. Nous avons réussi à reproduire cette variation, en montrant l'importance des effets d'interférences entre canaux de transmission, et de la déformation du fil.

Parallèlement, dans le cadre d'une collaboration avec les groupes du Pr. P. Soukiassian au CEA (Saclay) et du Dr. G. Dujardin au LPM (Orsay), j'ai commencé l'étude théorique de la surface β -SiC(001) reconstruite $c(4 \times 2)$. En particulier, j'ai appris à calculer des images STM de cette surface, ce qui a permis, par comparaison avec l'expérience, de valider un modèle de structure atomique pour cette reconstruction (Fig. 2).

Enfin, en collaboration avec les Dr. C. Girard et X. Bouju, alors au LPM (Besançon), je me suis également tourné vers l'étude de la manipulation d'atomes à l'aide des pointes de microscope en champ proche. En effet, ce domaine ouvre des perspectives intéressantes en vue de la fabrication de nanoobjets avec un contrôle à l'échelle de l'atome. Nos calculs de dynamique moléculaire ont montré que dans certaines conditions, il était possible de déplacer un adatome sur une surface modèle comme Si(001) à l'aide d'une pointe.

Institut für physik de l'Université de Bâle (Suisse), (1997/1998)

Après ma soutenance de thèse en Octobre 1997, j'ai décidé de privilégier l'aspect microscopie en champ proche par rapport à l'aspect magnétisme, et j'ai alors commencé une formation postdoctorale dans le groupe du Pr. H.-J. Güntherodt, un des plus renommé en ce qui concerne la microscopie en champ proche, pour travailler sur la modélisation avec le Dr. A. Baratoff. Nous avons dès lors entamé une vaste étude théorique des conditions de manipulation d'un atome par

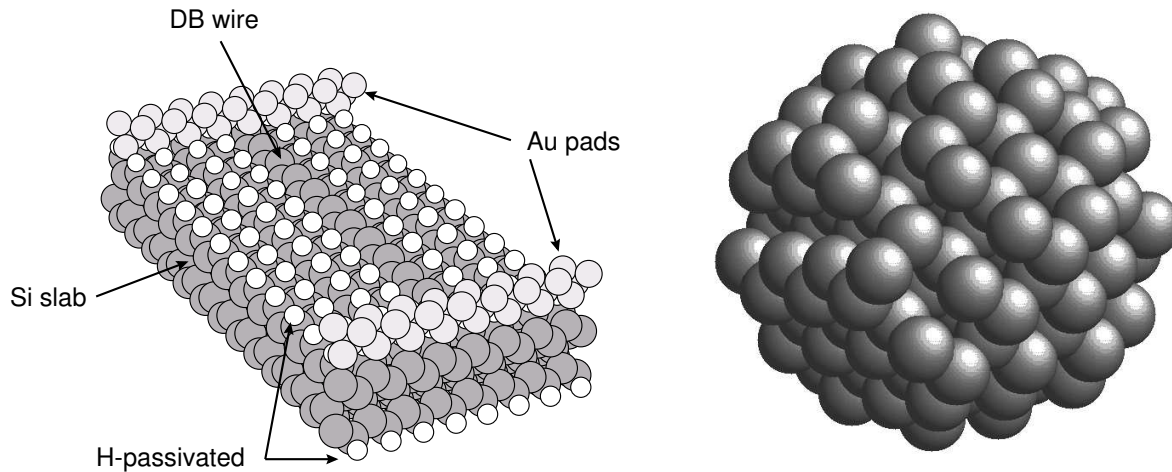


FIG. 3 – *Gauche: Système utilisé pour la modélisation d'un fil atomique de liaisons pendantes connecté par deux plots métalliques. Droite: Nanoparticule de Ge.*

une pointe, pour des balayages à hauteur ou à force constante.

Parallèlement à cette étude, j'ai poursuivi mes recherches sur la conductance de fils atomiques, débutées au CEMES avec le Dr. C. Joachim. Après le fil atomique de Xe, nous nous sommes intéressés à la détermination de la conductance d'un fil supporté de liaisons pendantes, lequel peut s'obtenir expérimentalement à l'aide d'une pointe STM sur une surface Si(001)-(2×1) passivée par hydrogène. A partir d'un système modèle (Fig. 3, gauche), nous avons montré qu'une distorsion atomique de type Peierls se produisait le long du fil, et que l'ouverture du gap électronique qui en résultait conduisait à une conduction tunnel, avec une longueur caractéristique d'atténuation intéressante.

Assez rapidement, j'ai réalisé qu'il me serait profitable de pouvoir maîtriser les méthodes *ab initio*. J'ai ainsi pris contact avec le Dr. G. Galli et le Dr. F. Gygi, alors à l'Institut Roman de Recherche Numérique en Physique des Matériaux (IRRMA) au sein de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, qui sont deux experts de ce type de méthode, en particulier de la dynamique moléculaire *ab initio* (méthode Car-Parrinello). Au cours de plusieurs séjours à l'IRRMA, j'ai ainsi pu me former à leur utilisation. Un aspect important de la collaboration a consisté à étendre le domaine d'application d'un code de dynamique moléculaire *ab initio* à des systèmes nécessitant un échantillonnage de la zone de Brillouin. Ceci m'a permis de comprendre les algorithmes utilisés dans les codes existants, ainsi que les subtilités associées à ce type de calcul. Ces nouvelles connaissances ont été mises à profit pour l'étude de la reconstruction (3 × 2) de la surface β -SiC(001), dans le cadre d'une collaboration avec le Dr. A. Catellani à MASPEC (Parme). Après avoir testé plusieurs modèles de reconstruction, nous avons déterminé la structure électronique de la solution la plus stable.

Lawrence Livermore National Laboratory (Etats-Unis), (1999)

A la fin de mon stage post-doctoral à l'Université de Bâle, début 1999, j'ai obtenu une bourse d'étude post-doctorale au Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), dans le groupe du Dr. G. Galli et du Dr. J. Moriarty. Nous avons décidé d'étudier la structure atomique et électronique de nanoparticules de Ge (Fig. 3, droite), pour lesquelles il existait également

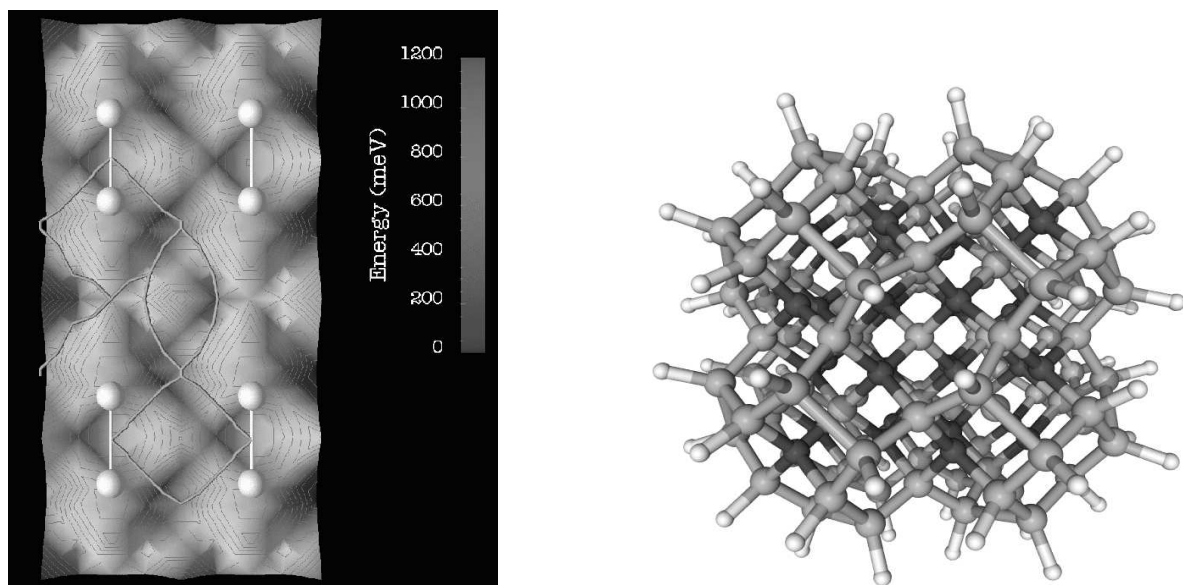


FIG. 4 – *Gauche: Variation de l'énergie d'adsorption d'un atome de Ge sur une surface Si(001)-(2 × 1)-H. Droite: Nanoparticule de SiC terminée hydrogène.*

des travaux expérimentaux au LLNL. Il existe un intérêt technologique pour ces nanoobjets, l'ouverture du gap optique du au confinement quantique et aux effets de surface et les propriétés de luminescence en faisant des candidats pour la fabrication de dispositifs à émission de lumière (LED). De plus, la taille réduite de ces nanoparticules et l'importance des effets de surface permet d'envisager la stabilisation de phases structurales exotiques. C'est dans cette dernière direction que nos efforts ont portés. Nous avons ainsi pu montrer que la relaxation de la surface produisait une pression interne au sein de la nanoparticule, laquelle augmentait la stabilité d'une phase ST12 vis à vis de la phase cubique diamant. Nous avons également mis en évidence la stabilité d'une particule amorphe en deça d'une taille critique. Ce séjour au LLNL s'est poursuivi pendant quelques mois après ma prise de fonction au Laboratoire de Métallurgie Physique en tant que chargé de recherche, afin de terminer les travaux entrepris.

Laboratoire de Métallurgie Physique, (2000-...)

La composante principale de l'aspect simulation au Laboratoire de Métallurgie Physique (LMP) concernant les dislocations, je me suis tout naturellement intéressé à l'étude de ces dernières dès mon arrivée. Mon apport initial a consisté dans l'adaptation et l'emploi des méthodes *ab initio* pour ce type d'étude, les travaux précédents au LMP étant surtout effectués à l'aide de potentiels interatomiques classiques. La première application portait sur la détermination des structures de cœur et la mobilité de dislocations parfaites dans le silicium, en relation avec les expériences sur la plasticité à basse température de ce matériau effectuées par l'équipe du Dr. J. Rabier au LMP. Nous avons ensuite étendu cette étude à d'autres semiconducteurs ayant une structure cristalline similaire. En 2000, J'ai assuré le co-encadrement du stage de DEA de J. Godet portant sur l'étude de la nucléation de dislocations à partir d'une marche de surface dans un matériau covalent modèle (Si). Ce stage s'est poursuivi par une thèse sur le même sujet, laquelle a été soutenue en Septembre 2004.

Une part importante de mon activité de recherche au cours de mes deux stages post-doctoraux

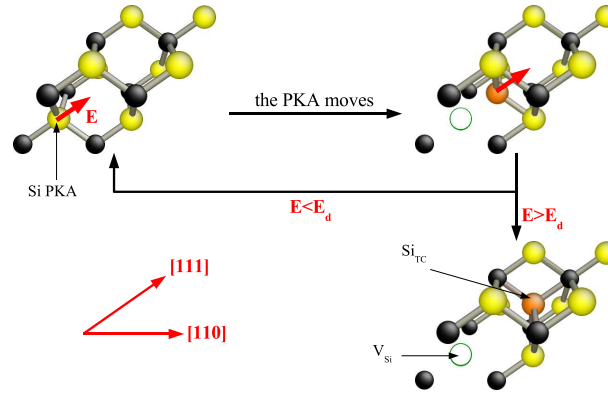


FIG. 5 – Mécanismes possibles lors du transfert d'une énergie cinétique E dans la direction $\langle 111 \rangle$ à un atome de silicium dans SiC. Si E est inférieure à l'énergie seuil de déplacement E_d , l'atome de silicium revient sur son site d'origine, sinon une paire de Frenkel (lacune+interstitiel) est créée.

concernait l'étude des surfaces de β -SiC(001), en particulier avec le Dr. A. Catellani à MASPEC (Parme). Afin de recentrer mes activités de recherche sur les dislocations, sans toutefois perdre l'expérience accumulée dans le domaine des surfaces de SiC(001), j'ai monté un projet d'étude des dislocations de misfit à l'interface SiC/Si(001). Pour ce travail, j'ai séjourné deux mois à Modena (Italie), supporté par l'*Istituto Nazionale per la Fisica della Materia* (INFN) en tant que professeur invité.

Les thématiques de recherches énoncées ci-dessus forment un ensemble cohérent sur l'étude des dislocations dans les semi-conducteurs. Les résultats obtenus sont décrits dans ce mémoire. Indépendamment, je me suis impliqué dans d'autres thèmes de recherche. Le premier concernait l'étude de l'effet surfactant de l'hydrogène pour la croissance de Ge sur Si(001), en collaboration avec le Dr. A. Baratoff (Basel University). Avec des simulations *ab initio*, les chemins et énergies de diffusion d'un adatome Ge sur une surface Si(001) monohydride ont pu être déterminés (Fig. 4, gauche). Un autre thème concernait les nanoparticules de SiC, en particulier l'influence de la stoechiométrie de la surface sur les propriétés électroniques (Fig. 4, droite). Cette étude, effectuée en collaboration avec les Dr. G. Galli et F. Reboredo au LLNL, a permis de montrer que la composition et la terminaison de la surface jouaient un rôle dominant en ce qui concerne la largeur du gap optique et la stabilité thermodynamique des nanoparticules. Ainsi, il est possible de modifier la largeur du gap optique, de l'UV jusqu'au vert, en jouant sur la composition de surface et la taille. Enfin, plus récemment, j'ai monté un projet en relation avec M. Bertolus au CEA, sur la modélisation des défauts d'irradiation dans le carbure de silicium cubique, dans le cadre du CPR ISMIR (ISolants: Modélisation de l'IRradiation). J'ai recruté G. Lucas, qui a commencé une thèse fin 2003, portant sur la simulation numérique des défauts ponctuels dans le carbure de silicium irradié. Les premiers travaux ont permis de mettre en évidence l'inadéquation des potentiels empiriques pour la détermination des énergies seuil de déplacement dans ce matériau (Fig. 5), technique pourtant couramment utilisée pour les métaux par exemple. Nous avons donc réalisé les premiers calculs de ces énergies à l'aide de dynamique moléculaire *ab initio*. Dans la poursuite de ces recherches, l'accent est mis actuellement sur le développement d'un potentiel empirique plus performant que ses prédécesseurs, qui devrait nous permettre de réaliser des simulations à grande échelle.

Publications et communications

Dans la liste suivante, les communications dont l'intitulé commence par un astérisque * ont été effectuées par un de mes collaborateurs.

Publications dans des revues avec comité de lecture

1. *First principles determination of the Peierls stress of the shuffle screw dislocation in silicon*
L. Pizzagalli et P. Beauchamp, à paraître dans Phil. Mag. Lett. (2005).
2. *Comparison of threshold displacement energies in β -SiC determined classical potentials and ab initio calculations*
G. Lucas et **L. Pizzagalli**, à paraître dans Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B (2005).
3. *Theoretical study of dislocation nucleation from simple surface defects in semiconductors*
J. Godet, **L. Pizzagalli**, S. Brochard et P. Beauchamp, Phys. Rev. B **70** (5), 054109 (2004).
4. *Probing the Electronic Density of States of Germanium Nanoparticles: A Method for Determining Atomic Structure*
A. J. Williamson, C. Bostedt, T. van Buuren, T. M. Willey, L. J. Terminello, G. galli et **L. Pizzagalli**, Nano Letters **4** (6), 1041 (2004).
5. *Computational engineering of the stability and optical gaps of SiC quantum dots*
F. Reboredo, **L. Pizzagalli**, et G. Galli, Nano Letters **4** (5), 801 (2004).
6. *Classical Atomistic Simulations in Materials Sciences: An Introduction*
L. Pizzagalli, Medziagotyra (Materials Science), **10**, No 2, 125 (2004).
7. *Theoretical investigation of a highly mismatched interface: SiC/Si(001)*
L. Pizzagalli, G. Cicero and A. catellani, Phys. Rev. B **68**, 195302 (2003).
8. *Comparison between classical potentials and ab initio methods for silicon under large shear*
J. Godet, **L. Pizzagalli**, S. Brochard and P. Beauchamp, J. Phys: Condens. Matter **15**, 6943 (2003).
9. *Undissociated screw dislocations in silicon: Calculations of core structure and energy*
L. Pizzagalli, P. Beauchamp and J. Rabier, Phil. Mag. A **83**, 1191 (2003).
10. *Theory of single atom manipulation with a scanning probe tip: force signatures, constant-height and constant-force scans*
L. Pizzagalli and A. Baratoff, Phys. Rev. B **68**, 115427 (2003).
11. *Ab initio study of misfit dislocations at the SiC/Si(001) interface*
G. Cicero, **L. Pizzagalli** and A. catellani, Phys. Rev. Lett. **89**, 156101 (2002).
12. *Surface step effects on Si(100) under uniaxial tensile stress, by atomistic calculations*
J. Godet, **L. Pizzagalli**, S. Brochard, P. Beauchamp, Scripta Materialia **47**, 481 (2002).
13. *Ab initio calculations of the H-induced surface restructuring on β -SiC(001)-(3 $\times$ 2)*
L. Pizzagalli and A. Catellani, Surf. Sci. **494/2**, 53 (2001)

14. *Structure and stability of germanium nanoparticles*
L. Pizzagalli, G. Galli, J.E. Klepeis and F. Gygi, Phys. Rev. B **63**, 165324 (2001)
15. *Theoretical study of the (3×2) reconstruction of β -SiC(001)*
L. Pizzagalli, A. Catellani, G. Galli, F. Gygi and A. Baratoff, Phys. Rev. B **60**, R5129 (1999)
16. *Conductance of a finite missing hydrogen atomic line on Si(001)-(2 $\times$ 1)-H*
P. Doumergue, **L. Pizzagalli**, C. Joachim, A. Altibelli and A. Baratoff, Phys. Rev. B **59**, 15910 (1999)
17. *Comment on "Missing-row asymmetric dimer reconstruction of SiC(001)-c(4 $\times$ 2)"*
P. Soukiassian, V. Yu. Aristov, L. Douillard, F. Semond, A. Mayne, G. Dujardin, **L. Pizzagalli**, C. Joachim, B. Delley and E. Wimmer, Phys. Rev. Lett. **82**, 3721 (1999)
18. *Moving a silver atom on a Si(001) surface with a tip?*
L. Pizzagalli J. C. Okon and C. Joachim, Surf. Sci. Letters **384**, L852 (1997)
19. *van der Waals atomic trap in a scanning-tunneling-microscope junction: Tip shape, dynamical effects, and tunnel current signatures*
X. Bouju, Ch. Girard, H. Tang, C. Joachim and **L. Pizzagalli**, Phys. Rev. B **55**, 16498 (1997)
20. *The resistance of a $(Xe)_n$ atomic wire*
L. Pizzagalli, C. Joachim, X. Bouju and Ch. Girard, Europhys. Lett. **38**, 97 (1997)
21. *Direct Observation of a β -SiC(100)-c(4 $\times$ 2) Surface Reconstruction*
P. Soukiassian, F. Semond, L. Douillard, A. Mayne, G. Dujardin, **L. Pizzagalli** and C. Joachim, Phys. Rev. Lett. **78**, 907 (1997)
22. *Magnetism of 3d transition-metal monolayers and two-dimensional Cr clusters deposited on Fe(001)*
L. Pizzagalli, D. Stoeffler and F. Gautier, Phys. Rev. B **54**, 12216 (1996)
23. *Magnetism of Fe atoms deposited on W(001) and W(110): a theoretical study of the role of the interplanar relaxation*
L. Pizzagalli D. Stoeffler and F. Gautier, J. Magn. Magn. Mat. **154**, 213 (1996)

Conférences invitées dans des colloques

1. * *Simulation of Edge Dislocations at the Highly Mismatched Semiconductor Interface Si/3C-SiC*
GADEST (Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology) 2003, Zeuthen, Germany (September 21-26, 2003).
2. * *Atomistic simulation of dislocation generation at surface steps in metals and silicon*
IUTAM symposium on Mesoscopic Dynamics in Fracture Process and Strength of Materials, Osaka Japan, (July 6-11, 2003).
3. *Calcul atomistique de dislocations*
SF2M Ouest 2003, "Modélisation et Simulation Numérique en Science des Matériaux", Lorient, France (March 20, 2003).
4. *Ab-initio calculations of the core structure of perfect dislocations and of misfit dislocations at the SiC/Si interfaces*
EDWGM: NATO ARW on Extended Defects in Wide Gap Materials, and EDS 2002: International Conference on Extended Defects in Semiconductors, Bologna, Italy (June 1-6, 2002).

5. *Modelling semiconductor surfaces and nanoparticles using first-principles simulation*
ESF European research conference "Euroconference on Computer Simulation of Complex Interfaces: Out of the Vacuum Into the Real World", Giens, France (September 7-12, 2001).
6. *Atomic and electronic properties of atomic-scale wires*
ESF European research conference "Computational Physics for Nanotechnology", Il Ciocco, Tuscany, Italy (September 19-24, 1998).

Publications dans des actes de congrès avec comité de lecture

1. *Computer study of microtwins forming from surface steps of silicon*
J. Godet, **L. Pizzagalli**, S. Brochard and P. Beauchamp, Computational Materials Science **30**, 16 (2004).
2. *First Principles Simulations of Extended Defects at Cubic SiC Surfaces and Interfaces*,
A. Catellani, G. Cicero, G. Galli and **L. Pizzagalli**, Solid State Phenomena **95-96**, 415 (2004).
3. *Atomistic simulation of dislocation generation at surface steps in metals and silicon*
S. Brochard, J. Godet, **L. Pizzagalli** and P. Beauchamp, 2003, Proceedings of the IUTAM symposium on Mesoscopic Dynamics in Fracture Process and Strength of Materials, Osaka (Kluwer Academic Publisher, 2003).
4. *Stability and core structure of undissociated screw dislocations in group IV materials by atomistic calculations*
L. Pizzagalli, P. Beauchamp and J. Rabier, J. Phys: Condens. Matter **14**, 12681 (2002).
5. *A Molecular Dynamics Study of the β -SiC/Si(001) interface*
G. Cicero, **L. Pizzagalli**, and A. Catellani, J. Phys: Condens. Matter **14**, 13031 (2002).
6. *Surface reconstruction effects on atomic properties of semiconducting nanoparticles*
L. Pizzagalli and G. Galli, Materials Science and Engineering: B **96**, 86 (2002)
7. *Si and H adsorption on the silicon terminated β -SiC(001) surface: an ab-initio study*
A. Catellani, **L. Pizzagalli** and G. Galli, Materials Science and Engineering: B **96**, 132 (2002)
8. *Theoretical study of Si and N adsorption on the Si-terminated SiC(001) surface*
L. Pizzagalli, A. Catellani, G. Galli, F. Gygi and A. Baratoff, Surf. Rev. Lett. **6**, 1143 (2000)
9. *Physical properties of cubic SiC (001) surfaces from first-principles simulations*
G. Galli, **L. Pizzagalli**, A. Catellani, F. Gygi and A. Baratoff, Appl. Surf. Science **162**, 1 (2000)
10. *Theoretical study of the resistance of short $(Xe)_n$ wires within an STM junction: the $(Xe)_2$ case*
L. Pizzagalli, C. Joachim, X. Bouju and Ch. Girard, Appl. Phys. A **66**, S875 (1998)
11. *Reconstruction of the Si-terminated β -SiC(100) surface*
L. Pizzagalli, C. Joachim, A. Mayne, G. Dujardin, F. Semond, L. Douillard and P. Soukiassian, Thin Solid Films **318**, 136 (1998)
12. *Spin polarization at Fe/Cr interfaces*
L. Pizzagalli, M. Freyss, G. Moraitis, D. Stoeffler, C. Demangeat, H. Dreyssé, A. Vega, S. Miethaner and G. Bayreuther, J. Appl. Phys. **81**, 4347 (1997)
13. *Onset of $c(2 \times 2)$ ferrimagnetic order in Cr islands deposited on Fe(001) as a function of the island size*

L. Pizzagalli, D. Stoeffler, A. Vega, S. Bouarab, C. Demangeat, H. Dreyssé et F. Gautier, J. Appl. Phys. **79**, 5834 (1996)

Publications dans des actes de congrès sans comité de lecture

1. *A molecular dynamics study of the β -SiC/Si(001) interface*
G. Cicero, **L. Pizzagalli** and A. Catellani, Proceedings of the II National Meeting on Silicon Carbide, CNR-MASPEC, Parma, Italy (March 18 - 19, 2002).
2. *Spin polarization at Fe/Cr and Mn/Fe interfaces*
C. Demangeat, H. Dreyssé, **L. Pizzagalli**, D. Stoeffler and G. Moraitis, in Magnetism, Magnetic Materials and Their Applications, Proceedings of IIIrd Latin American Workshop, edited by F. Leccabue et V. Sagredo (World Scientific, Singapore, 1996), p. 182

Communications à des congrès

1. *First principles calculations of peierls stress in silicon*
Oral, Extended Defects in Semiconductors, 10th international conference, Chernogolovka, Russia (September 11 - 17, 2004).
2. * *First principles and interatomic potentials calculations of silicon submitted to a large shear*
Affiche, Extended Defects in Semiconductors, 10th international conference, Chernogolovka, Russia (September 11 - 17, 2004).
3. * *Theoretical study of dislocation nucleation from surface defects in silicon*
Oral, Extended Defects in Semiconductors, 10th international conference, Chernogolovka, Russia (September 11 - 17, 2004).
4. *Calculation of mechanical properties of materials at nanoscale*
Oral, 6th international conference-school on Advanced Materials and Technologies, Palanga, Lithuania (August 27 - 31, 2004).
5. *Study of dislocations by atomistic calculations: Nucleation, stability and mobility*
Affiche, TMN 2003 (Trends in Materials and Nanosciences), Strasbourg, France (October 1 - 3, 2003).
6. *First principles and interatomic potentials calculations of silicon submitted to a large shear*
Oral, ICDS 2003, 22nd International Conference on Defects in Semiconductors, Aarhus, Denmark (July 28 - August 1, 2003).
7. *Undissociated screw dislocation in zinc-blende semiconductors: Is it glide or shuffle?*
Affiche, ICDS 2003, 22nd International Conference on Defects in Semiconductors, Aarhus, Denmark (July 28 - August 1, 2003).
8. *Is a combination of stress and surface defect can lead to the nucleation of a dislocation in a semiconductor?*
Affiche, ICDS 2003, 22nd International Conference on Defects in Semiconductors, Aarhus, Denmark (July 28 - August 1, 2003).
9. *Theoretical study of misfit dislocations at the SiC/Si(001) interface*
Affiche, ICDS 2003, 22nd International Conference on Defects in Semiconductors, Aarhus, Denmark (July 28 - August 1, 2003).
10. * *Simulation de la nucléation de dislocations aux marches de surface dans le silicium*
Affiche, Plasticité 2003, Villeneuve d'Ascq, France (March 24-26, 2003).

11. * *Etude théorique du comportement du silicium massif sous fort cisaillement homogène des plans denses*
Affiche, Plasticité 2003, Villeneuve d'Ascq, France (March 24-26, 2003).
12. * *Ab-initio simulation of edge dislocations at a semiconductor interface*
Affiche, HLCS-euroconference: XII workshop on computational materials science CMS2002, Villasimius, Italy (September 23-29, 2002).
13. * *Dislocation formation from surface step on silicon*
Affiche, HLCS-euroconference: XII workshop on computational materials science CMS2002, Villasimius, Italy (September 23-29, 2002).
14. *Ab initio and empirical modelling of extended defects in group IV semiconductors*
Oral, HLCS-euroconference: XII workshop on computational materials science CMS2002, Villasimius, Italy (September 23-29, 2002).
15. * *Extended defects formation at the SiC/Si(100) interface: a combined classical and ab-initio dynamics study*
Affiche, EDWGM: NATO ARW on Extended Defects in Wide Gap Materials, and EDS 2002: International Conference on Extended Defects in Semiconductors, Bologna, Italy (June 1-6, 2002).
16. * *Plastic deformation by shuffle dislocations in silicon*
Affiche, EDWGM: NATO ARW on Extended Defects in Wide Gap Materials, and EDS 2002: International Conference on Extended Defects in Semiconductors, Bologna, Italy (June 1-6, 2002).
17. * *Extended defects formation at the SiC/Si(100) interface: a combined classical and ab-initio dynamics study*
Oral, APS March Meeting 2002, Indianapolis, USA (March 18 - 22, 2002).
18. *Size and surface effects on the structural properties of Ge nanoparticles from ab initio calculations*
Oral, 6th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-6), Lake Tahoe, USA (July 9 - 12, 2001).
19. * *Hydrogenation of Si-SiC(001) from first-principles*
Oral, European Materials Research Society Spring Meeting (E-MRS'01), Strasbourg, France (June 5-8, 2001)
20. *Size and surface effects on the structural properties of Ge nanoparticles*
Affiche, Xth International workshop on Computational Material Sciences: total energy and force methods, Trieste, Italy (January 11-13, 2001)
21. *Effets de taille et de surface sur les propriétés de plots quantiques de Ge à partir de calculs ab initio*
Oral, 7th Journées de la Matière Condensée (JMC-7), Poitiers, France (August 29 - September 1, 2000)
22. * *Small Ge dots: structural and electronic properties from ab-initio calculations*
Oral, APS March Meeting 2000, Minneapolis, USA (March 20 - 24, 2000).
23. *Nitrogen and Silicon on Silicon Carbide: a first-principles study*
Oral, 6th International Conference on the Structure of Surfaces (ICSOS-6), Vancouver, Canada (July 26 - 30, 1999).
24. *First principles simulations of SiC(001) surfaces*
Affiche, 6th International Conference on the Structure of Surfaces (ICSOS-6), Vancouver, Canada (July 26 - 30, 1999).

25. *Manipulation of an Ag adatom on Si(001) by an AFM tip*
Affiche, ESF European research conference "Computational Physics for Nanotechnology", Il Ciocco, Toscana, Italy (September 19-24, 1998) .
26. *Computations of forces during adatom manipulation processes*
Affiche, 3rd Conference on Development and Technological Application of Nearfield-Scanning Probe Methods (SXM 3), Basel, Switzerland (September 14-17, 1998) .
27. *Monitoring manipulation by AFM: simulations for Ag on Si(001)*
Oral, 17th General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society (CMD 17 - JMC 6), Grenoble, France (August 25-29, 1998) .
28. *Structural and electronic properties of silicon rich Si-terminated (100) surfaces of β -SiC*
Affiche, 9th International Workshop on Computational Materials Science: Electronic Structure Theory and Simulations, Trieste, Italy (January 14-16, 1998) .
29. *Simulation of Ag adatom manipulation on the Si(001) surface by AFM*
Affiche, 9th International Workshop on Computational Materials Science: Electronic Structure Theory and Simulations, Trieste, Italy (January 14-16, 1998) .
30. * *Combined experimental and theoretical study of β -SiC(100) surfaces by scanning tunneling microscopy and ab initio DMOL calculations*
Oral, Conference on Silicon Carbide, III-nitrides, & related materials, Stockholm, Sweden (August 31-September 5, 1997) .
31. *Theoretical study of the resistance of $(Xe)_n$ wires within an STM junction*
Affiche, 9th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques (STM '97), Hamburg, Germany (July 20-25, 1997) .
32. *Theoretical study of the manipulation of a silver atom on a silicon (001) surface with a STM tip*
Oral, 9th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques (STM '97), Hamburg, Germany (July 20-25, 1997) .
33. *Calculation of $(Xe)_n$ atomic wire resistance*
Affiche, International Conference on Advanced Materials (ICAM'97) & European Materials Research Society Spring Meeting (E-MRS'97), Strasbourg, France (June 16-20, 1997) .
34. *Reconstruction of the Si-terminated β -SiC(100) surface*
Affiche, International Conference on Advanced Materials (ICAM'97) & European Materials Research Society Spring Meeting (E-MRS'97), Strasbourg, France (June 16-20, 1997) .
35. *Modelization of the manipulation of silver adatoms on Si(001)*
Oral, International Conference on Advanced Materials (ICAM'97) & European Materials Research Society Spring Meeting (E-MRS'97), Strasbourg, France (June 16-20, 1997) .
36. * *Spin polarization at Fe/Cr interfaces*
Oral, 41th Annual conference on Magnetism & Magnetic Materials (MMM), Atlanta, USA (November 12-15, 1996).
37. * *Onset of $c(2 \times 2)$ ferrimagnetic order in Cr islands deposited on Fe(001) as a function of the island size*
Oral, 40th Annual conference on Magnetism & Magnetic Materials (MMM), Philadelphia, USA (November 1995).
38. * *Spin-polarization at Cr/Fe and Mn/Fe interfaces*
Oral, IIIrd Latin American Workshop Magnetism, Magnetic Materials and Their Applications, Mérida, Venezuela (November 20-24, 1995).

Séminaires et communications à des workshops

1. *Determination of threshold displacement energies in SiC by first principles molecular dynamics*
Oral, "Electronic structure calculations of SiC" Meeting, CEA, Saclay (October 21, 2004).
2. *Selected examples of theoretical investigations of extended and point defects in semiconductors*
Séminaire, LSI, Ecole Polytechnique, Palaiseau (October 11, 2004).
3. *Structure and stability properties of semiconductor nanoparticles from ab initio calculations*
Oral, ESF workshop, Thermodynamics and stochasticity at the nanoscale, LRRS Dijon, France (May 17-19, 2004).
4. * *Simulation atomistique de la nucléation de dislocations aux marches de surface : essais dans le silicium*
Oral, GDR Relax, CEMES Toulouse, France (November 5-6, 2003).
5. * *Coeurs des dislocations dans le silicium : sur la controverse "glide : shuffle"*
Oral, GDR 2284 «Systèmes élastiques, du désordre à la plasticité», Rencontre d'Asnelles sur Mer, (October 19-22 2003).
6. *Simulations atomistiques des dislocations : Nucléation, stabilité et mobilité*
Séminaire, Ecole des Mines, Nancy, France (September 30, 2003).
7. *Ab initio calculations of the core structure of shuffle set dislocations and of the misfit dislocations at the SiC/Si interface*
Séminaire, UFRGS, Porto Alegre, Brazil (March 13 2003).
8. *Simulation of extended defects at the SiC/Si(100) interface*
Affiche, User's day 2002, CSCS, Manno, Switzerland (October 14 - 15, 2002).
9. *Properties and core structure of shuffle and misfit dislocations in covalently bonded systems*
Séminaire, Institute of Physics, Basel University, Switzerland (October 11 2002).
10. *Ab initio calculations of the core structure of shuffle set dislocations and of the misfit dislocations at the SiC/Si interface*
Séminaire, IPCMS, Strasbourg, France (October 9 2002).
11. * *Simulation of extended defects at the SiC/Si(100) interface*
Affiche, II National Meeting on Silicon Carbide, CNR-MASPEC, Parma, Italy (March 18 - 19, 2002).
12. * *Simulation of extended defects at the SiC/Si(100) interface*
Affiche, II National Meeting on Silicon Carbide, CNR-MASPEC, Parma, Italy (March 18 - 19, 2002).
13. * *Surface step effect on Si(100) under uniaxial stress, by atomistic calculations*
Oral, Workshop on "semiconductor defect engineering: Progress and prospects", Orléans, (March 14-15, 2002).
14. *Atomic scale simulations of extended defects in group IV materials*
Séminaire, University of Modena, Italy (February 13, 2002)
15. * *Extended defects formation at the SiC/Si(100) interface: a combined classical and ab-initio dynamics study*
Affiche, Silicon workshop - INFM Sede, Genova, Italy (February 6 - 8, 2002).
16. *Simulations atomistiques du coeur des dislocations du "Shuffle set" dans le silicium*
Affiche, Plasticité 2001, Aspet, France (March 21-23, 2001)
17. *First steps of the adsorption and diffusion of Ge on Si(001) passivated with H*
Oral, GDR Relax, Université de Jussieu, France (December 11-12, 2000)

18. *Effets de taille et de surface sur la structure de nanoparticules de Ge*
Affiche, Ecole Surfaces-Interfaces-Relaxation, Porquerolles, France (October 1-7, 2000)
19. *First-principles calculation of size and surface effects on the properties of Ge nanoparticles*
Séminaire, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, USA (March 9, 2000)
20. *Structure and electronic properties of atomic-scale wires: focus on dangling-bond lines on Si(001)-2×1*
Séminaire, Max-Planck-Institut fuer Mikrostrukturphysik, Halle, Germany (January, 21 1999).
21. *Structure and electronic properties of atomic-scale wires*
Séminaire, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, USA (January 7, 1999).
22. *Modélisation dans le domaine de la microscopie en champ proche : application (i) à la manipulation d'un adatome d'Ag sur Si(001) et (ii) à la caractérisation électrique de chaînes atomiques de Xe*
Séminaire, Laboratoire de Physique Moléculaire, Besançon, France, (March, 27 1998).
23. * *Simulation of Ag adatom manipulation on the Si(001) surface by AFM*
Affiche, Swiss National Science Foundation "Workshop on Nanoscience" (Hasliberg 3), Hasliberg, Switzerland (October 12-16, 1998) .
24. *Theoretical study of the fabrication and electrical characterization of atomic wires*
Séminaire, Institute of physics, Basel University, Basel, Switzerland (July, 7 1997).
25. *Theoretical study of supported clusters and tip sample interaction Re/Re with molecular dynamics*
Affiche, CNIMAT Structures électroniques et propriétés de transport, Nancy, France (April 13-14, 1994).
26. *Etude théorique d'amas supportés et de l'interaction pointe échantillon Re/Re en dynamique moléculaire*
Affiche, Journées Surfaces et Interfaces, Nancy, France (January 27-28, 1994)

Chapitre dans des livres

1. *Transition de phase et thermodynamique*
L. Pizzagalli et J.-C. Niepce, dans *Nanosciences tome 2: Nanomatériaux*, eds. P. Houdy and M. Lahmani, (Belin, Paris), à paraître (2005).

Table des matières

Curriculum Vitæ	i
Résumé des activités de recherche	v
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, (1992/1997)	v
Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales, (1995/1996)	vi
Institut für physik de l'Université de Bâle (Suisse), (1997/1998)	vii
Lawrence Livermore National Laboratory (Etats-Unis), (1999)	viii
Laboratoire de Métallurgie Physique, (2000-...)	ix
Publications et communications	xi
Publications dans des revues avec comité de lecture	xi
Conférences invitées dans des colloques	xii
Publications dans des actes de congrès avec comité de lecture	xiii
Publications dans des actes de congrès sans comité de lecture	xiv
Communications à des congrès	xiv
Séminaires et communications à des workshops	xvii
Chapitre dans des livres	xviii
 Introduction générale	 1

Partie I Nucléation des dislocations à partir des défauts de surface

Introduction	9
1 Quel matériau utiliser?	11

2	Cisaillement du silicium massif	11
2.1	Méthodes	12
2.2	Résultats <i>ab initio</i>	13
2.3	Comparaison avec les potentiels	14
2.4	Discussion et choix du potentiel	16
3	Modélisation de la nucléation des dislocations	17
3.1	Système	17
3.2	Méthodes et potentiels	18
3.3	Choix de l'orientation de la contrainte	18
4	Résultats	19
4.1	Limites élastiques	19
4.2	Effet de l'orientation de la contrainte	20
4.3	Effet de la marche	22
4.4	Effet de la température	23
4.5	Autres potentiels	24
5	Discussion	25
5.1	Rôle de la marche	25
5.2	Dislocations 'glide' ou 'shuffle'?	25
5.3	Peut-on prédire le type de dislocation?	26
6	Conclusion et perspectives	27

Partie II Propriétés des dislocations vis dans le silicium et autres éléments de même structure

	Introduction	31
1	Modélisation et méthodes de simulation	33
1.1	Modèles	33
1.2	Méthodes atomistiques	34
1.3	Théorie de l'élasticité	35
2	Dislocation vis dans Si: structure et stabilité	36
2.1	Structure	36
2.2	Stabilité	39

2.3	Largeur de cœur	40
2.4	Comparaison avec les études précédentes	42
3	Contrainte de Peierls dans Si	42
3.1	Méthodologie	43
3.2	Résultats des simulations	44
3.3	Calcul de la contrainte de Peierls	44
3.4	Discussion	46
4	Autres matériaux de même structure	47
4.1	Stabilité	47
4.2	Evolution des propriétés pour les matériaux du groupe IV	50
5	Discussion et perspectives	52

Partie III Dislocations de misfit: exemple de l'interface SiC/Si(001)

	Introduction	57
1	Modélisation	59
1.1	Modèle	59
1.2	Potentiels semi-empiriques	59
1.3	Méthodes <i>ab initio</i>	60
2	Recherche de la configuration stable	60
2.1	Energie de configuration	60
2.2	Systèmes stœchiométriques	61
2.3	Systèmes non stœchiométriques	64
2.4	Résultats <i>ab initio</i>	66
3	Calcul de l'énergie d'interface	67
3.1	Effet de taille	67
3.2	Energie d'interface	69
4	Structure électronique	70
5	Discussion et perspectives	73

Conclusion générale	75
----------------------------	-----------

Bibliographie	83
----------------------	-----------

Introduction générale

En science des matériaux, les dislocations sont traditionnellement associées à la théorie de l'élasticité et aux milieux continus [Hirth et Lothe 1982]. Ceci peut s'expliquer par des raisons historiques, le concept de dislocations ayant d'abord été introduit suite à l'étude du comportement d'un solide continu déformé [Volterra 1907], avant que celles-ci soient identifiées comme des défauts linéaires du réseau cristallin. Mais il s'avère aussi que ces méthodes sont relativement bien adaptées à la description des dislocations, et de ce fait sont toujours très utilisées actuellement. Une dislocation dans un cristal est un défaut linéaire du réseau périodique. Elle termine le plan de coupure, le long duquel le déplacement atomique est constant et égal au vecteur de Burgers $\mathbf{b}$. Au voisinage de la ligne de dislocation, dans ce qu'on appelle le 'cœur' de la dislocation, on a donc des déformations non négligeables. Celles-ci vont en décroissant avec une variation en $1/r$ en s'éloignant de la ligne (le champ de déformation à longue portée). La théorie de l'élasticité ne permet pas de décrire le cœur mais rend très bien compte du champ de déformation à longue portée. Cette approche est bien adaptée pour des problèmes mésoscopiques, en particulier pour des systèmes comportant un grand nombre de dislocations en interaction [Madec et al. 2003], ou bien encore pour l'étude de la relation entre plasticité et changements morphologiques des matériaux [Grinfeld 1986, Colin et Grilhé 2002]. Par contre, elle devient insuffisante dès lors que les quantités à calculer ou que les mécanismes à analyser sont fortement dépendants des propriétés de structure et de stabilité des cœur de dislocations. Par exemple, un rayon de cœur des dislocations, qui correspond à l'énergie de la partie du défaut non décrite par la théorie élastique, doit être nécessairement introduit pour l'utilisation des approches précédentes. Dans une simulation de dynamique de dislocations, cette grandeur permet ainsi de déterminer la distance minimale en deçà de laquelle deux dislocations vont se recombinaison. Elle intervient dès lors que l'on veut calculer des quantités énergétiques associées aux dislocations. Dans la plupart des cas, on en est réduit à utiliser des valeurs standards, par défaut. Aussi, par la détermination des configurations atomiques des cœurs et des énergies associées, il est possible de savoir s'il y a dissociation, et si l'intersection de deux dislocations se traduit par la formation de crans et/ou de décrochements. La détermination des rayons et des configurations de cœur des dislocations par d'autres approches est donc souhaitable. Un autre point important concerne l'étude de la mobilité des dislocations. Pour plusieurs classes de matériaux, celle-ci dépend fortement des mécanismes de création et de diffusion des décrochements le long de la ligne de dislocation [Hirth et Lothe 1982]. La structure des décrochements et les quantités d'énergie nécessaires pour les former et les déplacer ne sont pas accessibles de façon précise dans le cadre de la théorie élastique et avec un milieu continu. De même, tout ce qui concerne l'interaction entre dislocations et défauts ponctuels est difficilement abordable avec cette approche. Pour déterminer précisément les propriétés associées aux cœurs des dislocations dans toutes ces situations, il convient donc d'utiliser une description atomistique de la matière, où chaque atome est une entité distincte, et des méthodes de calcul permettant d'obtenir l'énergie du système en fonction des positions de tous ses atomes. Actuellement, on utilise soit des potentiels interatomiques, facile à mettre en œuvre mais à la précision limitée, soit des méthodes de calcul de structure électronique, plus précise mais aussi plus coûteuse. Chaque médaille ayant son revers, il devient par contre beaucoup plus difficile de considérer les champs de déformation à longue portée avec de telles méthodes. En effet, la solution la plus évidente, consistant à utiliser des systèmes très grands, nécessite un formidable effort en terme de ressources informatiques. Ceci a longtemps restreint l'emploi de ces méthodes pour l'étude des dislocations. Heureusement, depuis une trentaine d'année, l'accroissement continu de la puissance des calculateurs ainsi que le développement de nouveaux algorithmes et techniques de calcul ont permis une utilisation de plus en plus accrue des simulation atomistiques pour l'étude des dislocations.

D'un point de vue historique, il semble que les premières simulations atomistiques appliquées

à l'étude des dislocations aient été réalisées vers la fin des années 1960, au moment où les moyens de calculs numériques ont commencé à apparaître dans les laboratoires. Elles concernaient principalement des systèmes modèles comme les métaux FCC [Cotterill et Doyama 1966, Doyama et Cotterill 1966], les cristaux BCC [Vitek et al. 1970, Vitek 1974] et plus particulièrement le fer [Gehlen et al. 1968, Schiffrgens et Garrison 1972, Gehlen 1972], les gaz rares [Doyama et Cotterill 1969]. Plus tard, les dislocations dans les métaux HCP [Basinski et al. 1970, Bacon et Martin 1981, Legrand 1985], et dans des cristaux ioniques tels que MgO [Puls et Norgett 1976, Woo et Puls 1977], KCl [Woo et Puls 1976], ou bien NaCl [Belzner et Granzer 1977, Rabier et Puls 1989] ont été abondamment étudiées. Le choix de ces matériaux s'explique surtout par le fait que des potentiels inter-atomiques adaptés, à la fois suffisamment simples et fiables, étaient disponibles. C'est par exemple le cas du potentiel de Johnson pour le fer [Johnson 1966], ou du potentiel de Lennard-Jones pour les gaz rares [Pang 1997]. Quant aux cristaux ioniques, leurs liaisons atomiques à caractère fortement électrostatique sont bien décrites par des modèles de type 'shell' [Dick et Overhauser 1958]. Il est par contre beaucoup plus difficile de reproduire de façon satisfaisante les liaisons covalentes présentes dans les semiconducteurs. Les premières simulations atomistiques sur les dislocations dans un semiconducteur modèle, en l'occurrence le silicium, ont pourtant été réalisés dès 1977. Les études entreprises peuvent se ranger dans deux catégories. D'une part, les états électroniques associés aux dislocations ont été déterminés à l'aide de méthodes semi-empiriques [Jones 1979] et en utilisant des configurations de cœur obtenues à partir de la théorie de l'élasticité [Alstrup et Marklund 1977, Marklund 1978, Marklund 1979]. D'autre part, un effort de recherche important a été fourni pour obtenir la structure atomique de ces mêmes cœurs. Des potentiels inter-atomiques relativement simples ont tout d'abord été utilisés [Marklund 1980, Altmann et al. 1983, Lodge et al. 1984], puis de plus en plus performants [Duesbery et al. 1991]. L'augmentation de la puissance des moyens de calcul a permis les premiers calculs *ab initio* de cœurs de dislocation dans le silicium il y a une dizaine d'années [Bigger et al. 1992, Arias et Joannopoulos 1994]. Depuis, d'autres matériaux ont également été considérés, avec ces mêmes méthodes [Jones et al. 1993, Öberg et al. 1995, Xu et Moriarty 1996, Jones et al. 1999, Gornostyrev et al. 2000, Ismail-Beigi et Arias 2000, Blase et al. 2000]. En plus des cœurs de dislocations, il est désormais possible de réaliser des simulations atomistiques pour de nombreux problèmes où les dislocations interviennent. Ainsi, la mobilité des dislocations est activement étudiée, par la détermination de la contrainte de Peierls [Miyata et Fujiwara 2001], ou l'identification des différents mécanismes élémentaires impliquant crans et décrochements [Bulatov et al. 2001]. Un autre thème concerne les différentes interactions associées aux dislocations, comme par exemple l'interaction entre dislocations [Arias et Joannopoulos 1994, Rasmussen et al. 2000], entre une dislocation et des défauts ponctuels [Jones et al. 1999, Justo et al. 2000a, Goss et al. 2002], ou bien encore une dislocation et une surface [Beauchamp et Lépinoux 1996, Beauchamp et Lépinoux 1998]. Citons aussi l'étude des empilements de dislocations et les joints de grains, ou bien encore la formation de dislocations lors de fracture ou d'essai de nanoindentation [Zimmerman et al. 2001, van Vliet et al. 2003]. Enfin, de nombreux travaux sont dédiés aux dislocations de misfit se formant aux interfaces [Benedek et al. 2002, Cicero et al. 2002].

Il apparaît clairement que les dislocations dans les semiconducteurs n'ont été simulées que tardivement par rapport à d'autres matériaux. Comme je l'ai précisé plus avant, le fait que les liaisons covalentes soient plus complexes à modéliser explique en partie cette situation. Il est également clair que les expériences de plasticité sont plus délicates à réaliser pour des semiconducteurs que pour des métaux. En effet, leur caractère fragile nécessite a priori une étude à haute température. Cependant, l'intérêt croissant pour les semiconducteurs, bien supporté par la promesse d'applications en micro-électronique et plus récemment en nanotechnologie, et la disponibilité de cristaux suffisamment pur et bien caractérisés, a permis depuis de combler

une partie de ce retard. Il reste néanmoins énormément de zones d'ombres, en raison de la richesse des situations et des problèmes rencontrés dans ces matériaux. Ceci a motivé le choix des semiconducteurs pour mes travaux de simulations atomistiques des dislocations.

Dans ce mémoire, des exemples variés d'applications des simulations atomistiques à l'étude des dislocations dans les semiconducteurs sont présentés. Le premier d'entre eux concerne la nucléation et la formation des dislocations dans des systèmes de faible dimensionnalité sous contrainte, comme par exemple des films minces épitaxiés ou des régions de clivage. Les mécanismes classiques de formation ne sont pas bien adaptés dans ce cas, et il est supposé que les défauts présents en surface sont des sites privilégiés pour la nucléation. Avec mes collaborateurs, nous avons cherché ici à vérifier cette hypothèse. Une surface de silicium comportant des défauts (marches) étant choisie comme modèle, les conditions de nucléation d'une dislocation ont été étudiées, mises en relation avec les propriétés de plasticité du matériau, et comparées à la situation prévalant pour les métaux. Dans un second exemple, nous présentons les résultats d'une étude des propriétés des dislocations parfaites pour des systèmes à structure zinc-blende. La valeur des simulations atomistiques pour l'étude du cœur des dislocations est bien soulignée dans cette partie. Il est à noter que les expériences de déformation sous contrainte et à basse température réalisées au LMP ont motivé ce travail. Enfin, un dernier exemple illustre la versatilité et l'utilité des simulations atomistiques de dislocations. Je me suis attaché à caractériser complètement le réseau dense de dislocations présent à l'interface β -SiC/Si(001) du fait du large désaccord de paramètre de maille, et à calculer l'énergie d'interface. Les propriétés électroniques de cette interface, prometteuse pour des applications, ont également été analysées.

Pour ces travaux, plusieurs méthodes de calcul, atomistiques ou non, ont été employées successivement ou conjointement: la théorie de l'élasticité isotrope ou anisotrope [Hirth et Lothe 1982, Stroh 1958], la modélisation atomistique par potentiels classiques semi-empiriques [Stillinger et Weber 1985, Tersoff 1989, Bazant et al. 1997], et des calculs *ab initio* avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [DFT]. La démarche suivie dans chaque étude est simple: dans la mesure du possible, toujours commencer par la méthode la plus approximative, puis terminer avec la méthode la plus précise. Ce choix s'explique par le fait qu'en règle générale, les approches les plus précises et les plus fiables sont également les plus exigeantes en ressources informatiques. Il m'a donc semblé préférable de modéliser les systèmes par une approche simple, afin de cerner rapidement les problèmes existants et de comprendre globalement les mécanismes mis en jeu. Ceci permet également de disposer facilement de configurations initiales de qualité pour des calculs plus exigeants. Dans certains cas, il n'est pas possible d'utiliser toutes les méthodes pour chaque quantité à calculer. Par exemple, la structure électronique sera déterminée uniquement à l'aide des calculs *ab initio*, puisque la théorie de l'élasticité ou les potentiels classiques ne sont pas appropriés. Il est à noter également que pour certaines quantités, nous avons utilisé conjointement différentes approches. Le calcul de l'énergie d'interface, page 67, en est un bon exemple. Dans ce cas, on peut parler d'une sorte de calcul multi-échelle, où le cœur des dislocations à l'interface est traité complètement avec une méthode *ab initio* alors que le champ de déformation à longue portée est simulé avec des potentiels classiques et la théorie de l'élasticité. Toutefois, il ne s'agit pas ici d'un calcul multi-échelle intégré, où plusieurs approches, adaptées pour différentes échelles d'espace, sont simultanément mises en œuvre [Abraham et al. 1998, Abraham et al. 2000, Díaz de la Rubia et Bulatov 2001].

Première partie

Nucléation des dislocations à partir des défauts de surface

Dans les matériaux massifs, on observe la formation de dislocations pour des contraintes inférieures à la limite élastique théorique du cristal parfait. Ceci s'explique par l'activation de différents mécanismes de multiplication, opérant à partir de dislocations déjà présentes, tels que les sources de Frank-Read ou les glissements déviés doubles [Hirth et Lothe 1982]. Cependant, ces mécanismes ne permettent pas d'expliquer la formation de dislocations dans des matériaux nanostructurés sous contrainte, soit du fait des dimensions trop restreintes, ou parce que initialement aucune dislocation n'est présente. Ceci concerne par exemple des matériaux formés de nanograins, des films minces épitaxiés, ou bien encore des whiskers. Des dislocations relaxant les contraintes appliquées y sont observées, ce qui suppose que d'autres mécanismes de formation ont été activés. Par exemple, comme nous le verrons dans la troisième partie de ce mémoire, des dislocations peuvent se former directement à une interface au cours de la croissance dans le cas d'un fort désaccord de paramètres de réseau entre deux matériaux. Néanmoins, ceci n'explique pas la nucléation des dislocations pour des contraintes faibles, quand elles sont appliquées sur le matériau déjà structuré.

Par opposition au massif, ces systèmes ont comme particularité une ou des dimensions nanométriques. Dans ce cas, les effets propres aux surfaces ou interfaces perdent leur caractère anecdotique, et il a été avancé qu'ils pouvaient dès lors jouer un rôle important dans la formation des dislocations. Par exemple, dans le cas de la relaxation des contraintes d'épitaxie pour des films minces, plusieurs modèles, dont celui très connu de Matthews-Blakeslee, ont été proposés pour expliquer la formation de dislocations de misfit à l'interface [Dunstan 1997, Jain et al. 1997]. Ces modèles supposent la présence initiale de dislocations traversantes ("threading dislocations"). Or, dans des cristaux proches de la perfection cristalline, et donc ayant une très faible densité de ces dislocations, on observe malgré tout la nucléation de dislocations. Il est donc probable que d'autres mécanismes de formation soient actifs. Une hypothèse envisageable fait intervenir les surfaces, à partir desquelles une demi-boucle de dislocations pourrait se former, avant de se propager dans le cristal. Un tel mécanisme est séduisant, dans la mesure où il peut s'appliquer aussi à des matériaux tels que les whiskers, où la densité de dislocations initiales est quasi nulle. Il est aussi bien connu que l'application de contraintes locales importantes par nanoindentation provoque la formation de dislocations à partir de la surface. Cependant, un obstacle de taille à l'utilisation de ce modèle dans le cas général est l'énergie requise pour l'activation. En effet, une estimation réalisée avec la théorie de l'élasticité et un modèle continu de surface parfaite indique une valeur très élevée [Fitzgerald 1991]. L'activation est grandement facilitée si on prend en compte la présence de défauts en surface. En considérant une simple marche, l'énergie d'activation calculée en élasticité diminue de façon conséquente [Hirth et Lothe 1982, Junqua et Grilhé 1997, Xu et al. 1997]. L'observation supporte aussi l'hypothèse des défauts de surface comme sites privilégiés pour la nucléation des dislocations. Ainsi, lors d'expériences de fracture, des sources de dislocations sont situées sur la surface clivée et coïncident avec des marches dues au clivage [Scandian et al. 1999, Gally et Argon 2001, Argon et Gally 2001].

Le point important est la compréhension des mécanismes qui vont permettre la formation de ces dislocations. Mais ces expériences sont, dans tous les cas, réalisées *post mortem*. Il est en effet extrêmement difficile de pouvoir observer les tous premiers stades de la nucléation d'une dislocation à partir d'une surface, à la différence des mécanismes de multiplication présents en volume. Il est alors tentant de faire appel à des simulations. Etant donné la nature du phénomène, à savoir la création d'une singularité (la dislocation) dans le système, les méthodes classiques de simulation comme la théorie de l'élasticité et les modèles continus ne sont pas très bien adaptés. Il est plus intéressant ici d'utiliser des simulations atomistiques, où la prise en compte du caractère discret de la structure atomique permet de rendre compte correctement des défauts de surface ainsi que de la structure du cœur des dislocations. Plusieurs types de problèmes centrés sur les

dislocations et les surfaces ont déjà été abordés par le biais de simulations atomistiques. En particulier, on peut citer l'étude de l'instabilité d'une marche sous contrainte [Gao et al. 1999], l'interaction entre une dislocation et une surface libre, ou une interface [Ichimura et Narayan 1995, Aslanides et Pontikis 1998], ou bien encore entre une marche et un front de fissure [Juan et al. 1996].

Ici, nous nous proposons d'étudier la nucléation de dislocations à partir d'un défaut de surface simple, en l'occurrence une marche, lorsqu'un matériau semiconducteur est sous contrainte. Pour ce faire, des simulations atomistiques ont été effectuées pour un grand nombre de situations sur un système modèle comprenant une centaine de milliers d'atomes, les interactions atomiques étant ici reproduites par des potentiels semi-empiriques. Il est à noter que la simulation complète du processus de formation des dislocations à partir d'une marche de surface dans le cas de métaux CFC a déjà été réalisée au Laboratoire de Métallurgie Physique par Brochard et ses collaborateurs. Leurs résultats ont permis de confirmer que dans ce cas, une marche de surface était bien un site privilégié pour la formation des dislocations, et que la nucléation était précédée d'un cisaillement élastique du plan caractéristique [Brochard 1998, Brochard et al. 2000a, Brochard et al. 2000b]. Il y a toutefois peu de chances que ces conclusions puissent être utilisées dans le cas des semiconducteurs, à cause de leur caractère fragile bien différent de celui des métaux. Par exemple, la structure cubique diamant, bien qu'une des plus simples en ce qui concerne les semiconducteurs, est un peu plus complexe que la structure CFC, ce qui augmente la richesse des situations plastiques rencontrées. Enfin, notons qu'un problème supplémentaire provient de la difficulté à reproduire avec des potentiels les liaisons covalentes des semiconducteurs.

1 Quel matériau utiliser ?

Nous avons choisi le silicium comme matériau semiconducteur modèle pour étudier les mécanismes de nucléation. Il y a plusieurs raisons à ce choix. D'une part, ce matériau est sans conteste le semiconducteur qui a été le plus étudié, aux propriétés et au comportement souvent bien caractérisés. D'autre part, il se prête bien à l'utilisation des méthodes *ab initio*, et un grand nombre de potentiels atomiques performants sont également disponibles.

Dans des conditions normales, le silicium cristallise dans la structure cubique diamant. Cette dernière est très proche (même réseau cristallin) de la structure dite zinc-blende ou sphalérite, qui est la plus stable pour de nombreux semiconducteurs à deux éléments comme le SiC, les III-V (AlP, GaAs, InP,...) ou les II-VI (ZnSe, CdTe,...). Ceci souligne que les mécanismes obtenus dans le cas du silicium seront également pertinents pour ces autres matériaux.

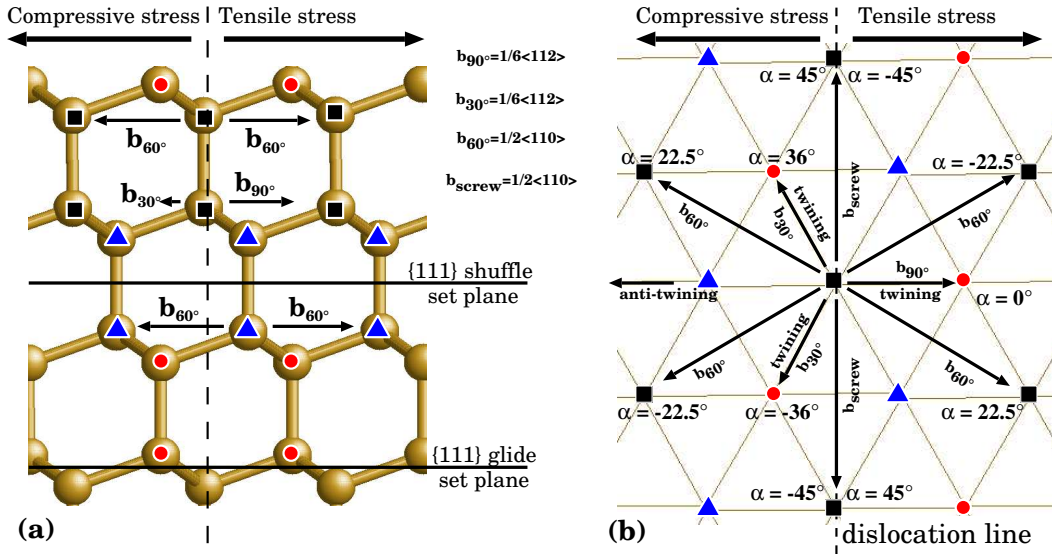


FIG. 6 – Structure cubique diamant projetée selon $[0\bar{1}1]$ (a) et $[111]$ (b), avec les directions possibles de glissement pour des dislocations 60° , 90° , 30° et vis. Pour chaque type de dislocation, l'orientation de contrainte α la plus favorable est indiquée.

La structure cubique diamant est composée de deux réseaux CFC interpénétrés, décalés de $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})a_0$. Cette particularité fait que les structures cubique diamant et CFC partagent plusieurs caractéristiques. Il en est ainsi du système de glissement le plus courant, $\{111\}\langle 110 \rangle$, ainsi que du vecteur de Burgers d'une dislocation parfaite, $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$. La présence de deux ensembles inéquivalents de plans $\{111\}$, appelés "glide set" ou "shuffle set" (Fig. 6), est la principale différence [Hirth et Lothe 1982]. Il semble que la dissociation des dislocations ne soit possible que dans les plans du glide set, avec deux partielles de Shockley, $\frac{1}{6}\langle 1\bar{2}1 \rangle$ et $\frac{1}{6}\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$. Les dislocations les plus couramment observées sont des parfaites vis ou 60° , et des partielles 30° ou 90° , la dénomination dépendant de l'angle entre la ligne de dislocation et le vecteur de Burgers.

2 Cisaillement du silicium massif

La nucléation des dislocations à partir des marches de surface pour des métaux CFC a été étudié par S. Brochard au cours de sa thèse [Brochard 1998]. Dans cette étude, des potentiels

inter-atomiques de type EAM (*Embedded Atom Method*) [Daw et Baskes 1984, Foiles et al. 1986] ont été utilisés pour les simulations atomistiques, du fait des dimensions considérables des systèmes employés. Ce type de potentiel permet de reproduire de façon satisfaisante les liaisons métalliques dans une structure CFC. Les liaisons covalentes présentes dans les semiconducteurs sont par contre plus difficiles à simuler. C’est pourquoi, par exemple, un grand nombre de potentiels inter-atomiques pour le silicium ont été proposés au cours des vingt dernières années. Les études comparatives indiquent qu’il n’y a pas un potentiel unique qui permettrait d’obtenir des résultats satisfaisants dans tous les cas [Balamane et al. 1992]. Il s’agirait plutôt de sélectionner le potentiel le plus adapté pour chaque type de problème ou de propriété physique à déterminer. Dans le cas qui nous préoccupe ici, les dimensions des systèmes de simulation impliquent aussi l’utilisation de potentiels inter-atomiques. Il nous reste donc à découvrir lequel d’entre eux est le plus apte à modéliser la nucléation des dislocations à partir d’une marche de surface.

La formation d’une dislocation à partir d’une surface de silicium se traduit par un glissement des plans $\{111\}$ dans la direction $\langle 110 \rangle$ du vecteur de Burgers. Il s’agit d’un processus au cours duquel l’environnement atomique est localement fortement perturbé, ce qui est difficile à reproduire avec un potentiel. On peut obtenir une situation équivalente en cisillant le matériau massif dans cette direction et de manière homogène. En effet, malgré sa simplicité, ce modèle reproduit qualitativement la même perturbation de l’environnement atomique du au passage d’une dislocation. Il s’agit donc d’un cas d’étude intéressant pour réaliser une comparaison des différents potentiels inter-atomiques. Les résultats de référence peuvent être obtenus avec des calculs de structure électronique, lesquels sont plus adaptés pour reproduire correctement les fortes perturbations de la structure atomique. Ainsi, nous avons tout d’abord réalisé une étude comparative de différents potentiels inter-atomiques avec un calcul *ab initio*, dans le cas de silicium massif fortement cisailé dans la direction $\langle 110 \rangle$.

2.1 Méthodes

Les calculs *ab initio* ont été réalisés à l’aide du code de calcul ABINIT [ABINIT], basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (*Density Functional Theory*) [DFT], et dans l’approximation de la densité locale (LDA, *Local Density Approximation*). Les états électroniques sont obtenus à partir d’un développement en ondes planes limité à 15 Ha, et le potentiel ionique est reproduit par un pseudopotentiel conservant la norme [Troullier et Martins 1991]. Le cisaillement homogène du silicium massif est réalisé dans une cellule orientée selon les directions $[121]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$ et $[\bar{1}01]$, avec 6 plans $\{111\}$ ayant chacun 2 atomes. L’intégration sur la zone de Brillouin utilise 15 points k spéciaux [Monkhorst et Pack 1976]. Le cristal est progressivement cisailé selon $[\bar{1}01]$ avec des incréments de déformations de l’ordre de 4%, jusqu’à un total $\gamma_{23} \simeq 122\%$ pour lequel on retrouve la structure initiale. Les degrés de liberté associés à la présence des deux sous-réseaux CFC sont relaxés entre chaque incrément, tout en conservant le volume constant.

Dans le cas des simulations utilisant des potentiels inter-atomiques, l’énergie du système est déterminée uniquement à partir des positions atomiques. Une grande diversité de potentiels est disponible pour le silicium [Balamane et al. 1992]. Dans cette étude, nous en avons privilégié trois, parmi les plus performants et *a priori* les plus adaptés. Le premier, le potentiel de Stillinger-Weber (SW) a été utilisé dans un grand nombre de problèmes divers et variés [Stillinger et Weber 1985]. Le second, plus récent, a été développé par J. Tersoff à partir du concept d’une liaison atomique dont la force est modulable en fonction de l’environnement atomique local [Tersoff 1989]. Le dernier, EDIP (*Environment Dependent Interatomic Potential*), est encore plus récent et basé sur ce même principe [Bazant et al. 1997]. Il a été spécifiquement développé pour l’étude

des défauts de structure [Justo et al. 1998]. Enfin, le système pour les simulation est équivalent à celui utilisé pour les calculs *ab initio*, avec des dimensions supérieures toutefois.

2.2 Résultats *ab initio*

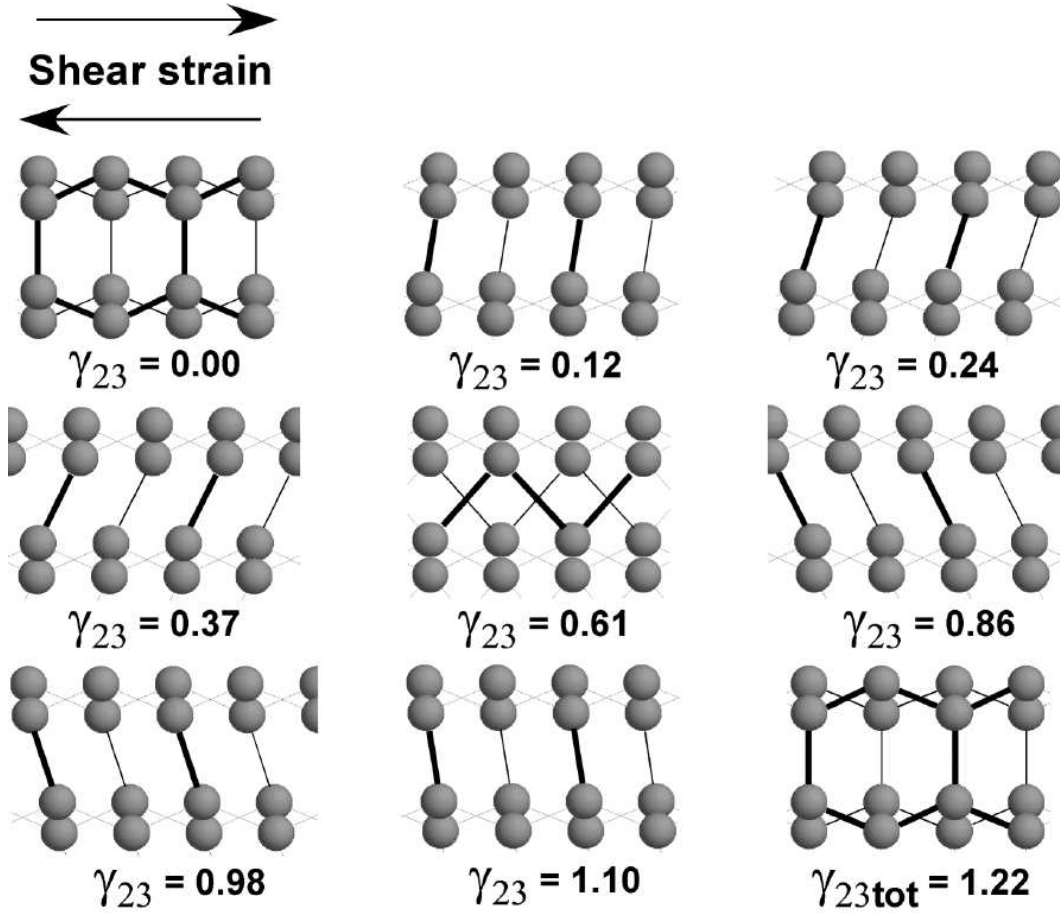


FIG. 7 – Evolution de la structure du massif au cours du cisaillement, pour différentes déformations γ_{23} . Les liaisons sur la figure sont tracées uniquement en fonction de la distance atomique, et ne sont donc pas indicatives de véritables liaisons entre les atomes.

La figure 7 montre la structure relaxée au cours de la déformation. Il apparaît clairement que l'effet du cisaillement est essentiellement concentré dans les plans 'shuffle'. Les liaisons atomiques traversant ces plans sont progressivement étirées ($\gamma_{23} = 12\% - 24\%$), jusqu'à la rupture ($\gamma_{23} = 37\% - 86\%$), puis se reforment entre deux atomes initialement éloignés ($\gamma_{23} = 98\% - 122\%$). A $\gamma_{23} = 122\%$, ce qui correspond au passage d'une dislocation parfaite de vecteur de Burgers $1/2[\bar{1}01]$, la structure cubique diamant est recouverte. Il y a très peu de déformations au niveau des liaisons traversant les plans 'glide'. Donc, au cours du cisaillement du silicium, la plasticité est exclusivement située dans les plans 'shuffle'. Ceci est tout à fait en accord avec les conclusions tirées d'un raisonnement basé sur le nombre de liaisons à briser: pour déformer plastiquement le cristal dans les plans 'shuffle', une seule liaison atomique doit être rompue, alors que dans les plans 'glide', il faut en briser trois. Il est donc fort probable que la formation d'une dislocation parfaite à partir de la surface se produise dans les plans 'shuffle'.

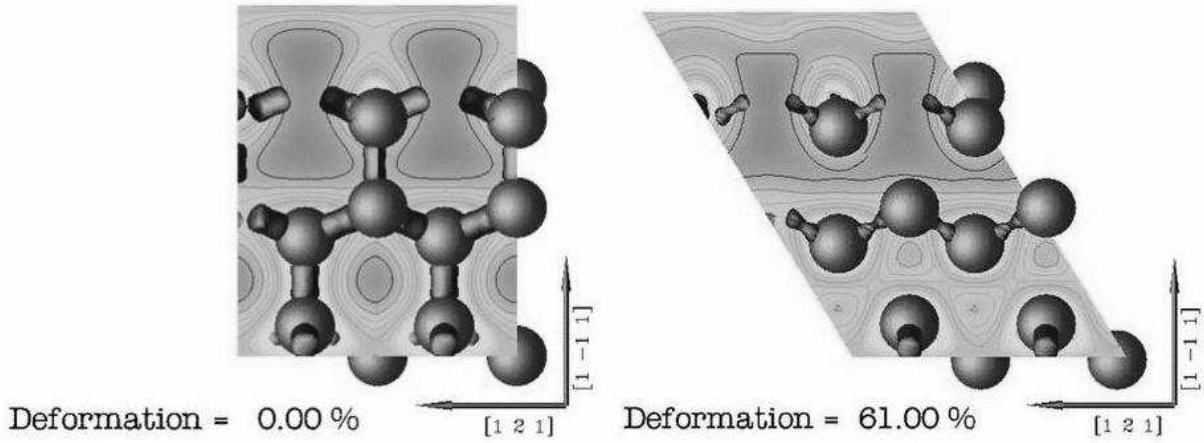


FIG. 8 – *Effet du cisaillement sur la structure électronique du silicium massif, pour un système non déformé (à gauche) et déformé avec $\gamma_{23} = 61\%$ (à droite). Les sphères représentent les ions de silicium. Les tubes reliant les sphères sont des isosurfaces de la densité électronique et indiquent les liaisons atomiques. Une coupe de la structure électronique dans le plan (110) est également représentée. On remarque la présence de liaisons covalentes dans le système non déformé, alors qu'elles sont métalliques dans le système largement déformé.*

L'affaiblissement et la rupture des liaisons dans les plans 'shuffle' ont été analysé plus finement en examinant l'effet du cisaillement sur la structure électronique. Sur la figure 8, les densités électroniques, pour le système initial et pour un autre largement déformé à $\gamma_{23} = 61\%$, sont représentées. Dans le premier cas, on relève la présence de liaisons covalentes traversant les plans 'shuffle', alors que dans le second, le caractère covalent a disparu pour laisser la place à une cohésion métallique. .

Les résultats obtenus sont en excellent accord avec ceux reportés récemment dans un calcul de la résistance de cisaillement [Umeno et Kitamura 2002]. Dans cette étude, la résistance de cisaillement est estimée à 10 GPa à 30% et le coefficient élastique de cisaillement à 52 GPa. A partir de la variation d'énergie en fonction du cisaillement (Figure 9), nous avons déterminé une résistance de cisaillement de 8.2 GPa à 23.7% et un coefficient élastique de 52 GPa. La légère différence de résistance constatée pourrait s'expliquer par la relaxation supplémentaire de la cellule de calcul, effectuée dans l'étude citée. A noter également que notre valeur est très proche des 6.8 GPa calculée pour la direction [112] [Roundy et Cohen 2001].

2.3 Comparaison avec les potentiels

La partie supérieure de la figure 9 montre la variation d'énergie du système au cours du cisaillement. En DFT, cette variation est régulière et douce, avec un maximum à mi-parcours. Une fois le cristal complètement cisailé, on retrouve l'énergie de référence du cristal parfait. Les variations obtenues avec les trois potentiels essayés reproduisent fidèlement le calcul *ab initio* dans le domaine élastique, c.à.d. pour de faibles cisaillements. Ceci était attendu, étant donné que les potentiels sont généralement ajustés de manière à reproduire les constantes élastiques des matériaux. Par contre, des différences notables se produisent en dehors du domaine élastique. En particulier, les variations sont beaucoup moins régulières. Ainsi, avec Tersoff, on s'éloigne rapidement du résultat DFT, avec des variations de l'énergie fortes et non monotones. De plus,

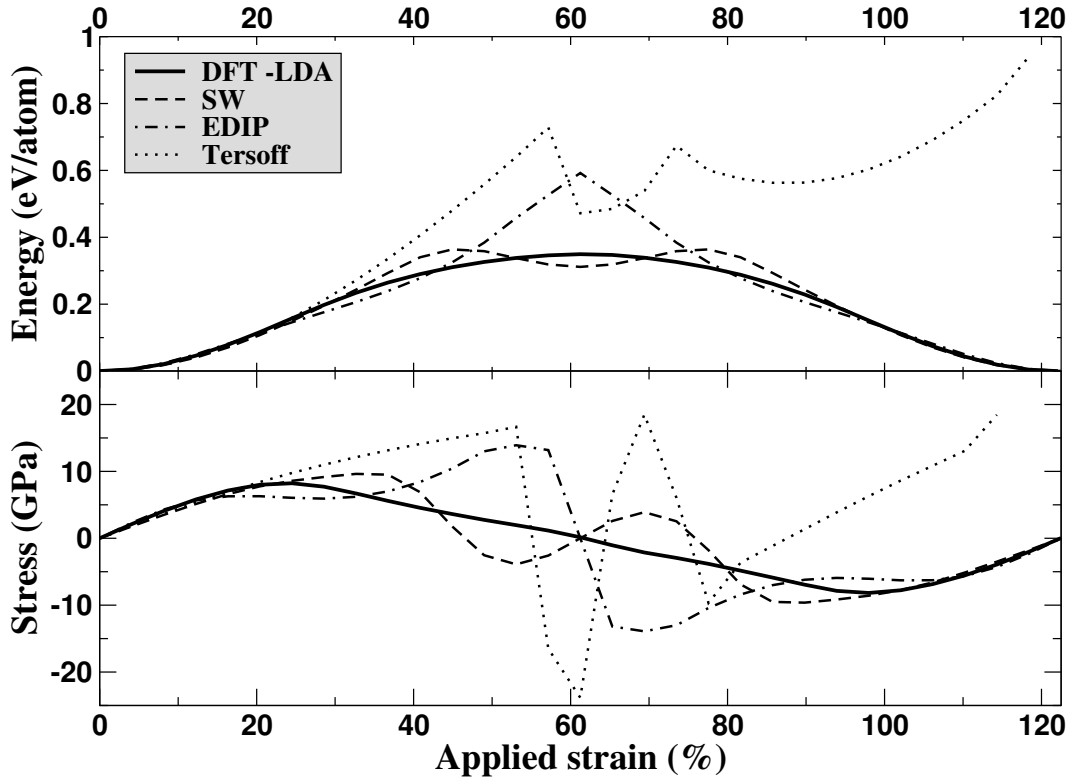


FIG. 9 – Variation de l'énergie (en haut) ainsi que de la contrainte dans le système (en bas) en fonction du cisaillement appliqué, pour des calculs DFT-LDA et avec des potentiels atomistiques.

le cristal complètement cisailé n'est plus dans la structure cubique diamant. Avec EDIP et SW, les variations d'énergies sont plus régulières. Toutefois, à mi-parcours, pour le premier, la courbe est discontinue au premier ordre, alors que pour le second, on obtient un minimum local.

Si on se concentre uniquement sur l'allure générale des courbes, il apparaît que EDIP et SW sont les potentiels les plus adaptés, avec toutefois des différences significatives avec le résultat DFT. Afin d'en sélectionner un seul, il est judicieux d'étudier la variation de la contrainte (partie inférieure de la figure 9) laquelle se détermine à partir de l'énergie du système. Dans le cas du calcul DFT, on obtient un maximum de contrainte de 8.2 GPa pour une déformation de 23.7%. Cette quantité est la résistance du cristal au cisaillement (i.e. il faut appliquer une contrainte supérieure à cette valeur pour cisailier le cristal). Il s'agit d'une quantité très importante pour la formation des dislocations, et il est donc primordial qu'elle soit correctement reproduite par le potentiel semi-empirique. La contrainte calculée décroît ensuite régulièrement jusqu'à s'annuler à mi-parcours. La seconde partie de la courbe est ensuite symétrique. Le potentiel de Tersoff et EDIP sont loin de reproduire fidèlement la courbe obtenue en DFT. Ainsi, pour le potentiel de Tersoff, même si on occulte les fortes variations présentes pour des cisaillements importants, la résistance de cisaillement calculée (16.7 GPa) est plus du double de celle déterminée en DFT. Surtout, elle est obtenue pour une très forte déformation (53%). On peut dresser un constat similaire pour EDIP, même si la courbe est plus régulière et la résistance de cisaillement moins élevée (13.9 GPa). Avec le potentiel SW, la variation de la contrainte est aussi plus complexe qu'en DFT. En revanche, la résistance de cisaillement est plus proche qu'avec les autres potentiels (9.8 GPa), et elle est obtenue pour une déformation beaucoup moins importante (34%).

2.4 Discussion et choix du potentiel

L'étude du cisaillement homogène du silicium massif montre que le potentiel SW est le plus adapté pour la modélisation de la formation des dislocations. L'examen des surfaces d'énergie de défaut d'empilement généralisées (GSF), encore appelées γ -surfaces, peut aussi fournir des indications précieuses. Ces dernières sont déterminées en calculant l'énergie du système massif en fonction d'un vecteur de faute introduit entre deux plans successifs [Vitek 1968]. A partir de ces γ -surfaces, on obtient par exemple l'énergie d'empilement instable γ_{us} , qui est la barrière d'énergie minimale à franchir pour qu'une partie du cristal parfait glisse par rapport à l'autre partie dans une direction donnée. Les γ_{us} séparent les différents minima de la γ -surface. Ces paramètres peuvent être utilisés pour caractériser la nucléation des dislocations aux fronts de fissure [Rice 1992], et sont également employés dans des modèles de structure de dislocations [Joós et al. 1994].

Nous avons calculé les γ -surfaces du silicium, dans les plans (111) du 'shuffle' et du 'glide' set, avec les trois potentiels semi-empiriques, pour ensuite les comparer à celles déterminées en DFT [Kaxiras et Jackson 1993]. Il apparaît que si l'on se focalise sur les extrema des γ -surfaces, comme les γ_{us} par exemple, le meilleur accord global est obtenu pour le potentiel de Tersoff et EDIP. Cependant, dans l'optique de la formation des dislocations, la variation de l'énergie lors du passage d'un minimum à un autre est un critère plus important. C'est alors avec le potentiel SW que l'on parvient au meilleur résultat. En effet, l'allure générale des variations des deux γ -surfaces en DFT et avec le potentiel SW est douce et régulière, alors qu'avec les deux autres potentiels, les variations sont beaucoup plus abruptes et présentent des discontinuités par endroit. On retrouve donc des caractéristiques similaires à celles obtenues pour le cisaillement homogène du cristal massif, avec une relative souplesse du potentiel SW à reproduire le comportement du silicium fortement déformé.

Le potentiel SW est donc le plus approprié pour notre étude. Cette conclusion peut sembler surprenante en considérant que ce potentiel est le plus ancien des trois, et qu'un potentiel comme EDIP a été développé spécifiquement pour l'étude des défauts. Cependant, il faut tout d'abord se rappeler que les potentiels semi-empiriques sont généralement ajustés pour reproduire des caractéristiques du matériau à l'équilibre, comme les constantes élastiques, ou bien encore différentes phases de l'état solide. Ils sont donc appropriés pour reproduire correctement le matériau au voisinage des configurations de plus basse énergie. Dans le cas qui nous préoccupe ici, la formation des dislocations suppose un matériau fortement déformé, et donc relativement loin d'une configuration d'énergie minimale. Deux facteurs deviennent alors importants dans cette situation. D'une part, la fonction utilisée dans le potentiel qui, si elle est très complexe, peut entraîner des effets indésirables pour des configurations hors équilibre. Or, le potentiel SW utilise une fonction plus simple que celles du potentiel de Tersoff et d'EDIP. D'autre part, le rayon de coupure du potentiel, c.à.d. la distance en deçà de laquelle les interactions inter-atomiques sont prises en compte, devient aussi un paramètre important dans le cas d'un environnement atomique très différent de l'état d'équilibre. Le potentiel de SW emploie un rayon de coupure de 3.8 Å, à comparer à 3.1 Å pour EDIP et 3.0 Å pour le potentiel de Tersoff. Il permet donc de prendre en compte les fortes variations de l'environnement atomique avec plus de souplesse. Ceci explique aussi probablement les discontinuités obtenues avec les deux autres potentiels lors du cisaillement du silicium massif.

3 Modélisation de la nucléation des dislocations

3.1 Système

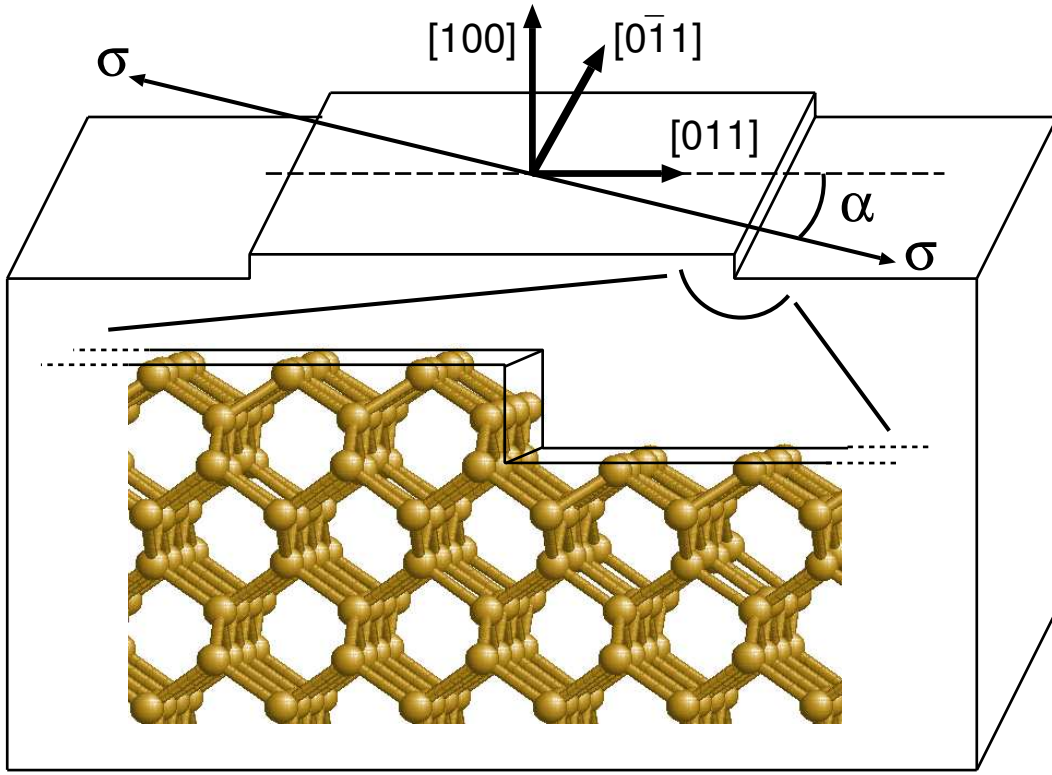


FIG. 10 – *Système utilisé pour la simulation d’une surface à marches soumise à une contrainte uniaxiale σ . L’insert montre la configuration atomique d’une marche (ici une D_B reliée).*

La surface choisie pour cette étude est la surface (001), laquelle est facilement obtenue par clivage. Elle présente l’avantage d’avoir été très étudiée et d’être bien caractérisée [Wolkow 1992, Tochihara et al. 1994, Waltenburg et Yates 1995]. De plus, les reconstructions, formées de dimères, sont relativement simples si on les compare à celles d’une surface (111) par exemple. La reconstruction la plus stable a une périodicité $p(2 \times 2)$ ou $c(2 \times 2)$. Cependant, on peut en première approximation utiliser une reconstruction (2×1) plus simple [Chadi 1979], à la structure très proche, et dont l’excès d’énergie est très faible [Ramstad et al. 1995]. Les marches sur cette surface sont orientées selon les directions denses $[0\bar{1}1]$ et $[011]$. Il existe plusieurs configurations stables de marche [Chadi 1987]. Ici, nous avons surtout considéré les marches obtenues par l’émergence d’une dislocation à la surface. Elles sont communément nommées D_B reliée, et D_B non reliée, et ont une hauteur de deux couches atomiques (voir figure 10). Des configurations constituées de 5 marches D_B , formant des facettes de clivage $\{111\}$, ou d’une simple marche monoatomique ont également été essayées afin d’analyser l’effet de la hauteur de marche sur la formation des dislocations.

Le modèle utilisé pour la simulation d’un système semi-infini comprenant des marches en surface est décrit sur la figure 10. Selon les directions $[0\bar{1}1]$ et $[011]$, contenues dans le plan de la surface, des conditions aux limites périodiques sont appliquées, afin de simuler un système

infini. Selon [100], on ne peut appliquer les mêmes conditions, à moins de créer une seconde surface. Ici, on simule la profondeur du cristal massif en fixant quelques plans atomiques sur le côté opposé à la surface. Les marches sont au nombre de deux et sont opposées, afin de respecter la périodicité de la surface. Les dimensions du système ont été choisies de manière à ce que les effets des conditions aux limites périodiques, et des interactions entre la partie fixe et la surface, et entre les deux marches soient négligeables sur les résultats obtenus. Typiquement, un système comprend 4 rangées atomiques le long des marches ($[0\bar{1}1]$), 160 perpendiculairement à celles-ci ($[011]$), et 120 le long de $[100]$, soit un nombre total de l'ordre de 80000 atomes.

3.2 Méthodes et potentiels

Le système représenté sur la figure 10 est progressivement contraint en tension ou en compression. La contrainte uniaxiale, parallèle à la surface et faisant un angle α avec la normale à la ligne de marche, est appliquée par le biais de déformations successives, de l'ordre de 1%. Les trois dimensions du système déformé sont ajustées pour chaque incrément de déformation, à partir des constantes élastiques calculées pour chaque potentiel. Avant l'application d'un nouvel incrément de déformation, le système est soit relaxé, soit laissé libre d'évoluer à une température donnée pendant un certain temps. Dans le premier cas, une procédure de relaxation de type gradients conjugués est utilisée, avec une limite maximale sur les forces de 10^{-3} eV.Å⁻¹. Dans le second cas, après une phase initiale de relaxation, le système est soumis à une dynamique moléculaire avec des températures variant de 300 K à 1500 K et des temps de simulation de l'ordre de 50 ps.

Les simulations ont été réalisées avec les trois potentiels déjà utilisés pour le cisaillement du silicium massif, c.à.d. les potentiels SW, de Tersoff, et EDIP. Cette étude ayant montré que SW était supérieur aux deux autres, dans la suite, nous nous concentrerons surtout sur les résultats obtenus avec ce potentiel.

3.3 Choix de l'orientation de la contrainte

La projection de la contrainte uniaxiale σ appliquée sur le système, dans les plans de glissement $\{111\}$ et dans la direction d'un vecteur de Burgers donné, est la contrainte de cisaillement résolue τ , laquelle est la quantité à considérer pour la formation des dislocations. Quatre types de dislocations sont possibles: les parfaites 60° et vis et les partielles 90° et 30°. *A priori*, la dislocation pour laquelle la contrainte de cisaillement résolue est maximale aura la plus grande probabilité de se former.

On a la relation $\tau = s \cdot \sigma$, avec $s = \cos\varphi \cos\theta$ le facteur de Schmid, φ l'angle entre σ et la normale au plan de glissement, et θ celui entre σ et le vecteur de Burgers $\mathbf{b}$. Donc, pour un type de dislocation donné et son vecteur de Burgers correspondant, la contrainte de cisaillement résolue τ est maximale quand le facteur de Schmid le devient. Celui-ci varie lorsqu'on change l'angle de la contrainte appliquée σ par rapport à la ligne de marche. En changeant l'orientation de la contrainte par rapport à la ligne de marche, on peut donc favoriser différents systèmes de glissement.

La figure 11 représente les variations du facteur de Schmid pour chaque type de dislocation possible, en fonction de l'orientation α de la contrainte appliquée. Pour une 60° et une vis, la situation optimale est atteinte pour des angles $\alpha = 22.5^\circ$ et $\alpha = 45^\circ$, respectivement, aussi bien en tension qu'en compression. Dans le cas d'une partielle 90°, la contrainte doit demeurer perpendiculaire à la ligne de marche. Toutefois il doit y avoir tension et non compression, sinon la contrainte de cisaillement résolue est orientée dans le sens d'anti-maclage. Enfin, la partielle 30° est favorisée pour un angle $\alpha = 36^\circ$, et une contrainte en compression, pour les mêmes raisons.

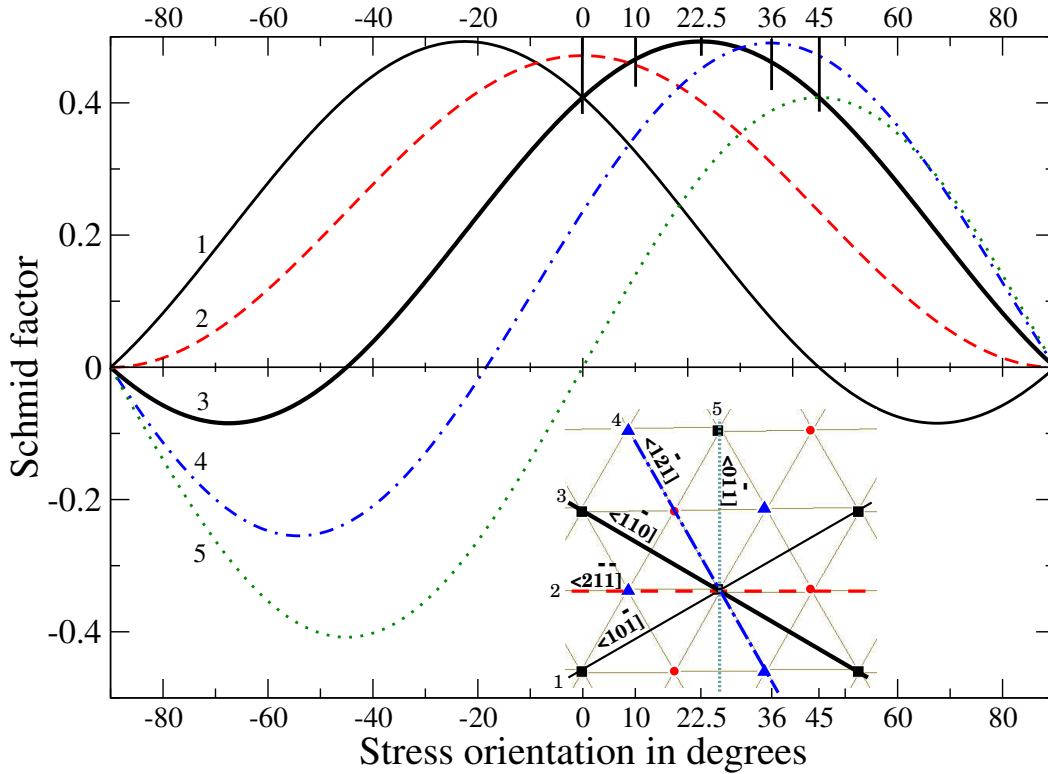


FIG. 11 – Facteurs de Schmid pour 5 directions de glissement, en fonction de l'orientation α de la contrainte: $\langle 10\bar{1} \rangle$ (1) et $\langle \bar{1}10 \rangle$ (3), correspondant aux vecteurs de Burgers d'une 60° , $\langle 2\bar{1}1 \rangle$ pour une partielle 90° (2), $\langle \bar{1}21 \rangle$ pour une partielle 30° (4), et $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ pour une vis (5).

Les meilleures orientations de contrainte pour chaque dislocation sont reportées sur la figure 6.

4 Résultats

4.1 Limites élastiques

Au cours de la déformation, on observe initialement une elongation ou une contraction des liaisons atomiques dans la direction $[011]$. On se trouve à ce moment dans un régime élastique, où le cristal retrouve sa configuration d'origine si on relâche la contrainte. Au delà d'une certaine valeur de déformation, l'énergie élastique emmagasinée est trop importante, et la contrainte est relaxée par l'apparition d'événements plastiques, comme par exemple la fracture du cristal ou la formation d'une dislocation. On définit la limite élastique comme la valeur de contrainte ou de déformation correspondant à l'apparition de ces événements.

Les limites élastiques déterminées en traction et en compression sont rassemblées dans la table 1. Pour un système massif, le passage dans le domaine plastique se produit pour une déformation en tension de 32 % (44 GPa). Ceci peut sembler extrêmement large au regard des observations expérimentales, mais il faut bien se rendre compte que la simulation procède à 0 K, avec un cristal exempt de tous défauts. Dans la direction $[111]$, à priori un axe à la résistance moindre pour la structure cubique diamant, un calcul *ab initio* donne également la valeur très élevée de 22 GPa [Roundy et Cohen 2001]. En compression, le régime plastique est atteint pour

Config.	Température (K)	Traction		Compression	
		%	GPa	%	GPa
Massif	0	32 ± 2	44 ± 3	-17 ± 2	23 ± 3
Surface parfaite	0	28.3 ± 0.5	39.0 ± 0.7	-11 ± 2	15 ± 3
D_B reliée	0	24.1 ± 0.5	33.2 ± 0.7	-7.6 ± 0.1	10.6 ± 0.2
D_B reliée	300	14.3 ± 0.5	19.7 ± 0.7	-6.7 ± 0.3	9.3 ± 0.5
D_B reliée	1200	12.0 ± 0.5	16.6 ± 0.7	-6.3 ± 0.3	8.7 ± 0.5
D_B non reliée	0	22.9 ± 0.5	31.6 ± 0.7	-6.7 ± 0.3	9.2 ± 0.5
Facette (111)	0	17 ± 2	23 ± 3	-4.4 ± 0.5	6.1 ± 0.7

TAB. 1 – *Limites élastiques calculées (déformation et contrainte associée) en traction et compression, pour une contrainte appliquée dans la direction $\langle 011 \rangle$ ($\alpha = 0^\circ$) et pour différentes configurations.*

une déformation bien plus faible qu'en traction.

La présence d'une surface reconstruite exempte de défauts abaisse les limites élastiques, en particulier en compression. Ceci s'explique par l'affaiblissement de la structure cristalline en surface due à la reconstruction. L'ajout de marches sur la surface apporte une réduction supplémentaire des limites, en permettant de concentrer les contraintes en un point précis de la surface. L'augmentation de la température conduit également à une diminution des limites élastiques, en augmentant la probabilité d'activation des mécanismes plastiques de relaxation de la contrainte.

4.2 Effet de l'orientation de la contrainte

Dans cette section, l'effet de l'orientation de la contrainte sur la formation d'évènements plastiques est illustré par différents cas, obtenus à partir de systèmes comprenant des marches D_B non reliées, pour les orientations à priori les plus favorables à la formation de dislocations, et à 0 K.

$\alpha = 0^\circ$

Un coup d'oeil à la Figure 11 permet de se rendre compte que pour une contrainte en tension non désorientée, c.à.d. perpendiculaire à la marche, une partielle 90° devrait être favorisée. Cependant, au cours des simulations, aucune dislocation ne se forme. Le système est progressivement déformé jusqu'à ce que la contrainte appliquée soit trop importante et excède la résistance du cristal. On obtient alors la fracture du système à partir de la marche, selon une direction $\langle 100 \rangle$ (Figure 12).

Pour une contrainte appliquée en sens inverse (en compression et dans le sens d'antimaclage donc), une structure particulière est obtenue dès lors que la déformation est supérieure à environ 7%. Une micro-macle, diminuant la hauteur de marche, se forme dans l'empilement des plans $\{111\}$ (Figure 13). Cette micro-macle peut se décomposer en deux dislocations coins ayant pour vecteur de Burgers $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$. Ces deux dislocations se sont déplacées dans les deux plans 'shuffle' de part et d'autre du plan de glissement, ce qui produit la micro-macle. Une étude complémentaire a montré qu'une configuration identique était obtenue au cours du cisaillement selon la direction $\langle 112 \rangle$ du silicium massif [Godet et al. 2004]. De plus l'analyse des déplacements atomiques indique que la micro-macle se forme suite à un glissement dans les plans 'shuffle', et une rotation des liaisons dans les plans 'glide'. Il convient toutefois de signaler que cette configuration particulière n'est pas observée lors de la simulation *ab initio* du cisaillement selon $\langle 112 \rangle$ du silicium massif

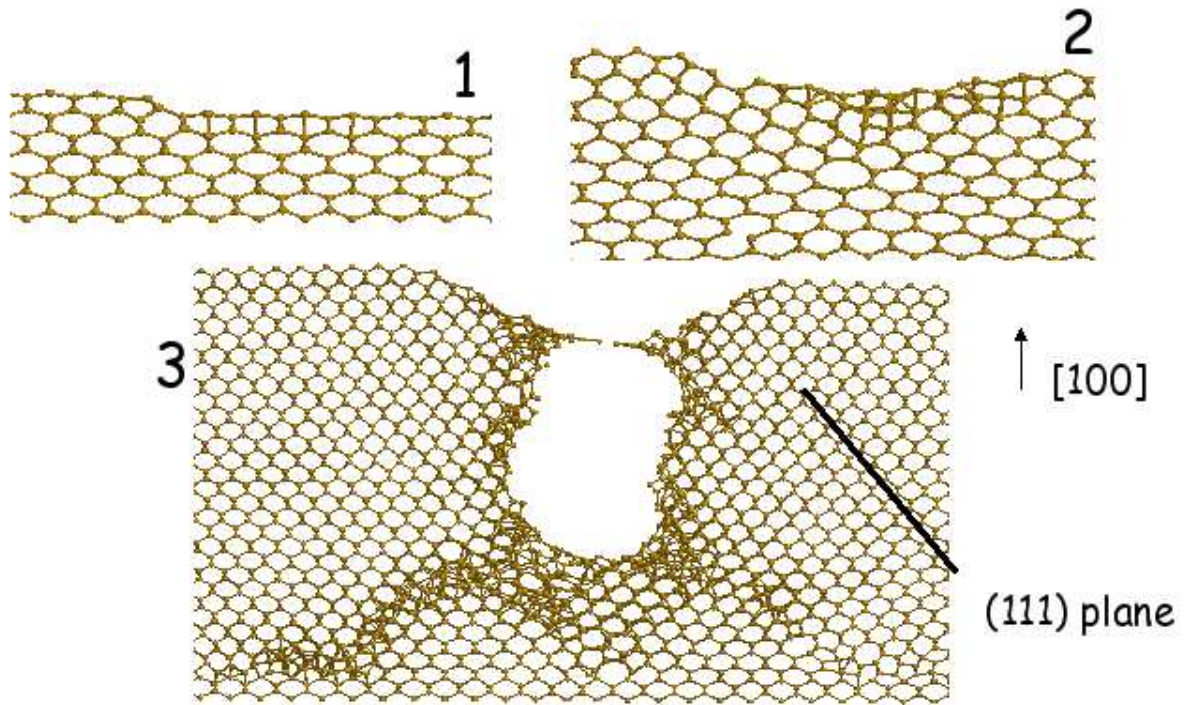


FIG. 12 – Séquence montrant la fracture du cristal au cours de la relaxation pour une contrainte en tension, perpendiculaire à la marche ($\alpha = 0^\circ$), et une déformation de 23%.

[Roundy et Cohen 2001]. Il est donc plus que probable que la formation de la micro-macle soit spécifique au potentiel SW utilisé, et qu'elle ne soit pas accessible d'un point de vue physique.

$\alpha = 22.5^\circ$

En désorientant la contrainte de 22.5° par rapport à la ligne de marche, que ce soit en compression ou en tension, on devrait privilégier la formation d'une dislocation parfaite 60° (Figure 11). En compression, on observe des déformations plastiques pour des contraintes de l'ordre de 12 GPa. Ces déformations suivent de façon approximative les plans $\{111\}$, mais aucune dislocation n'est clairement discernable. En tension, une dislocation parfaite 60° est bien nucléée dans le plan 'shuffle' passant par la marche (Figure 14). Dans un système idéal, cette dislocation devrait glisser à l'infini. Ici, elle est stoppée par le bord rigide de la cellule de simulation. La contrainte résiduelle est ensuite relaxée par la formation d'une nouvelle dislocation dans un autre plan 'shuffle'.

$\alpha = 36^\circ$

L'orientation intéressante suivante est obtenue pour $\alpha = 36^\circ$. En compression, le facteur de Schmid pour une partielle 30° est alors maximal (Figure 11). Cependant, les simulations numériques conduisent à la formation d'une dislocation parfaite 60° , pour une déformation de -12.4%. En tension, au lieu d'une dislocation, il se forme une micro-macle, similaire à celle obtenue en compression avec $\alpha = 0^\circ$.

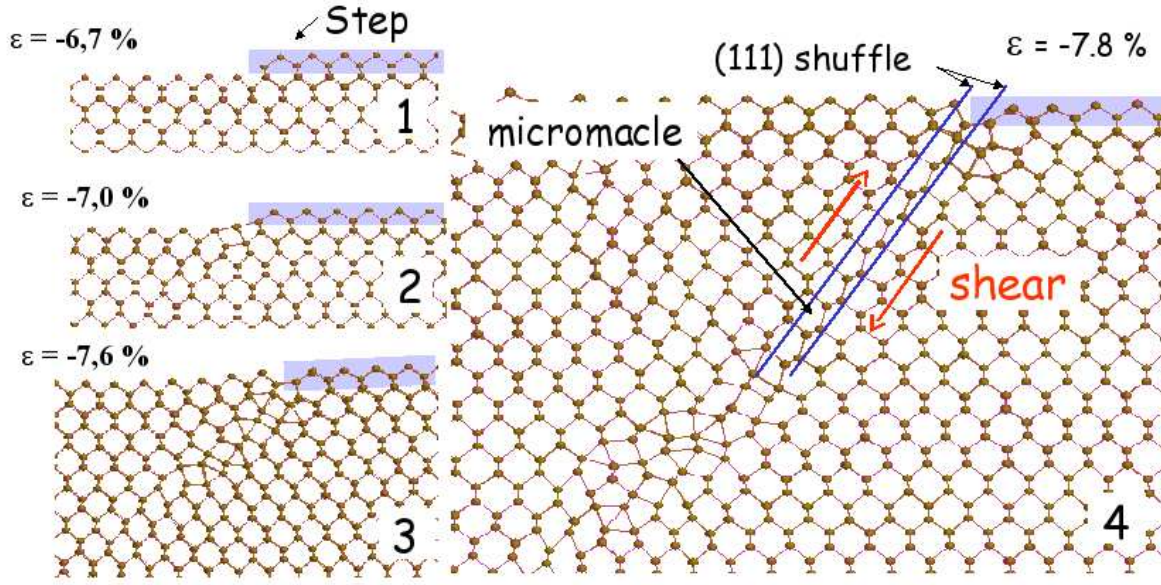


FIG. 13 – Formation progressive d'une micro-macle dans les plans $\{111\}$ au voisinage de la marche, dans le cas d'une contrainte en compression orientée perpendiculairement à la marche ($\alpha = 0^\circ$).

$\alpha = 45^\circ$

Enfin, toujours selon le même critère, une orientation $\alpha = 45^\circ$ devrait permettre la nucléation de dislocations vis, à la fois en compression et en tension. Néanmoins, le comportement du système contraint avec cette orientation est finalement similaire à celui observé pour $\alpha = 36^\circ$. Ainsi, en compression, une dislocation parfaite 60° se forme dès lors que la déformation excède 14%, alors qu'en tension, le système relaxe la contrainte par la génération d'une micro-macle.

4.3 Effet de la marche

Différentes marches ont été utilisées dans nos simulations. On peut déjà affirmer que le type de marche influe légèrement sur les résultats. Il y a d'une part un effet quantitatif. Si on regarde le tableau 1 recensant les limites élastiques, on se rend compte que les déformations sont les plus fortes pour une marche D_B reliée, puis pour une marche D_B non reliée. Les limites élastiques sont le plus rapidement atteintes dans le cas d'une facette (111), que ce soit en tension ou en compression. D'autre part, le type de marche peut avoir une influence sur les événements plastiques se formant au cours de la déformation. Par exemple, pour un système comprenant une facette (111), et subissant une contrainte en tension et ayant une orientation $\alpha = 36^\circ$, on obtient la formation de deux dislocations parfaites, une vis et une 60° . Avec une marche D_B non reliée, il se formait une micro-macle.

Il y a donc indéniablement une influence des configurations des marches sur les résultats produits. Cependant, celle-ci reste relativement faible. Il est de plus assez difficile d'expliquer les différences obtenues à partir de l'examen des configurations atomiques.

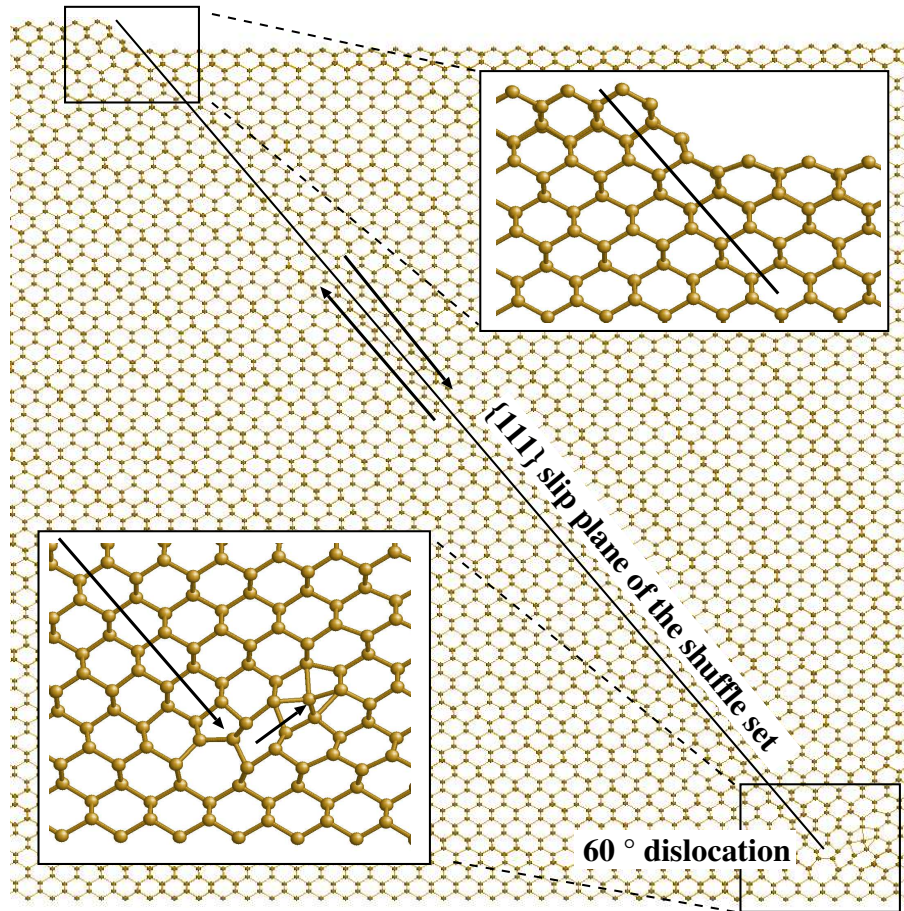


FIG. 14 – *Système relaxé après le passage d’une dislocation 60° dans le plan ‘shuffle’ passant par la marche, pour une déformation de 18.7%. Le premier insert, à droite, montre un agrandissement de la marche, avec une hauteur double par rapport à la configuration initiale. Le second insert, à gauche, met en évidence l’arrêt de la dislocation sur le bord rigide, accompagné de la formation d’une nouvelle dislocation dans un autre système de glissement.*

4.4 Effet de la température

Une température non nulle au cours des simulations a pour conséquence immédiate le décalage des limites élastiques vers des déformations moins élevées, comme on peut le voir dans le tableau 1. Ceci n’est pas réellement surprenant. L’agitation thermique des atomes fait que le système peut passer plus facilement d’une configuration d’équilibre à une autre. En conséquence, il faut des contraintes moins élevées pour que des mécanismes plastiques de relaxation des contraintes se produisent.

L’agitation thermique a également une influence sur la formation des dislocations. Les calculs ont montré que l’on pouvait grosso modo définir deux domaines de température. A basse température, c.à.d. inférieure à environ 900 K, il y a peu de changements qualitatifs vis à vis des résultats obtenus à 0 K. La dislocation parfaite 60° , formée dans le ‘shuffle’ set, reste la norme. Cependant, dans certains cas, la température a pour effet d’aider la nucléation. Ainsi, avec $\alpha = 22.5^\circ$ et en compression, au lieu des déformations plastiques décrites ci-dessus, une dislocation parfaite 60° est produite. De plus, l’agitation thermique permet de nucléer ces mêmes

60° pour des contraintes faiblement désorientées ($\alpha = 10^\circ$). Globalement, à basse température, la nucléation des dislocations est facilitée par l'agitation thermique.

Pour des températures élevées, c.à.d. supérieure à environ 900 K, bien que les limites élastiques soient atteintes pour des déformations de plus en plus faibles, il n'y a plus nucléation de dislocations. La contrainte appliquée est relaxée par la formation de zones amorphes au voisinage de la marche. La combinaison haute température plus forte contrainte appliquée se traduit donc par la désorganisation de la structure cristalline, comme moyen préférentiel de relaxation des contraintes.

4.5 Autres potentiels

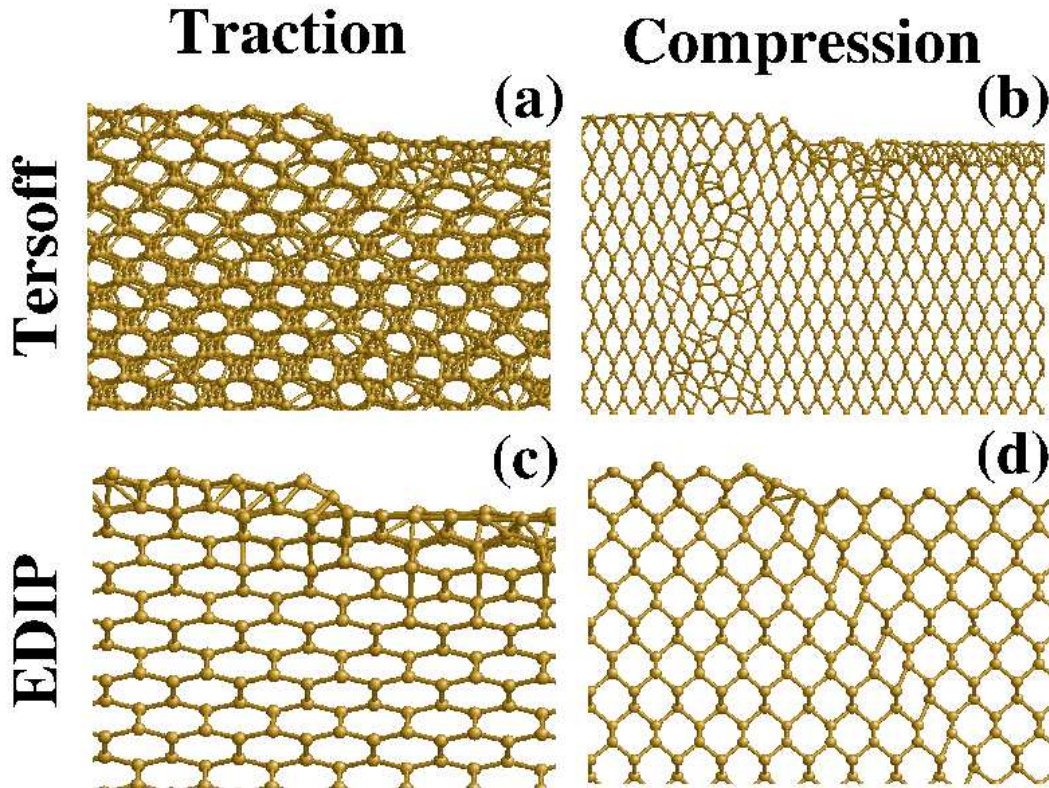


FIG. 15 – Configurations obtenues avec $\alpha = 22.5^\circ$, avec le potentiel de Tersoff (46.7% (a), -38.5% (b)), et EDIP (34.5% (c), -8.9% (d)).

Les simulations numériques effectuées avec les potentiels de Tersoff et EDIP avaient surtout un caractère de test, étant donné que nous avons montré précédemment qu'ils n'étaient pas spécialement bien adaptés pour modéliser le silicium fortement déformé. En conséquence, seule l'orientation $\alpha = 22.5^\circ$, la plus favorable pour former des dislocations 60° , a été étudié.

Avec le potentiel de Tersoff, on entre dans le domaine plastique pour des très grandes déformations (Figure 15). En tension comme en compression, on observe une déformation progressive de la structure cristalline, avant l'apparition de désordre local, voire de fracture du système, mais sans formation de dislocations. Toutefois, l'utilisation combinée d'une température élevée (1200-1500 K) et d'une facette $\{111\}$ comme défaut de surface, a permis d'obtenir la formation

d'une dislocation 60° , situé dans le plan 'shuffle' émergeant au niveau de la facette. Ceci reste toutefois anecdotique, vu que dans la quasi-totalité des cas, aucune dislocation ne se forme.

Concernant EDIP, les limites élastiques sont également atteintes pour des déformations importantes, en particulier en tension (Figure 15). En compression, on observe le cisaillement collectif et progressif des plans $\{111\}$, en commençant par celui passant par la marche. Ce type de cisaillement a déjà été observé lors de l'étude théorique de cœurs de dislocation sous contrainte avec le même potentiel [Beauchamp 2003]. Il s'agit sûrement d'une singularité liée au potentiel. En tension, le cristal se déforme progressivement, à partir de la surface, jusqu'à la fracture.

5 Discussion

5.1 Rôle de la marche

Comme nous l'avons vu précédemment, la présence d'une marche sur la surface permet de décaler les limites élastiques vers des déformations plus faibles. Ce comportement est très général et ne dépend donc pas de la formation ou non des dislocations. Dans le cas d'une surface parfaite, la plasticité apparaît pour des déformations plus élevées car la contrainte appliquée est uniformément ressentie au niveau de la surface. La présence d'une marche brise la périodicité de la surface, et permet de concentrer en un point particulier, en l'occurrence le bord de marche, les contraintes. On peut obtenir un décalage similaire des limites élastiques en brisant la périodicité par l'application d'une force ponctuelle sur la surface [Godet et al. 2002].

On peut ensuite se demander si le type de marche va avoir une influence sur la nucléation des dislocations. Il a été montré que dans certains cas, l'utilisation d'une facette $\{111\}$ facilitait le passage d'une dislocation 60° . Pourtant, il n'a pas été possible de tirer des conclusions générales des simulations réalisées avec des marches ayant des conformations différentes. Que nous dit la théorie dans l'hypothèse du continuum, si on ne tient pas compte de la structure atomique? Les marches *a priori* favorables devraient être celles qui disparaissent dans la surface en formant la dislocation, ce qui permet de réduire l'énergie de surface. C'est pourquoi nous avons surtout utilisé des marches ayant une hauteur de deux plans atomiques, correspondant à l'émergence d'une dislocation parfaite. Mais nous avons observé autant de cas où la marche disparaissait que de cas où la hauteur de marche augmentait. En fait, les énergies impliquées dans la relaxation des contraintes, très importantes, sont supérieures aux différences d'énergie de surface. La structure atomique de la marche joue sûrement un rôle important dans la nucléation des dislocations, mais nous n'avons pas réussi à mettre en évidence une telle relation.

5.2 Dislocations 'glide' ou 'shuffle'?

L'arrangement atomique propre aux structures cubique diamant ou zinc-blende implique la présence de deux types inéquivalents de plans $\{111\}$, les 'glide' et les 'shuffle'. La prédominance de l'une ou l'autre famille de plans pour les mécanismes de la plasticité a été, et reste encore très étudiée. Il s'agit d'un problème central pour l'étude des dislocations dans le silicium, et par extension, dans les semiconducteurs partageant la même structure, comme nous le verrons dans la deuxième partie. Il n'est pas encore formellement établi dans quelles conditions les dislocations se trouvent situées dans les plans 'shuffle' ou bien dans les 'glide'. Il est actuellement proposé qu'à basse température, les mécanismes de plasticité implique des dislocations parfaites dans les plans 'shuffle', et à haute température, des dislocations dissociées dans les plans 'glide' [Duesbery et Joós 1996].

Dans cette étude, seules des dislocations parfaites non-dissociées, situées dans les plans 'shuffle', se sont formées par l'application de contraintes. Ce résultat est en adéquation avec une analyse intuitive basée sur les liaisons atomiques à rompre pour former les dislocations. En effet, pour former des dislocations dans les plans 'shuffle', il faut briser une seule liaison. Au contraire, trois liaisons doivent être coupées pour nucléer une dislocation dans un plan 'glide'. Il apparaît donc plus 'aisé' de nucléer les dislocations dans les plans 'shuffle', du point de vue de la structure atomique. Le fait que dans les 'shuffle', seules des dislocations parfaites soient observées s'explique aussi par la structure atomique. La dissociation entraîne la formation d'un défaut d'empilement qui, dans le cas des plans 'shuffle', implique la présence d'une rangée de lacunes, peu favorable énergétiquement [Hirth et Lothe 1982].

Pour autant, ce résultat n'est pas en désaccord avec les mécanismes de plasticité proposés. En effet, ici les dislocations ne sont obtenues qu'à basse température, domaine dans lequel on observe effectivement des dislocations parfaites dans les plans 'shuffle' [Rabier et al. 2000, Rabier et al. 2001]. Un autre facteur pourrait expliquer pourquoi des dislocations partielles dans le 'glide' set ne sont pas formées. Il est admis que ces dernières se propagent par des mécanismes impliquant la formation de crans [Hirth et Lothe 1982, Bulatov et al. 2001]. Or, les dimensions restreintes imposées le long de la ligne de marche empêchent cette formation, et pourraient donc inhiber un tel mécanisme.

5.3 Peut-on prédire le type de dislocation ?

Nos résultats montrent clairement que l'application d'une contrainte sur un système comprenant une marche conduit à la formation de dislocations, si cette contrainte exercée est suffisamment importante et possède l'orientation adéquate. Nous avons principalement obtenu des dislocations non-dissociées 60° , positionnées dans le plan 'shuffle' passant par la marche de surface. Il est permis de se demander s'il était possible de prévoir ce résultat *a priori*, par la définition de critères, ou au moins de pouvoir l'expliquer. A l'origine, nous nous sommes basés sur l'analyse des facteurs de Schmid pour sélectionner les orientations supposées favorables pour chaque type de dislocation. Or, il apparaît clairement que celle-ci, bien que nécessaire, n'est pas suffisante. Par exemple, cette analyse ne permet pas de différencier entre les plans 'shuffle' et 'glide'. Donc, il faut également prendre en compte la structure atomique. Comme nous l'avons précisé auparavant, la formation des dislocations dans les plans 'shuffle' exclusivement, s'explique par le fait qu'il faut rompre plus de liaisons dans les plans 'glide'.

Reprenons tous les cas étudiés à la lumière de la Figure 11. Pour une contrainte non désorientée ($\alpha = 0^\circ$), aucune dislocation ne se forme. Le facteur de Schmid maximum est obtenu pour une partielle 90° . Mais nous avons vu qu'ici nous ne pouvons avoir des dislocations partielles. Le second meilleur facteur correspond à une dislocation parfaite 60° . Cependant, deux orientations $\langle 110 \rangle$ équivalentes sont possibles, et la symétrie du problème empêche la formation de l'une ou de l'autre. En changeant légèrement l'angle de la contrainte à 10° , la symétrie est brisée et on arrive bien à former une dislocation parfaite 60° . En augmentant encore α jusqu'à 22.5° , le facteur de Schmid maximal correspond à une parfaite 60° , qui est effectivement produite au cours des simulations. Pour $\alpha = 36^\circ$, une partielle 30° devrait être privilégiée, suivie par une dislocation parfaite 60° (Figure 11). Une dislocation parfaite 60° est encore obtenue. Jusqu'à présent, l'analyse des facteurs de Schmid, accompagnée des restrictions liées à la structure atomique, permet d'expliquer le type de dislocation formée. En augmentant encore l'angle de la contrainte ($\alpha = 45^\circ$), pour lequel le facteur de Schmid d'une dislocation vis est maximal mais égal à celui d'une 60° , la situation est plus complexe. *A priori*, l'une ou l'autre de ces dislocations pourrait se former, mais ici, seule la 60° est obtenue. En augmentant encore l'angle de la contrainte, le

facteur de Schmid de la vis devient supérieure à celui de la 60° , mais c'est toujours cette dernière qui est nucléée. Une explication possible nécessite de prendre en compte la contrainte de Peierls, qui est supposée plus faible pour une 60° que pour une vis.

Dressons maintenant le bilan de notre énumération de cas. Il est clair que l'analyse des facteurs de Schmid permet de comprendre une grande part des résultats obtenus. Néanmoins, elle ne suffit pas pour tout expliquer. Il faut alors faire appel à d'autres critères, comme l'examen de la contrainte de Peierls (compétition entre vis et 60°), ou bien encore l'analyse de la structure atomique (non-formation dans les plans 'glide'). En l'état actuel des connaissances, il est donc possible d'expliquer les résultats des simulations *a posteriori*. Mais il semble un peu présomptueux de vouloir prédire ces résultats *a priori*, et les simulations numériques restent indispensables.

6 Conclusion et perspectives

Dans cette partie, nous avons décrit les résultats d'une étude de la nucléation des dislocations à partir des marches de surface dans les semiconducteurs (représentés par le silicium) sous contrainte, réalisée à l'aide de simulations atomistiques. Le matériau était modélisé par des potentiels inter-atomiques semi-empiriques, à cause de la taille considérable du système à traiter. Le premier écueil à contourner concernait le choix du potentiel, lequel devait être capable de représenter correctement le silicium fortement déformé. Une étude comparative du silicium massif fortement cisailé, concernant plusieurs potentiels et une méthode *ab initio*, a donc été effectuée. Le potentiel de Stillinger-Weber s'est avéré le plus adapté à notre problème. Muni de ce potentiel, nous avons ensuite étudié la possible formation des dislocations à partir des marches, en fonction de l'orientation de la contrainte appliquée au cristal et de la température. Il s'est avéré que (i) la nucléation de dislocations, des parfaites 60° , s'est bien produite (ii) toutes les dislocations étaient situées dans les plans dits 'shuffle' (iii) la marche de surface est bien un site privilégié pour la formation des dislocations, en permettant de concentrer les contraintes (iv) deux domaines pouvaient être définis, un à basse température où les dislocations se forment et l'autre à haute température où le matériau s'amorphise (v) il est possible d'expliquer pourquoi certains types de dislocations sont obtenus et d'autres pas en considérant la structure atomique, les facteurs de Schmid et les contraintes de Peierls.

Un point important de ce travail concernait le choix du potentiel à utiliser dans les simulations. Nous avons cherché à obtenir les résultats les plus fiables, en réalisant une comparaison poussée des potentiels avec une technique *ab initio*. Cependant, il est difficile d'être complètement sûr des résultats obtenus avec un potentiel empirique. Il serait donc opportun d'entreprendre une étude similaire avec des méthodes de calcul de structure électronique. Malgré les difficultés techniques inhérentes à la taille du système, nous avons récemment commencé des simulations *ab initio* de la nucléation de dislocations à partir des marches de surface dans le silicium. Les premiers résultats sont encourageants, et tendent à confirmer les conclusions présentées ici. Une autre direction de travail importante concerne la formation d'une demi-boucle de dislocation. Dans notre système actuel, ceci est impossible du fait de la faible dimension imposée le long de la ligne de marche. Au prix d'une augmentation conséquente du nombre d'atomes, il devrait être possible d'incorporer cette éventualité dans les simulations. La caractérisation de tels mécanismes est tout à fait essentielle pour une meilleure compréhension de la formation des dislocations à partir des défauts de surface.

Cette partie s'inscrit dans le cadre général de l'étude de la formation des dislocations dans les semiconducteurs, en particulier dans les matériaux nanostructurés où les mécanismes classiques ne sont pas applicables. Dans la suite de ce mémoire, nous laisserons désormais de côté la

formation des dislocations, pour nous intéresser plus spécifiquement à la caractérisation de leurs propriétés.

Deuxième partie

Propriétés des dislocations vis dans le silicium et autres éléments de même structure

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la possible nucléation des dislocations dans les semiconducteurs à partir d'un défaut simple de surface. Ce mécanisme de formation est important pour les matériaux de faible dimensionnalité par exemple. De façon plus générale, dans la plupart de ces matériaux, des dislocations sont présentes, parce qu'elles se sont formées au cours de la synthèse, où à la suite de contraintes appliquées. Ces dislocations, dans le matériau massif, sont étroitement associées aux propriétés plastiques. Ceci explique pourquoi, bien que l'intérêt ait été plus tardif que pour les métaux par exemple, pour les raisons exposées dans l'introduction générale de ce document, les dislocations dans les semiconducteurs ont déjà été abondamment étudiées [Hirth et Lothe 1982].

Parmi les matériaux les plus étudiés, on trouve bien sûr les semiconducteurs les plus courants comme le silicium, ou bien des composés binaires comme GaAs ou SiC, qui partagent des structures cristallines similaires, cubique diamant ou zinc-blende. Dans ces matériaux, les dislocations, principalement des vis ou des 60° alignées le long des directions denses $\langle 110 \rangle$, ont comme vecteur de Burgers $a_0/2[110]$ et glissent dans les plans $\{111\}$, comme dans la structure cubique faces centrées. A la différence de celle-ci, les structures cubique diamant ou zinc-blende se distinguent par la présence de deux familles de plans $\{111\}$ inéquivalents, le glide et le shuffle set (Fig. 6). Cette petite spécificité, déjà présentée dans la première partie de ce mémoire, suffit pour rendre la situation plus complexe. Il n'est pas inutile, à ce point de la discussion, de revenir sur les principaux faits faisant l'objet d'un consensus général. Ils concernent principalement le silicium, qui fait une fois de plus figure de matériau modèle pour les semiconducteurs. L'essentiel des résultats expérimentaux proviennent d'observations faites sur le matériau déformé à une température supérieure à environ 600°C , la transition fragile-ductile en conditions ordinaires [Hirsch et al. 1989, George et Michot 1993]. La microscopie électronique en transmission permet de conclure à la présence de dislocations dissociées [Ray et Cockayne 1971]. Il est couramment admis que ces partielles de Shockley glissent dans les plans du glide set, étant donné qu'une analyse simple montre que les dislocations dissociées dans les shuffle set ne sont pas glissiles [Hornstra 1958, Hirth et Lothe 1982]. De plus, le défaut d'empilement dans un plan du shuffle set n'est pas stable. Ces faits expérimentaux sont difficiles à comprendre, étant donné qu'à partir d'arguments théoriques, les dislocations les plus faciles à faire glisser sont les parfaites dans le shuffle set. D'une part, pour déplacer une dislocation parfaite dans le shuffle set, il faut briser-reformer une seule liaison atomique, contre trois pour le glide set. D'autre part, toutes les études théoriques s'accordent pour donner des contraintes de Peierls calculées bien plus importantes pour les partielles que pour les parfaites dans le shuffle [Joós et al. 1994, Ren et al. 1995]. Duesbery et al. ont alors proposé qu'à haute température, les partielles glissaient non pas par translation rigide, mais plutôt par création et migration de décrochements [Duesbery et Joós 1996]. En effet le calcul de l'enthalpie de création d'une paire de décrochements montre que ce mécanisme est moins coûteux en énergie pour une partielle glide 30° que pour une vis shuffle.

Cependant, quand la température diminue, la création de décrochements devient de moins en moins probable, et dans la limite d'une température nulle, le déplacement des dislocations par contrainte doit quand même se faire par translation rigide. Récemment, des expériences de déformations du silicium à basse température, réalisées soit avec une forte pression de confinement afin d'éviter la fracture [Rabier et al. 2001], soit en rayant la surface de l'échantillon [Rabier et al. 2000], ont en effet montré la présence de dislocations parfaites, avec des orientations vis, 60° , 30° et 41° , situées *a priori* dans le shuffle set. D'autres études de déformation à basse température, effectuées sur des composés III-V tels que GaAs, InP et InSb, avaient déjà mis en évidence la présence de vis parfaites, situées dans le shuffle set [Suzuki et al. 1998, Suzuki et al. 1999b, Suzuki et al. 1999a]. Il semble donc que l'on ait deux régimes différents : des dislocations dissociées dans le glide set à haute température, et des dislocations parfaites dans le shuffle set à basse température.

Si les partielles de Schokley 30° et 90° ont été largement étudiés dans le silicium [Duesbery et al. 1991, Bigger et al. 1992, Bennetto et al. 1997, Valladares et al. 1998, Lehto et Öberg 1998, Nunes et Vanderbilt 2000] et d'autres matériaux de même structure [Öberg et al. 1995, Blase et al. 2000, Justo et al. 2000b, Justo et al. 2001, Ewels et al. 2001, Blumenau et al. 2002b], on ne peut pas en dire autant des dislocations parfaites. Nous nous sommes attachés, au cours de ce travail, à combler ce manque, et à essayer de caractériser les dislocations parfaites les plus couramment observées, et plus particulièrement la vis, dans le silicium et dans d'autres matériaux de même structure comme Ge, β -SiC et le diamant. Pour cela, nous avons effectué des calculs avec des potentiels semi-empiriques et une méthode *ab initio*. La mise en œuvre et les résultats sont exposés dans la suite de cette partie.

1 Modélisation et méthodes de simulation

1.1 Modèles

La modélisation des dislocations nécessite une attention particulière, du fait du champ de déformation qui les accompagne. A la différence des défauts ponctuels ou des surfaces pour lesquelles ce champ est à courte portée, une dislocation induit une distortion du réseau cristallin à longue portée. Se pose donc le problème des bords de la cellule de simulation, où cette déformation est non-nulle, quelle que soit la taille du système considéré. Grosso modo, il existe deux façons de procéder, par l'utilisation de conditions aux limites fixes, ou périodiques [Lehto et Heggie 1999]. Dans le cas d'une dislocation rectiligne infinie, comme celles que l'on considère ici, le problème à longue portée se pose dans le plan perpendiculaire à la ligne de dislocation.

Dans le cas de conditions aux limites fixes, on place une seule dislocation dans la cellule de simulation (Figure 16 A). Les atomes sur les bords sont figés à partir des positions données par la théorie de l'élasticité, ceci afin que le champ de déformation dans la cellule ne soit pas perturbé. Pour une utilisation d'un tel modèle avec des méthodes de calcul de type *ab initio* à base d'ondes planes, nécessitant des conditions aux limites périodiques, un vide suffisamment important est introduit entre le système et le bord (Figure 16 A). Ce modèle présente l'avantage de ne contenir qu'une dislocation isolée, mais a malheureusement aussi deux inconvénients. D'une part, le fait de figer les atomes du bord ne permet pas de tenir correctement compte de l'effet, faible généralement, de la relaxation du cœur de la dislocation sur le champ de déformation. D'autre part, l'énergie des atomes de bord n'est pas réellement bien définie. Ceci n'est pas un problème dans le cas de potentiels semi-empiriques, pour lesquels il est possible de considérer individuellement les énergies des atomes. Cela en devient un, par contre, avec les méthodes *ab initio* fournissant l'énergie totale du système. Dans ce dernier cas, il est difficile de comparer la stabilité de deux configurations de cœur. Il existe une variante améliorée des conditions aux limites fixes, appelée conditions aux limites flexibles. Dans sa version la plus récente, proposée par S. Rao et al [Rao et al. 1998], cette méthode permet de faire évoluer le champ de déformation aux bords en fonction du cœur de la dislocation, de façon cohérente. Ceci permet de mieux traiter le problème et d'utiliser des systèmes plus petits, mais ne change pas les restrictions liées à l'utilisation des méthodes *ab initio*.

Dans le cas des conditions aux limites périodiques, on construit un réseau périodique de dislocations, avec une distribution dipolaire (Figure 16 B) ou quadrupolaire (Figure 16 C,D). La cellule de simulation contiendra donc deux ou quatre dislocations, de signes opposés. Cette technique présente l'avantage d'avoir des déformations au bord bien définies, et donc les énergies des atomes concernés sont bien définies elles aussi. Mais elle présente elle aussi des désavantages. Tout d'abord, le système de simulation doit avoir une taille raisonnable pour qu'il n'y ait pas annihilation spontanée entre dislocations de signes opposés. Ensuite, ces dislocations interagissent entre elles. Il est possible d'obtenir l'énergie de la dislocation isolée en calculant cette interaction, en utilisant la théorie de l'élasticité. Toutefois, l'énergie d'interaction réelle peut être légèrement différente de la contribution purement élastique. De plus, l'interaction peut agir directement sur les cœurs, lesquels pourraient alors être différents du cœur de la dislocation isolée. Il est important d'utiliser la périodicité (dipôle ou quadrupôle) minimisant l'interaction élastique. Par exemple, Lehto et Öberg ont montré que dans le cas d'une vis, une distribution quadrupolaire était préférable [Lehto et Öberg 1998]. Il est aussi possible d'estimer ces effets indésirables en faisant varier la taille des systèmes employés. Enfin, cette technique est bien adaptée pour l'utilisation de méthodes *ab initio*, en particulier celles à base d'ondes planes du fait de la nécessaire périodicité.

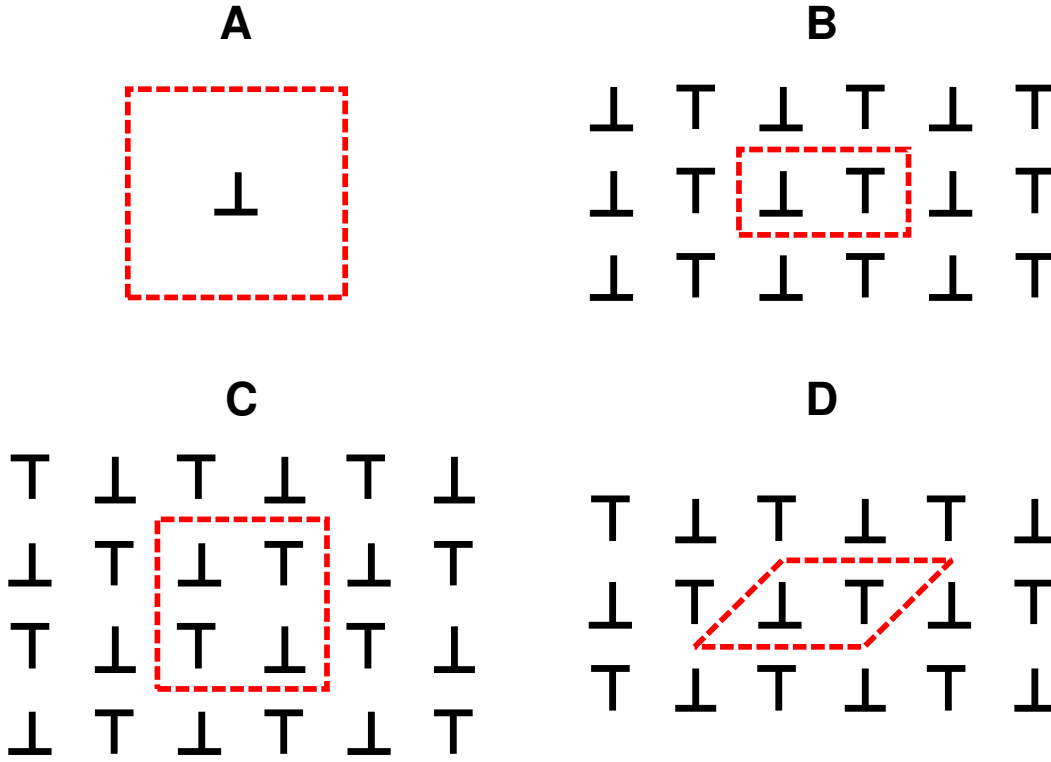


FIG. 16 – Modèles utilisés pour la simulation de dislocations. Dans le cas A, il n’y a pas de conditions aux limites périodiques et une seule dislocation dans la cellule de calcul (ligne en pointillés). Dans les cas B, C et D, les conditions aux limites sont périodiques avec une distribution de dislocations dipolaire (B) ou quadrupolaire (C et D).

Pour nos travaux, nous avons utilisé à la fois des conditions aux limites périodiques et des conditions aux limites fixes, dans le plan perpendiculaire à la ligne de dislocation, avec toutefois une préférence pour la première option dans le cas de calculs *ab initio*. Les cellules de simulations étaient toutes orientées de la même façon, c.à.d. avec la ligne de dislocation selon $(Oz) = [\bar{1}01]$, la normale au plan de coupure selon $(Oy) = [\bar{1}1\bar{1}]$, $(Ox) = [121]$ étant l’axe selon lequel la dislocation se déplace lors des calculs de contrainte de Peierls.

1.2 Méthodes atomistiques

D’une manière générale, chaque problème a d’abord été abordé avec des potentiels classiques semi-empiriques. Nous avons utilisé les potentiels de Stillinger-Weber pour le silicium [Stillinger et Weber 1985] et le germanium [Ding et Andersen 1986], le potentiel de Tersoff pour le silicium, le germanium, le carbure de silicium et le diamant [Tersoff 1989], et EDIP [Bazant et al. 1997, Justo et al. 1998] pour le silicium. Il a déjà été évoqué dans la partie précédente les limitations dont souffrent les potentiels dans le cas de configurations avec des liaisons très déformées ou brisées, comme par exemple les cœurs de dislocations. On utilise donc ici trois potentiels afin de pouvoir obtenir des résultats qualitativement corrects. Les potentiels ne demandant que peu de temps de calcul, en regard des dimensions nécessaires au traitement des dislocations rectilignes infinies, le problème des tailles des cellules de simulation ne se pose pas réellement dans ce cas. Nous avons donc utilisé des cellules allant de $6 \times 12 \times 3$ (selon (Ox) , (Oy) et (Oz)) à $40 \times 84 \times 6$. La variation

des tailles de cellule nous a permis d'une part de vérifier le bien-fondé des approximations décrites dans la section précédente, et d'autre part d'estimer les dimensions minimales, pour l'emploi de méthodes *ab initio*.

Une fois les premiers enseignements obtenus à partir des potentiels classiques, nous avons réalisé des calculs *ab initio*, avec le code ABINIT [ABINIT], déjà cité dans la première partie de ce mémoire. Les calculs ont été principalement effectués dans le cadre de la LDA, mis à part quelques tests avec des corrections de gradients (GGA, *Generalized Gradient Approximation*) de type PBE [Perdew et al. 1996]. Le développement en ondes planes des fonctions d'ondes électroniques était limité à 10 Ry pour Si, Ge et GaAs, et à 40 Ry pour SiC et le diamant. Les potentiels ioniques étaient reproduits par des pseudopotentiels à norme conservée de type Troullier-Martins [Troullier et Martins 1991]. Enfin, des essais préliminaires ont montré que deux points k spéciaux [Monkhorst et Pack 1976] le long de la ligne de dislocation permettaient d'avoir une précision suffisante. Avec des conditions aux limites périodiques, nous avons utilisé au plus des cellules $12 \times 12 \times 1$ de type D (Figure 16), soit 144 atomes. Dans le cas de conditions aux limites fixes, la dislocation était placée au centre d'une cellule $8 \times 16 \times 1$ rectangulaire, soit 128 atomes. Dans ce cas, les atomes de bord sont saturés par des hydrogènes, et la taille de la cellule ajustée de façon à ce qu'il y ait un vide de 6 Å entre un hydrogène et son image répliquée.

1.3 Théorie de l'élasticité

La théorie de l'élasticité anisotrope [Hirth et Lothe 1982] a été utilisée à différentes étapes du calcul. Tout d'abord pour initialiser les configurations atomiques avant relaxation avec les méthodes atomistiques, suivant les déplacements obtenus par un code numérique adapté à partir d'ANCALC [Stroh 1958, Stroh 1962]. Ensuite, pour déterminer l'interaction entre dislocations dans le cas de conditions aux limites périodiques et d'une distribution quadrupolaire infinie de dislocations. Pour cela, on somme les interactions élastiques pour chaque paire de dislocations. Par exemple, dans le cas du système C (Figure 16), l'énergie élastique totale contenue dans la cellule de simulation est divisée entre l'énergie d'interaction d'un quadrupôle, et la moitié de l'énergie d'interaction de ce quadrupôle avec les quadrupôles contenus dans toutes les cellules voisines. La référence d'énergie est ici choisie comme l'énergie élastique d'un quadrupôle de dislocations dont le côté est égal à d_0 . Dans ce cas, on peut montrer que d_0 est équivalent au rayon de cœur r_0 d'une dislocation isolée. En effet, pour un quadrupôle de côté tendant vers l'infini, l'énergie élastique du quadrupôle devient quatre fois l'énergie élastique d'une dislocation isolée. En principe, la détermination de l'énergie d'interaction du quadrupôle avec ses voisins requiert une sommation infinie, mais cette dernière converge relativement rapidement. Il est à noter que dans le cas d'une distribution dipolaire B (Figure 16), il est préférable d'utiliser une méthode spéciale pour cette sommation [Cai et al. 2001].

En théorie de l'élasticité, l'énergie par unité de longueur d'une dislocation rectiligne, dans un cylindre de rayon R , s'écrit [Hirth et Lothe 1982]

$$E = \frac{Kb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \quad (1)$$

avec K un facteur traduisant l'anisotropie et dépendant du type de la dislocation. Il est possible d'obtenir un rayon de cœur de dislocation pour chaque configuration relaxée, si on considère que *toute* l'énergie du défaut est égale à cette énergie élastique. Alternativement, il est aussi possible de fixer le rayon de cœur à une valeur bien définie, comme le vecteur de Burgers par exemple, de soustraire l'énergie élastique de l'énergie totale calculée, et de déterminer une énergie de cœur de dislocation comme étant l'énergie restante.

2 Dislocation vis dans Si: structure et stabilité

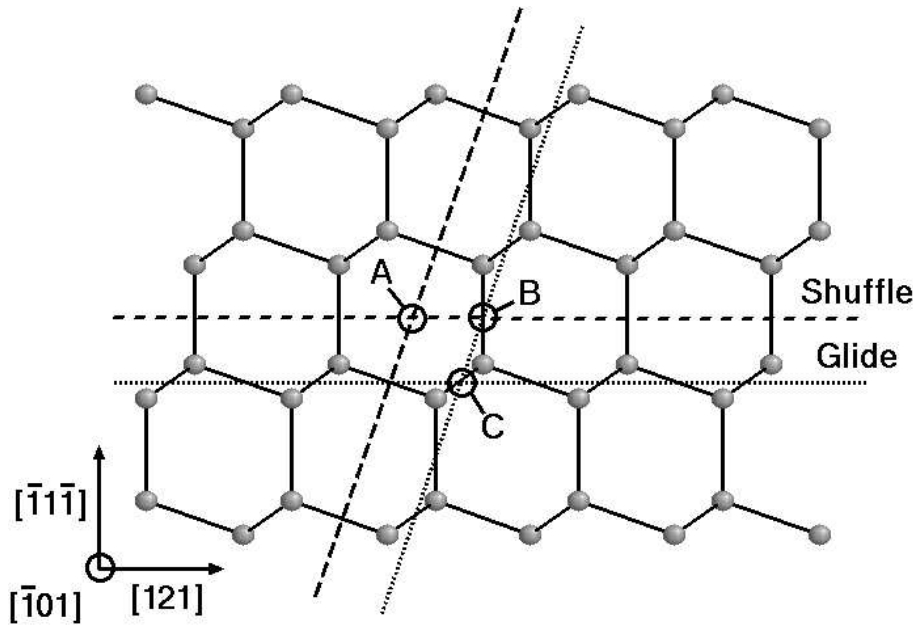


FIG. 17 – Représentation schématique de la structure cubique diamant selon $(\bar{1}01)$. Les trois cercles A, B et C indiquent différentes positions de la ligne de dislocation d'une vis. Les plans $\{111\}$ 'shuffle' ('glide') sont repérés par les lignes en tirets (pointillés).

En 1958, Hornstra a proposé deux configurations possibles pour une dislocation vis non dissociée, sur la base d'une étude de la structure cubique diamant [Hornstra 1958]. La première, appelée ici A, est obtenue lorsque la ligne de dislocation passe au centre d'un hexagone, sur une projection dans le plan (110) (Figure 17 et 18). Elle correspond à une dislocation vis située dans les plans 'shuffle'. Hornstra propose également une seconde configuration, que nous nommerons C dans la suite, située dans les plans 'glide' (Figure 17). Celle-ci suppose la présence d'atomes de silicium hybridés sp^2 de part et d'autre de la ligne de dislocation (Figure 18). Du point de vue de la stabilité relative de ces deux configurations, Hornstra suppose que A est plus stable que C, tout du moins pour le silicium. En effet, il n'est pas énergétiquement favorable, *a priori*, d'avoir des atomes hybridés sp^2 dans le silicium. De plus, A est la structure où le maximum de déformation est situé le plus loin possible des atomes, minimisant la torsion des liaisons covalentes.

Il existe une troisième possibilité pour placer la vis dans le réseau cubique diamant, à l'intersection d'un plan 'glide' et d'un plan 'shuffle' (Figure 17). La configuration B ainsi obtenue implique la présence d'une double rangée de liaisons pendantes le long de la ligne de dislocation (Figure 18). En 1961, sur la base d'un modèle d'interaction simple limité aux premiers voisins, V. Celli a montré que A avait une énergie plus basse que B, et que cette dernière était instable. Plus récemment cependant, des calculs atomistiques avec le potentiel de Stillinger-Weber indiquaient au contraire que B était plus stable que A [Koizumi et al. 2000].

2.1 Structure

Au cours de ce travail, nous nous sommes tout d'abord attaché à caractériser la structure et la stabilité des trois configurations A, B et C possibles, en réalisant des calculs atomistiques

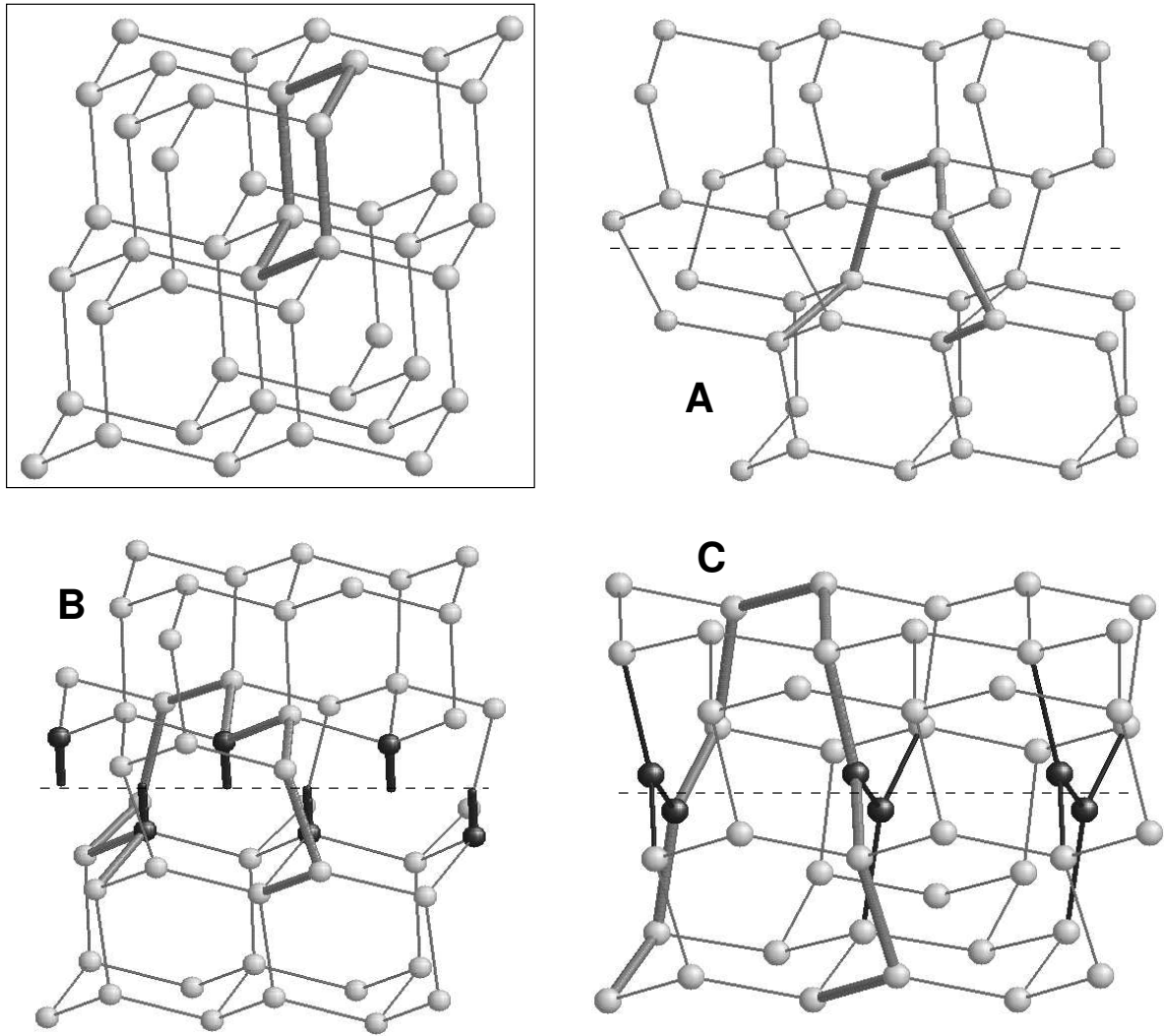


FIG. 18 – Représentation schématique de la structure cubique diamant (à gauche en haut) et des trois configurations relaxées de cœur A, B et C pour une dislocation vis. Un hexagone à six atomes (voir figure 17) est dessiné avec des liaisons plus épaisses, dans le but de montrer la déformation due à la dislocation et le vecteur de Burgers. Les liaisons pendantes (pour B) et les atomes sp^2 (pour C) sont représentés par des liaisons et des sphères noires. Enfin, la position de la ligne de dislocation est repérée par une ligne en tirets.

avec trois potentiels différents et une méthode *ab initio*. La figure 19 représente la structure du cristal obtenue pour chaque configuration relaxée projetée dans le plan perpendiculaire à la ligne de dislocation, avec les déformations selon $[\bar{1}01]$ indiquées par des flèches. Pour la configuration A, avec la ligne de dislocation au centre d'un hexagone, il apparaît que la distorsion est uniformément distribuée sur ce dernier. Les déplacements sont identiques pour les deux plans 'shuffle' à l'intersection desquels se trouve la dislocation (voir figure 17). Ceci est aussi clairement visible sur la structure atomique représentée sur la figure 18. Concernant la configuration B, la déformation est maximale entre les deux atomes de part et d'autre du plan 'shuffle' contenant la dislocation, et est ensuite répartie sur les deux hexagones voisins. Par symétrie, il y a une

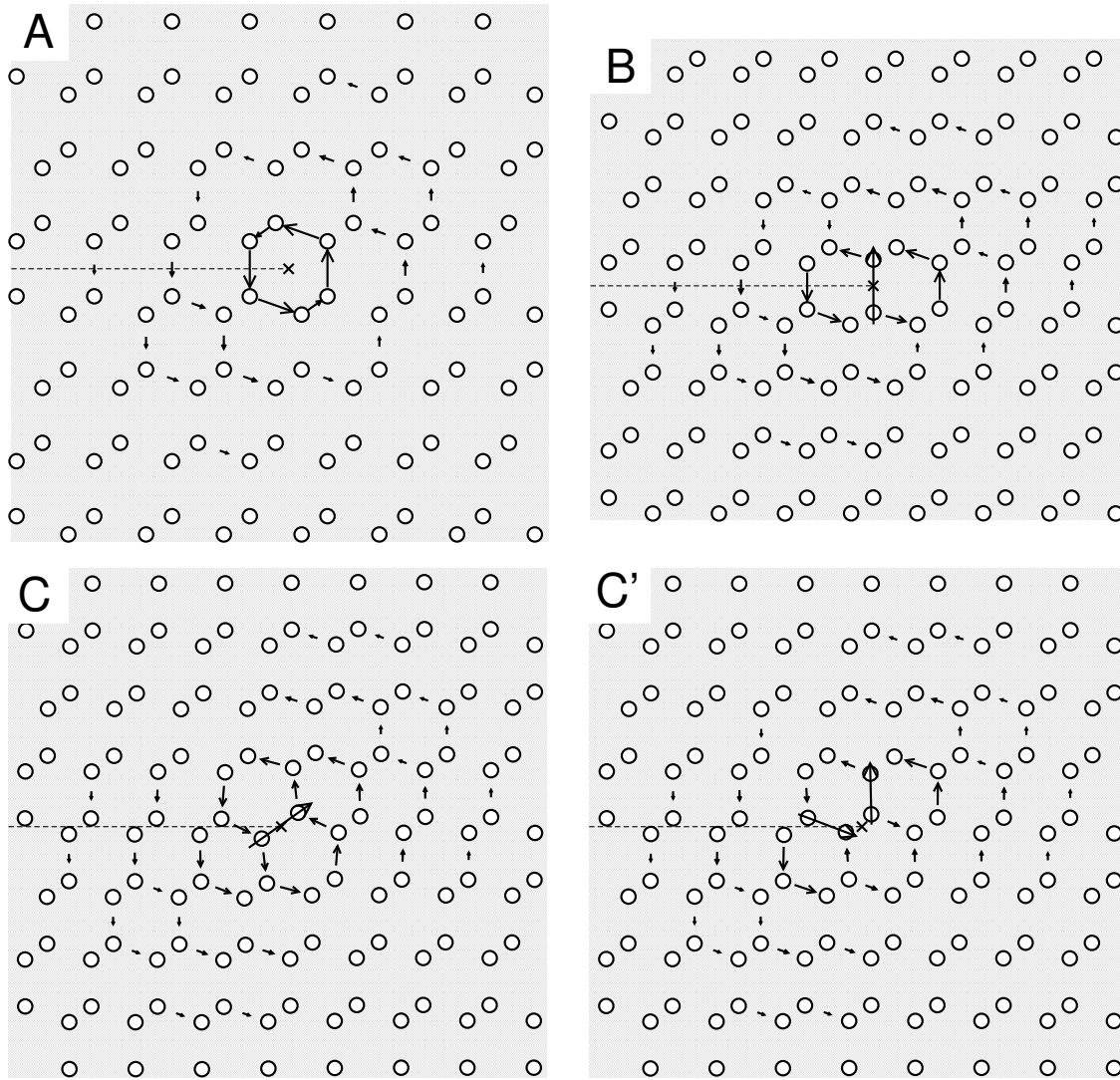


FIG. 19 – Cartes des différences de déplacement pour une dislocation vis A, B, C ou C' (cette dernière obtenue avec le potentiel SW à partir de C), calculées à partir des configurations relaxées avec des potentiels semi-empiriques. Les flèches sont proportionnelles aux déplacements hors du plan ($\bar{1}01$) introduits par la dislocation, entre atomes voisins. Les croix indiquent la position de la ligne de dislocation et les lignes en tirets le plan de coupure.

différence de hauteur de $b/2$ entre ces deux atomes selon $[\bar{1}01]$, et ils sont séparés par environ 2.8 Å. Ils sont représentés sur la figure 18 avec une liaison pendante. La troisième configuration, C, est caractérisée par une déformation maximale entre deux atomes, de part et d'autre de l'intersection de deux plans 'glide'. Ces deux atomes sont dès lors distants de 2.16 Å, et ont une coordination 3 (Figure 18). Les distances avec leurs plus proches voisins sont environ 2.29 Å, et les liaisons atomiques sont quasiment coplanaires, avec des angles entre elles allant de 117° à 123°. Toutes ces informations indiquent une hybridation sp^2 de ces deux atomes. Les distorsions sont réparties sur les quatre hexagones voisins, avec des déplacements identiques le long des deux plans 'glide'.

	Energie (eV/Bv)			Rayon r_0 (Å)			Energie E_c (eV.Å ⁻¹)		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
SW	0.14	0	→ C'	0.82	0.91		0.55	0.51	
Tersoff	0	1.08	0.54	0.78	0.35	0.52	0.55	0.84	0.70
EDIP	0	0.23	0.74	1.49	1.31	0.98	0.37	0.42	0.54
ab initio	0	0.36	0.86	1.22	1.03	0.74	0.52	0.60	0.74

TAB. 2 – Grandeurs énergétiques calculées pour chacune des configurations A, B et C d’une dislocation vis dans Si. E est l’énergie en eV par vecteur de Burgers (précision de ± 0.01 eV/Bv), la référence étant la configuration la plus stable (encadrée). r_0 est le rayon de cœur (± 0.03 Å). E_c est l’énergie de cœur, obtenue avec un rayon de cœur égal au vecteur de Burgers (± 0.02 eV.Å⁻¹). La configuration C n’est pas stable avec le potentiel SW, et relaxe vers une configuration C’, d’énergie 0.16 eV/Bv par rapport à A. Enfin, en *ab initio*, la configuration B est stabilisée uniquement par l’application de contraintes.

Il est important de signaler ici que quels que soient la méthode ou le potentiel utilisé, des cartes de déplacements quasi identiques sont obtenues. Avec les calculs *ab initio*, on utilise des distributions de dislocations, lesquelles interagissent entre elles. Cependant, la encore, il est difficile de différencier les cartes de déplacements d’avec celles obtenues avec les potentiels. Une exception toutefois pour la configuration C, qui n’est pas stable avec le potentiel SW, et qui relaxe vers la configuration C’ (Figure 19). Cette dernière n’est toutefois pas stable en *ab initio*.

2.2 Stabilité

Dans le tableau 2 sont reportées différentes grandeurs caractérisant l’énergie de chaque configuration. Il apparaît qu’en *ab initio*, et avec les potentiels empiriques, SW excepté, A est toujours la configuration la plus stable. Avec le potentiel SW, nous avons pu reproduire les résultats de Koizumi et al [Koizumi et al. 2000], à savoir une configuration B plus stable que A. B est obtenu comme second choix en *ab initio* et avec EDIP, et avec une très large énergie avec le potentiel de Tersoff. Enfin, dans tous les calculs effectués, C n’est jamais la configuration la plus stable, et est même instable avec le potentiel SW. Nous avons également cherché d’autres configurations possibles pour la dislocation vis, en plaçant la ligne de dislocation à différentes positions dans un hexagone. Cependant, le système a toujours évolué vers une des trois configurations étudiées. Enfin, nous avons également testé l’effet des contributions d’échange et corrélation pour les calculs *ab initio*, en utilisant GGA en lieu et place de LDA. Une très faible différence sur l’énergie du défaut, de l’ordre de 5%, est obtenue.

Un point important concerne la stabilité de B. Bien qu’elle soit relativement aisée à obtenir avec les potentiels, il a été extrêmement difficile de la conserver lors de relaxation en *ab initio*. Nous avons par exemple essayé de partir de configurations déjà relaxées avec des potentiels, mais une ou toutes les dislocations dans le quadrupôle évoluaient vers A, ou s’annihilaient entre elles. La relaxation a été possible uniquement avec une petite cellule de simulation 6×6 , ou alors, pour un système plus grand, avec l’application de contraintes sur les deux atomes les plus proches du cœur. Il semble donc que la plus petite perturbation produit une transition de B vers A. On peut donc en conclure que B est faiblement métastable, voire instable. La structure atomique de B laisse supposer la présence d’une double rangée de liaisons pendantes dans le cœur de la dislocation (Figure 18). Toutefois, l’examen de la structure électronique calculée, figure 20, montre plutôt des états métalliques dans la direction $[\bar{1}01]$. Ceci est tout à fait comparable à la

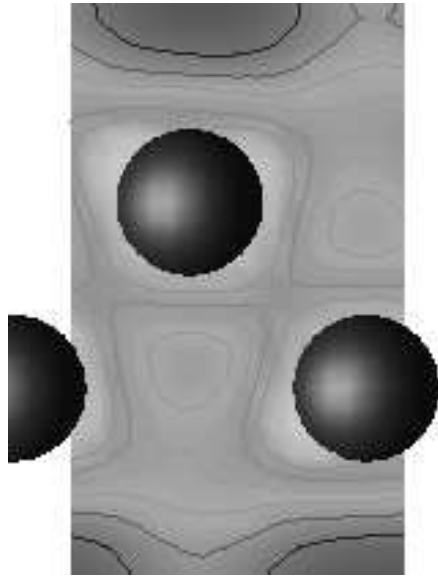


FIG. 20 – *Isosurface de la densité électronique dans le plan (121) contenant la ligne d'une dislocation en configuration B (Densité maximale en clair). Les sphères représentent les atomes de Si.*

situation obtenue lors du cisaillement du silicium massif décrit dans la partie précédente, page 14. Ceci explique l'instabilité de la configuration B. Le fait que cette structure soit stable avec tous les potentiels semi-empiriques souligne aussi leur incapacité à décrire un caractère autre que covalent. Nous avons également essayé de reconstruire le cœur de B, pour réduire le nombre de liaisons pendantes. Cependant, du fait que les atomes impliqués sont situés de part et d'autre du plan 'shuffle', la formation de nouvelles liaisons n'est possible qu'en en brisant d'autres. Cette reconstruction, construite à la main, relaxe dans la configuration C.

Dans le tableau 2, nous avons également reporté les rayons de cœur r_0 obtenus en supposant que l'énergie calculée du défaut est complètement élastique. Dans le cas des potentiels, cette quantité est facile à calculer, une énergie par atome étant définie. Par contre, avec une distribution quadrupolaire de dislocations et des calculs *ab initio*, r_0 est déterminé numériquement en inversant l'énergie élastique. Dans les deux cas, la précision obtenue est de l'ordre de 0.01 Å. La plupart des valeurs sont d'environ 1 Å, soit relativement proches de 1/4 du vecteur de Burgers, qui est souvent utilisé comme valeur *ad hoc* dans la littérature. Seuls les rayons de cœur pour B et C avec Tersoff sont légèrement différents.

2.3 Largeur de cœur

Afin de caractériser l'extension spatiale du cœur d'une dislocation, il est possible d'utiliser la largeur à mi-hauteur (WHM, *Width at Half Maximum*) de la dérivée des déplacements relatifs selon $(\bar{1}01)$, introduits par la dislocation. Les déplacements relatifs dans le sens du vecteur de Burgers, représentés sur la figure 21, sont calculés pour les atomes de part et d'autre du plan de coupure $(\bar{1}1\bar{1})$ de la dislocation. Les variations obtenus sont ajustées par l'expression analytique $\arctan\left(\frac{x}{\Delta}\right)$, correspondant à une dislocation introduite dans un milieu continu [Hirth et Lothe 1982]. Les valeurs obtenues à partir des configurations relaxées, et des déplacements donnés par la théorie de l'élasticité anisotrope, sont reportées dans le tableau 3.

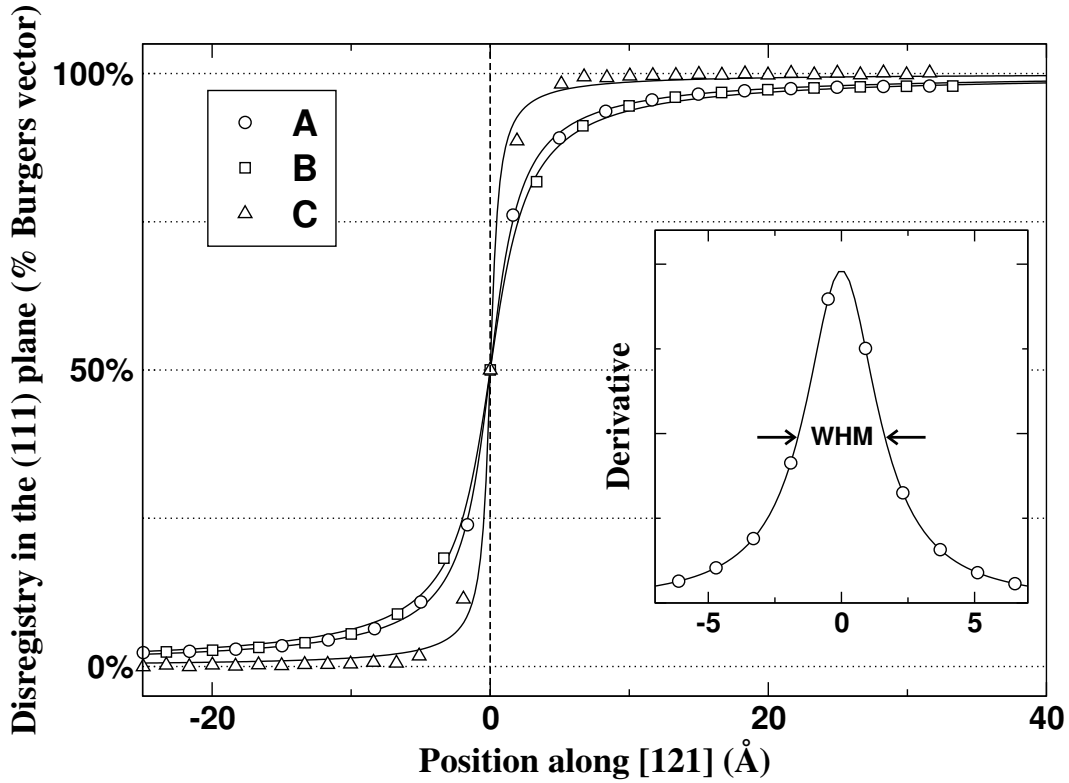


FIG. 21 – Variations des déplacements relatifs dans le plan $(\bar{1}1\bar{1})$ le long de la direction $[121]$ pour les trois configurations A, B et C. Les courbes sont ajustées à partir de l'expression $f(x) = b \left[(1/\pi) \arctan(x/\Delta) - \frac{1}{2} \right]$. Le graphe en insert représente la dérivée calculée dans le cas d'une configuration A, et la définition de la WHM.

A la différence des énergies de configuration, il apparaît que les largeurs de cœurs dépendent peu du potentiel utilisé, pour une configuration donnée. Ainsi, on constate une variation de l'ordre de $0.1 \text{ \AA}$ uniquement. Si on compare les configurations entre elles, on trouve que le cœur de B est légèrement plus large que celui de A. Le cœur de C semble très étroit, mais il est difficile de comparer C aux deux autres configurations étant donné qu'elles ne sont pas situées dans la même famille de plans $\{111\}$. Cependant, quelques indications peuvent être acquises en comparant avec la WHM en élasticité anisotrope. Ainsi, il est clair que pour tous les potentiels, les cœurs A et B relaxés sont plus larges que les configurations élastiques initiales. Mais dans le cas de C, la relaxation par simulation a pour effet de restreindre le cœur. La formation de liaisons doubles est une explication possible.

Il n'a pas été possible de déterminer les WHM avec une précision suffisante, pour les configurations calculées en *ab initio*. En effet, il est difficile d'estimer l'effet de l'interaction entre dislocations, due à l'utilisation d'une distribution quadrupolaire et de systèmes réduits, sur la structure géométrique des cœurs. Cependant, bien que les énergies peuvent être souvent très différentes entre potentiels et *ab initio*, nous avons remarqué que les structures géométriques, elles, variaient peu. On peut donc supposer que les WHM calculées à partir des solutions *ab initio* devraient être très proches de celles déterminées pour les potentiels.

	Elasticité	SW	Tersoff	EDIP
A	2.4	3.1	3.2	3.2
B	2.3	3.9	4.0	4.0
C	1.2		0.9	0.9

TAB. 3 – *WHM* (en Å) calculées à partir de la théorie de l'élasticité (avec les C_{ij} expérimentaux), des potentiels classiques, et en *ab initio*. Deux des valeurs ne sont pas définies, à cause de l'instabilité de C avec le potentiel SW d'une part, et la difficulté d'obtenir B en *ab initio* dans une cellule suffisamment large d'autre part.

2.4 Comparaison avec les études précédentes

Il est généralement considéré qu'une dislocation vis non-dissociée est située à l'intersection de deux plans 'shuffle', avec la configuration A. Cette hypothèse est confirmée par nos calculs *ab initio*, montrant sans ambiguïtés que A est bien la configuration la plus stable. Récemment, Koizumi et al ont cependant proposé que la configuration B soit légèrement plus stable que A [Koizumi et al. 2000]. Cette idée reposait sur des calculs atomistiques effectués avec le potentiel SW. Notre étude montre effectivement que l'utilisation de ce potentiel, et uniquement celui-ci, conduit à ce résultat. Il est donc clair que A est bien la configuration la plus stable, et que le potentiel SW donne des résultats qualitativement erronés dans cette situation particulière. Nos calculs *ab initio* ont également mis en évidence la difficulté à conserver la configuration B au cours de la relaxation. Il est intéressant de s'apercevoir que dès 1961, V. Celli, sur la base d'une simple observation de la structure cristalline, concluait à l'instabilité de la configuration B [V.Celli 1961].

A notre connaissance, toutes les autres études précédentes sur une dislocation vis dans le silicium ont privilégié la configuration A. On peut comparer les résultats publiés aux énergies de cœur reportées dans le tableau 2, et en particulier celle obtenue en *ab initio*, i.e. 0.52 eV.Å^{-1} . Avec des méthodes similaires aux nôtres, il a été calculé des énergies de cœur $E_c = 0.56 \pm 0.21 \text{ eV.Å}^{-1}$ [Arias et Joannopoulos 1994] et $E_c = 0.95 \text{ eV.Å}^{-1}$ [Miyata et Fujiwara 2001]. La première valeur est en bon accord avec la nôtre, mais il faut remarquer que cet accord est peut être fortuit, étant donné que la détermination utilise la théorie de l'élasticité isotrope et des constantes élastiques ajustées sur le calcul. La seconde est par contre très supérieure, ce qui pourrait s'expliquer par un échantillonnage médiocre de la zone de Brillouin dans les calculs.

A la différence de tout ce qui avait été entrepris précédemment, nous avons également calculé une vis non-dissociée dans le 'glide' set. Toutefois, dans tous les cas, nous avons toujours obtenu A plus stable que C, avec une différence d'énergie très large, ce qui s'explique aisément par le fait que les hybridations sp^2 ne sont pas favorables dans le silicium. Il est donc très improbable d'obtenir une dislocation parfaite vis dans le 'glide', comme l'avait déjà fait remarquer fort justement Hornstra en considérant la structure cubique diamant [Hornstra 1958]. Nous verrons plus loin que la situation pourrait bien être différente pour d'autres matériaux, comme le diamant par exemple.

3 Contrainte de Peierls dans Si

La contrainte de Peierls est définie comme la contrainte minimale requise pour déplacer une dislocation d'un site de réseau vers le suivant, à 0 K [Hirth et Lothe 1982]. Il s'agit d'une quantité fondamentale en science des matériaux. Les métaux denses, ductiles, sont caractérisés par de

faibles contraintes de Peierls, typiquement $10^{-4}\mu$ (μ étant le module de cisaillement isotrope), tandis que pour des matériaux covalents fragiles, on arrive à des valeurs supérieures de deux ou trois ordres de grandeur. Expérimentalement, la détermination de cette contrainte est difficile, les matériaux étant fragiles à basse température, et se fait habituellement par extrapolation de grandeurs mesurées. La mesure est d'autant plus difficile pour des matériaux covalents, où la transition fragile-ductile se produit à haute température, ce qui se traduit par une estimation assez grossière. De plus, plusieurs contraintes de Peierls peuvent être définies pour un matériau donné, une pour chaque type de dislocation, et la séparation des différentes contributions est délicate expérimentalement.

Dans le cas particulier du silicium, on ne dispose pas de mesures de contrainte de Peierls pour des dislocations parfaites dans le 'shuffle', étant donné que dans le domaine ductile, la plasticité est exclusivement associée à des dislocations partielles 'glide'. Toutefois, plusieurs études théoriques ont déjà été effectuées. Celles-ci concernent exclusivement la vis, laquelle permet le glissement dévié et la transition du 'glide' au 'shuffle' sans diffusion. Sur la base de modèles phénoménologiques, plusieurs estimations avaient déjà été réalisées dès la fin des années 1970 [Teichler 1967]. Plus récemment, en utilisant le modèle de Peierls-Nabarro, Duesberry et al ont proposé la valeur de $0.048 \text{ eV } \text{\AA}^{-3}$ [Joós et al. 1994]. Avec des calculs atomistiques et le potentiel de Stillinger-Weber, des valeurs comme $0.036 \text{ eV } \text{\AA}^{-3}$ [Ren et al. 1995] et $0.013 \text{ eV } \text{\AA}^{-3}$ [Koizumi et al. 2000] ont été suggérées. Cependant, comme nous avons montré précédemment que ce potentiel ne permet pas de déterminer correctement la configuration la plus stable, il est difficile d'accorder du crédit à ces résultats. Enfin, Miyata et Fujiwara ont récemment réalisé la première simulation *ab initio*, et en ont déduit une contrainte de Peierls comprise entre 0.14 et 0.19 eV $\text{\AA}^{-3}$ [Miyata et Fujiwara 2001]. Néanmoins, l'utilisation de cellules de simulation inadaptées et une détermination un peu douteuse renforcent le besoin d'études supplémentaires.

3.1 Méthodologie

Pour déterminer la contrainte de Peierls, nous avons privilégié une approche *ab initio*. Les deux types de conditions aux limites ont été considérés, avec des cellules comportant 144 atomes dans le cas périodique ($12 \times 12 \times 1$) et 128 atomes de Si dans le cas fixes ($8 \times 16 \times 1$), déjà décrites précédemment. L'utilisation de conditions aux limites différentes n'est pas anodin. En effet, pour des cellules de faible dimensions comme celles utilisées dans ce travail, les conditions aux limites ont un effet non négligeable sur le résultat final. Dans le cas périodique, l'interaction entre dislocations va favoriser le déplacement, et conduire à une sous-estimation de la contrainte de Peierls pour une dislocation isolée. Dans le cas fixe, au contraire, le bord fixe du système va s'opposer au mouvement de la dislocation centrale, et la contrainte de Peierls sera donc surestimée. Ce point sera détaillé plus loin, lors de la détermination de la contrainte à partir des simulations. En plus des effets purement mécaniques, l'utilisation de chaque technique se traduit également par des conséquences différentes sur la structure électronique, mais ces effets deviennent négligeables pour des tailles de systèmes suffisantes.

Les simulations consistent à appliquer un cisaillement croissant sur le système, orienté comme sur la figure 17, de telle façon que la force soit maximale selon une direction choisie. Pour chaque incrément de déformation de 1%, les positions atomiques sont relaxées. Le point d'instabilité est obtenu lorsque la dislocation se déplace dans le site voisin au cours de la relaxation. Il s'agit donc ici de contrôler la déformation pour ensuite en déduire la contrainte. Notons qu'il est aussi possible de réaliser des simulations en fixant directement la contrainte [Bulatov et al. 1999]. Dans ce travail, nous avons étudié les deux directions privilégiées $\langle 112 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. En partant de la configuration la plus stable A, la première direction correspond à la séquence ABA, alors que

la seconde devrait favoriser la séquence ACA (Figure 17).

3.2 Résultats des simulations

Dans le cas d'un système périodique et un cisaillement favorisant ABA, les dislocations conservent approximativement leurs positions initiales, tant que la déformation n'excède pas 6%. L'énergie du système relaxé augmente progressivement, du à l'accumulation d'énergie élastique dans la structure. Cependant, pour une déformation de 7%, on observe le déplacement des deux dislocations du dipôle présent dans la cellule. La figure 22 montre différentes étapes au cours de la relaxation de la structure. Partant de la configuration initiale (a), les liaisons sur le côté des hexagones sont rompues, les dislocations se trouvant alors à peu près dans la configuration B (b). Ensuite, les deux dislocations retrouvent la configuration A, mais cette fois ci dans l'hexagone voisin de celui de départ (c). Finalement, les dislocations continuent à se rapprocher au cours de la relaxation (d). Le fait que les dislocations poursuivent leur mouvement une fois la déformation critique atteinte s'explique par la présence d'une force attractive, d'autant plus forte que celles-ci sont plus proches. On peut remarquer que le comportement observé est différent de celui reporté par Miyata et Fujiwara, avec un arrêt du déplacement après une première translation d'un hexagone [Miyata et Fujiwara 2001]. Il est possible que ce désaccord trouve son origine dans les conditions aux limites périodiques singulières utilisées dans leur étude, ou dans la large valeur utilisée comme critère d'arrêt de la relaxation (10^{-3} Ry/bohr au lieu de 10^{-4} Ry/bohr ici).

Nous avons également testé la possibilité d'un déplacement selon ACA (Figure 17), avec un système périodique. Une seule déformation de 10% a été considérée, vu le résultat obtenu. En effet, nous avons observé le déplacement continu des dislocations non pas dans la direction ACA, mais ABA. Il était donc clair que les dislocations ne pouvaient se déplacer selon ACA, et qu'il n'y avait pas lieu de déterminer précisément la déformation.

Dans le cas d'un système fixe au bord et un cisaillement favorisant ABA, la dislocation centrale ne se déplace pas pour des déformations inférieures à 8%. Une fois cette déformation atteinte, la dislocation se déplace dans la direction ABA. Néanmoins, elle s'arrête une fois qu'elle se trouve dans l'hexagone suivant, la contrainte imposée n'étant alors plus suffisante pour vaincre la résistance du réseau augmentée de l'effet de bord.

3.3 Calcul de la contrainte de Peierls

La contrainte nécessaire pour déplacer les dislocations est simplement le produit de la déformation imposée par le module de cisaillement correspondant. Pour $\langle 110 \rangle \{111\}$, ce dernier, noté ici G , s'exprime comme $1/3(C_{11} - C_{12} + C_{44})$ [Hirth et Lothe 1982]. A partir des constantes élastiques calculées, la valeur numérique de G est $0.366 \text{ eV } \text{\AA}^{-3}$, à comparer à $0.381 \text{ eV } \text{\AA}^{-3}$ obtenue avec les constantes expérimentales. Dans le cas de conditions aux limites périodiques, les dislocations se déplacent pour un cisaillement de 7%. La contrainte estimée est donc comprise entre $0.06G$ et $0.07G$. Comme nous l'avons dit précédemment, la contrainte estimée par la simulation n'est pas exactement la contrainte de Peierls, du fait des conditions aux limites. On peut écrire

$$0.06 G < \sigma_p^1 + \Delta\sigma_{\text{period}} < 0.07 G \quad (2)$$

Ainsi, dans ce cas, nous avons une distribution infinie de dislocations en interaction, en équilibre s'il n'y a pas de cisaillement. Si on considère que l'énergie d'une dislocation varie régulièrement durant le déplacement ABA, et que B est un point selle, on peut estimer le point

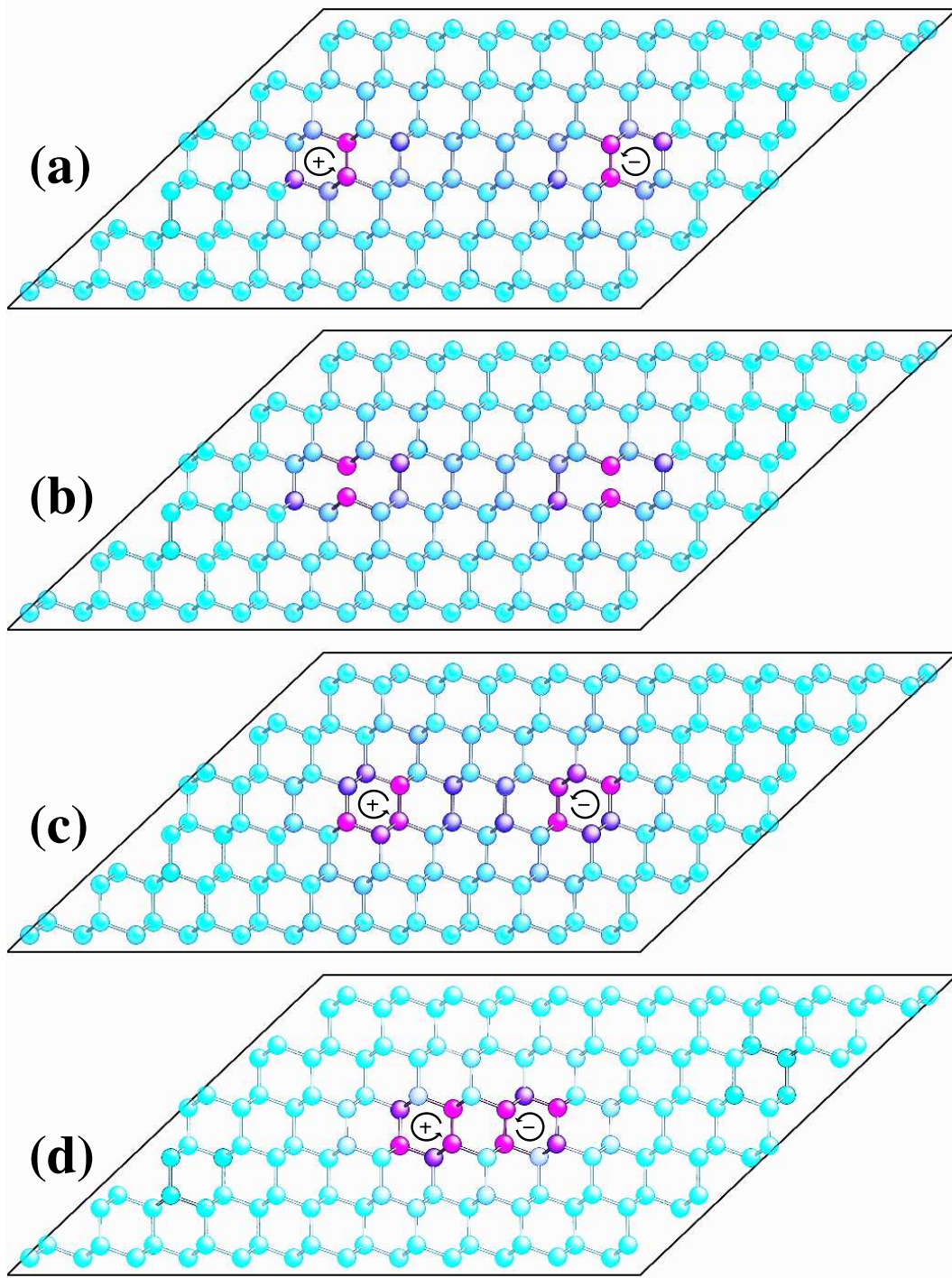


FIG. 22 – *Evolution du système pour une déformation de 7% : (a) Configuration initiale d'un dipôle, avec une distance $d = 6|\mathbf{b}|$ entre dislocations (b) les 2 dislocations sont approximativement dans la configuration B, avec $d \simeq 5|\mathbf{b}|$ (c) chaque dislocation s'est déplacé d'un hexagone en se rapprochant, $d = 4|\mathbf{b}|$ (d) $d = 2|\mathbf{b}|$. Les couleurs indiquent l'amplitude des contraintes de Von Mises calculées pour chaque atome.*

d'instabilité lorsque une dislocation se trouve approximativement à mi-chemin entre A et B, c.-à.-d. au point où la force de rappel du réseau est maximale. Il faut donc évaluer la contribution des conditions aux limites périodiques $\Delta\sigma_{\text{period}}$ lorsque les dislocations sont situées en ce point. Une estimation est facilement calculée en utilisant la théorie de l'élasticité isotrope et en considérant uniquement les plus proches voisins dans la direction de glissement de chaque dislocation. On obtient ainsi $\Delta\sigma_{\text{period}} = -0.0051G$, ce qui favorise bien le déplacement des dislocations. La contrainte de Peierls σ_p^1 déterminée avec des conditions aux limites périodiques est donc

$$0.0651 G < \sigma_p^1 < 0.0751 G \quad (3)$$

Dans le cas de conditions aux limites fixes, la dislocation centrale se déplace pour un cisaillement de 8%, et donc une contrainte comprise entre $0.07G$ et $0.08G$. Ici, l'utilisation d'un bord rigide a pour effet de repousser la dislocation centrale. Dès que celle-ci s'écarte de sa position initiale, elle subit donc une force supplémentaire. On écrit donc

$$0.07 G < \sigma_p^2 + \Delta\sigma_{\text{fixed}} < 0.08 G \quad (4)$$

En considérant toujours que le point d'instabilité se trouve à mi-chemin entre A et B, et en utilisant l'interaction élastique entre une dislocation et une surface rigide [Shenoy et Phillips 1997], on estime que $\Delta\sigma_{\text{fixed}} = 0.0046G$. On a bien ici une contribution positive, qui s'oppose au déplacement. On a donc finalement une contrainte de Peierls σ_p^2 vérifiant

$$0.0654 G < \sigma_p^2 < 0.0754 G \quad (5)$$

L'accord entre les valeurs calculées avec des conditions périodiques ou fixes est excellent. On peut donc espérer que nos résultats soient indépendants des conditions aux limites. En combinant les deux intervalles déterminés, on obtient finalement

$$\boxed{0.0651 G < \sigma_p < 0.0754 G} \quad (6)$$

3.4 Discussion

La contrainte de Peierls que nous avons déterminé par simulations atomistiques *ab initio* est donc comprise entre $0.0651G$ et $0.0754G$, soit entre $2.4 \times 10^{-2} \text{ eV } \text{\AA}^{-3}$ et $2.8 \times 10^{-2} \text{ eV } \text{\AA}^{-3}$. Il est important de souligner tout d'abord que l'intervalle ainsi obtenu n'est pas une incertitude liée à la méthode de calcul, mais tout simplement du au fait que nous avons utilisé des incréments de cisaillement de 1%. Si on compare ce résultat avec les études précédemment publiées, on remarque des écarts plus ou moins importants. Ainsi, Koizumi et al suggèrent une contrainte de Peierls égale à $1.3 \times 10^{-2} \text{ eV } \text{\AA}^{-3}$, à partir de calculs avec le potentiel de Stillinger-Weber [Koizumi et al. 2000]. Nous avons pu reproduire cette valeur en utilisant le même potentiel. Cependant, étant donné que l'étude de la stabilité des configurations d'une vis a montré que ce dernier ne permettait pas d'obtenir la configuration stable correcte, on peut légitimement se poser des questions quant à la pertinence de la contrainte de Peierls calculée. Plus surprenant, Ren et al proposent une autre valeur, $3.6 \times 10^{-2} \text{ eV } \text{\AA}^{-3}$ [Ren et al. 1995], tout en utilisant le même potentiel. Il est difficile de trouver la raison d'un tel écart avec la valeur obtenue par Koizumi et al, et par nous mêmes. Enfin, la seule autre détermination *ab initio* publiée conclut à une contrainte de Peierls comprise entre 14 et $19 \times 10^{-2} \text{ eV } \text{\AA}^{-3}$ [Miyata et Fujiwara 2001], soit environ six fois plus que notre valeur. Ce désaccord peut s'expliquer de deux façons différentes. D'une part, dans cette étude, une cellule $10 \times 6 \times 2$ est utilisée, ce qui suppose une distribution non quadrupolaire et une

distance initiale entre dislocations trop faible, dans la direction (Oy). Ceci implique de fortes interactions entre dislocations, opposées au déplacement, qui ne sont absolument pas corrigés dans cette étude. D'autre part, l'utilisation d'un modèle élastique analytique pour évaluer la contrainte de Peierls à partir des simulations n'est pas nécessaire et est une source d'incertitudes supplémentaires. Concernant la validité de la valeur calculée dans notre étude, on peut faire deux observations. Premièrement, les méthodes *ab initio* utilisées dans ce travail sont plus précises que les potentiels semi-empiriques. Ensuite, les effets des conditions aux limites, importants pour des petites cellules de simulation, ont été pris en compte et corrigés au cours de la détermination. Nous sommes donc confiants quant à la valeur calculée.

Concernant la plasticité du silicium à basse température, il a été montré expérimentalement l'importance des dislocations non-dissociées. Dans cette étude, un cisaillement appliqué se traduit par un déplacement des dislocations vis dans la direction ABA, et cela même si la déformation est orientée de manière à favoriser un déplacement dans la direction ACA. Sur la base de nos simulations, il est donc possible de faire les propositions suivantes. Premièrement, la vis étant dans la configuration A, elle restera dans les plans 'shuffle' quelle que soit la contrainte appliquée, en se déplaçant selon ABA. Deuxièmement, le déplacement ACA paraît peu probable, les configurations de cœurs A et C étant très différentes et une transition AC nécessitant plusieurs brisures et reformations de liaisons. Enfin, on peut imaginer que la dislocation vis puisse passer du 'shuffle' au 'glide' suivant le chemin ABC, mais nos simulations n'ont pas permis de mettre en évidence un tel mécanisme.

4 Autres matériaux de même structure

Il est intéressant de voir dans quelle mesure les conclusions obtenues dans le cas du silicium peuvent être également valables pour des matériaux ayant une structure cristalline identique, comme le diamant, ou équivalente comme pour le carbure de silicium cubique. Nous avons donc mené une étude similaire, quoique plus succincte, pour des matériaux du groupe IV (diamant, β -SiC, et Ge) et un matériau III-V (GaAs). Dans le groupe IV, en passant du diamant au germanium, les propriétés mécaniques et électroniques changent fortement. Ainsi, le gap électronique se ferme progressivement en allant du diamant, isolant, au germanium, semi-métal. La dureté diminue continuellement elle aussi. Cette étude nous permet donc de déterminer comment les propriétés des dislocations vis évoluent en passant d'un matériau à un autre.

Nous avons calculé les mêmes configurations A, B ou C, de dislocation vis que pour le silicium, en utilisant les mêmes modèles de simulation. Pour les matériaux du groupe IV, une première étude a été réalisée avec le potentiel de Tersoff, pour lequel les jeux de paramètres adéquats sont disponibles [Tersoff 1989]. Ensuite, nous avons effectué des calculs *ab initio* pour ces mêmes matériaux et pour GaAs, dans des conditions très proches des calculs déjà réalisés pour le silicium.

4.1 Stabilité

Dans cette section, nous nous intéressons uniquement aux résultats *ab initio*, reportés dans le tableau 4, que nous comparons aux (rares) autres études disponibles.

Diamant

Pour une vis non dissociée dans le diamant, la configuration C est sans nul doute la plus stable. En effet, les différences d'énergie avec A ou B sont considérables et bien au-delà de la précision de nos calculs. B, toujours aussi instable, a l'énergie la plus élevée. La primauté de la configuration

	Energie (eV/Bv)			Rayon r_0 (Å)			Energie E_c (eV.Å ⁻¹)		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
C	1.29	2.51	0	0.61	0.46	0.84	2.33	2.82	1.82
SiC	0	0.43	0.29	0.74	0.62	0.66	1.21	1.35	1.30
Si	0	0.36	0.86	1.22	1.03	0.74	0.52	0.60	0.74
Ge	0	0.24	→ A	1.11	0.95		0.49	0.55	
GaAs	0	0.21	→ A	1.11	0.95		0.44	0.49	

TAB. 4 – *Grandeurs énergétiques calculées pour chacune des configurations A, B et C d'une dislocation vis dans plusieurs matériaux de structure cubique diamant ou zinc-blende. E est l'énergie en eV par vecteur de Burgers (précision de ± 0.01 eV/Bv), la référence étant la configuration la plus stable (encadrée). r_0 est le rayon de cœur (± 0.03 Å). E_c est l'énergie de cœur, obtenue avec un rayon de cœur égal au vecteur de Burgers (± 0.02 eV.Å⁻¹). La configuration B est relaxée en utilisant des contraintes. Enfin, la configuration C n'est pas stable dans le cas de Ge et de GaAs et évolue vers une configuration A.*

C s'explique par son cœur relativement étroit et la présence d'atomes hybridés sp^2 , mise en évidence par la coordination réduite des deux atomes centraux et de leurs liaisons atomiques coplanaires et formant des angles de $120^\circ \pm 1^\circ$. A la différence du silicium, ce changement local de structure électronique est ici favorable en énergie. La longueur de la liaison atomique entre ces deux atomes de cœur est 1.31 Å, ce qui est très faible, si on la compare à la distance premiers voisins de 1.54 Å dans le massif, et de 1.42 Å dans le graphite. Concernant les rayons de cœur, celui déterminé pour C est relativement important, et supérieur au quart de la norme du vecteur de Burgers, valeur habituellement considérée. Les calculs effectués avec le potentiel de Tersoff donnent également la configuration C comme étant la plus stable. Cependant, ils indiquent aussi que B est plus stable que A, en contradiction avec les simulations *ab initio*.

Les dislocations vis dans le diamant ont été très peu étudiées, la plupart des études se rapportant aux partielles [Blase et al. 2000, Ewels et al. 2001, Blumenau et al. 2002a] ou aux 60° [Blumenau et al. 2003b]. La structure et l'énergie d'une vis non-dissociée dans le shuffle (configuration A) ont été déterminés à l'aide d'une méthode autocohérente de type liaisons fortes [Blumenau et al. 2002b]. Les auteurs proposent des valeurs pour le rayon et l'énergie de cœur, obtenues à partir d'un ajustement de la variation d'énergie de défaut. En les convertissant en accord avec les définitions utilisées dans le tableau 2, on obtient un rayon de cœur de 1.97 Å, et une énergie de cœur de 2.84 eV.Å⁻¹. Il y a donc un écart conséquent avec nos valeurs, qui sont respectivement 0.61 Å et 2.33 eV.Å⁻¹. Les causes possibles d'un tel désaccord sont d'une part la technique de calcul utilisée dans le travail cité, moins précise que les méthodes *ab initio*, et d'autre part la façon de déterminer ces paramètres. Plus récemment, Blumenau et al ont également considéré une vis non-dissociée en configuration B et C [Blumenau et al. 2003c]. Leurs résultats sont qualitativement en accord avec les nôtres, C étant la structure la plus stable, suivie de A puis de B. Cependant, leurs différences d'énergies calculées sont bien plus importantes, avec 3.3 eV/Bv entre C et A, et 5.4 eV/Bv entre C et B (à comparer à 1.29 eV/Bv et 2.51 eV/Bv, respectivement). Là encore, la précision moindre de la méthode utilisée dans le travail cité pourrait expliquer ce désaccord.

D'après nos résultats, on peut s'attendre à un comportement assez singulier du diamant. Ainsi, une vis non-dissociée serait localisée dans les plans 'glide' et non pas 'shuffle', comme dans le silicium. On peut donc s'attendre à ce que le mécanisme de mobilité des dislocations vis, tel qu'il est proposé dans la section précédente, ne soit plus valable dans le cas du diamant.

Toutefois, ceci reste difficile à vérifier, étant donné la difficulté d'explorer les régimes plastiques du diamant. De plus, actuellement, il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence de dislocations vis dans le diamant [Blumenau et al. 2003c].

Carbure de silicium

Du point de vue des simulations, ce sont surtout les dislocations partielles qui ont été étudiées dans le carbure de silicium [Sitch et al. 1995, Blumenau et al. 2002a, Blumenau et al. 2003a]. En effet, comme pour le silicium, seules des dislocations dissociées sont observées après déformation à haute température. Cependant, des expériences récentes sur du carbure de silicium hexagonal (4H) tendraient à indiquer que des dislocations non dissociées peuvent être présentes après déformation à basse température [Demenet].

L'examen des valeurs reportées dans le tableau 4 montre que la configuration A est la plus stable, suivie de C et ensuite de B. Donc une dislocation vis dans le carbure de silicium cubique sera située à l'intersection de deux plans 'shuffle'. Il est intéressant de constater que le potentiel de Tersoff favorise plutôt une configuration C, avec une différence d'énergie très importante (plus de 2 eV/Bv). Le rayon de cœur calculé est 0.74 Å, soit une valeur très proche du quart de la norme du vecteur de Burgers. Dans ce cas donc, le calcul conforte l'hypothèse couramment utilisée dans le choix des rayons de cœur pour les semiconducteurs.

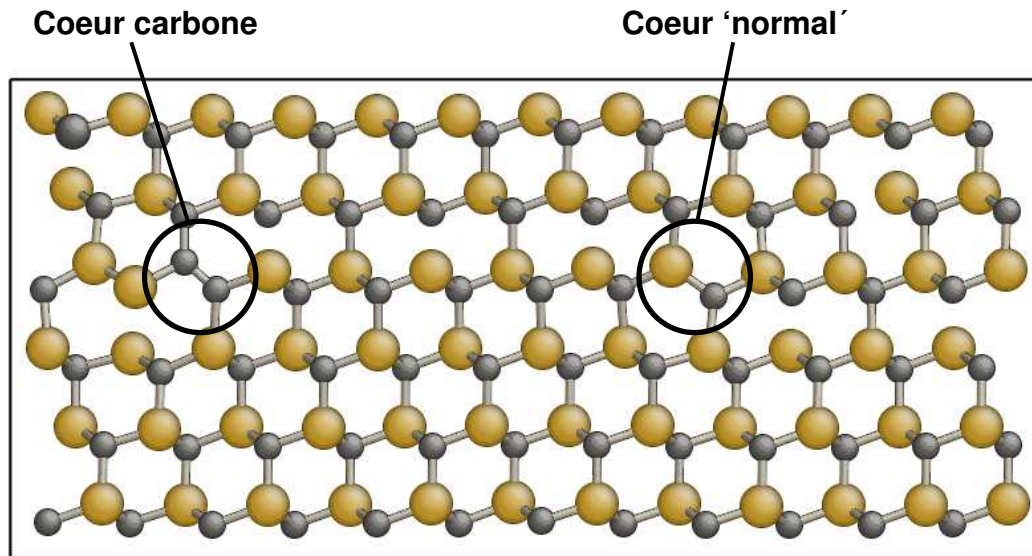


FIG. 23 – Configuration associant une dislocation C 'normale' (à droite) avec une dislocation C ayant un cœur uniquement carbone (à gauche). Ce dernier a été obtenu en permutant l'atome de silicium central avec son voisin carbone.

La structure zinc-blende est telle qu'il existe une certaine symétrie au niveau de la répartition des atomes de carbone et de silicium au sein des cœurs de dislocation. Ainsi, la dislocation A se trouve au centre d'un hexagone formé de 3 atomes de carbone et de 3 atomes de silicium. De même, il y a un atome de carbone associé à un atome de silicium dans le voisinage immédiat de la ligne de dislocation pour B et pour C. Dans le cas de la structure C, dont le cœur comporte

des atomes hybridés sp^2 , on se trouve donc dans le cas de SiC à mi-chemin entre le silicium (cœur purement Si) et le diamant (cœur purement C). Nous avons tenté de construire une configuration C, pour le carbure de silicium, qui comportait un cœur uniquement carbone, donc a priori plus favorable d'un point de vue énergie. Pour cela, nous avons interverti l'atome de silicium du cœur avec un des voisins (voir figure 23), soit la création de deux antisites voisins. Le résultat obtenu n'est pas très favorable, avec une énergie 2.58 eV/Bv supérieure à la configuration C non modifiée. Il est possible que l'on obtienne un gain en énergie en remplaçant uniquement l'atome de silicium du cœur par un carbone. Cependant, dans ce cas, le cristal n'est plus stœchiométrique, et la comparaison des énergies nécessite l'emploi des potentiels chimiques, lesquels ne peuvent être déterminés exactement (voir la troisième partie à ce propos).

Germanium et Arseniure de Gallium

Finalement, nous avons également étudié les différentes configurations dans le cas du germanium et de l'arseniure de gallium, des matériaux relativement semblable au silicium. Ils possèdent aussi des caractéristiques assez proches l'un de l'autre, en particulier en ce qui concerne les propriétés élastiques. De plus, GaAs est un matériau intéressant pour l'étude des dislocations parfaites au même titre que le silicium, étant donné que des dislocations vis non-dissociées y ont été observées après déformation à basse température [Suzuki et al. 1999b]. A notre connaissance, les seules études théoriques reportées récentes concernent les dislocations partielles [Öberg et al. 1995, Nunes et al. 1998, Justo et al. 2000b, Justo et al. 2001, Beckman et al. 2002, Justo et al. 2002, Miranda et al. 2003].

Les simulations effectuées montrent que seule la configuration A est stable, et ce pour Ge et GaAs (voir tableau 4). En effet, non seulement B est instable ou faiblement métastable, comme pour tous les autres matériaux, mais en plus la configuration C se transforme spontanément en A. Donc, pour ces deux matériaux, il est clair qu'une dislocation vis non dissociée sera située dans les plans 'shuffle'. Les rayons de cœur calculés sont 1.11 Å, pour les deux matériaux. Les calculs réalisés avec le potentiel de Tersoff (dans le cas de Ge uniquement) indiquent également que A est la configuration la plus stable.

4.2 Evolution des propriétés pour les matériaux du groupe IV

Il est intéressant de suivre la variation des propriétés des dislocations pour les différents matériaux abordés, en particulier ceux qu'on retrouve dans le groupe IV de la classification périodique des éléments (soit le diamant, SiC, Si et Ge). La figure 24 montre comment la stabilité des différentes configurations A, B et C change lorsqu'on progresse du bas de la classification (Ge) vers le haut (diamant).

Il apparaît nettement que la stabilité de la configuration C augmente graduellement, jusqu'à ce qu'elle soit la plus stable (diamant). Ceci pourrait s'expliquer par la présence d'atomes hybridés sp^2 dans le cœur de la vis C, comme nous l'avons déjà remarqué plus haut. Pour le germanium, l'hybridation sp^2 des niveaux 4s et 4p est très défavorable (C est instable), alors que pour le diamant et des niveaux 2s et 2p, on gagne de l'énergie. La variation de stabilité de C obtenue avec le potentiel de Tersoff est qualitativement similaire, à ceci près que C devient plus rapidement la configuration d'énergie minimale (C est beaucoup plus stable que A pour SiC). On peut donc dire que le potentiel de Tersoff reproduit relativement correctement les variations associées au changement de structure électronique $sp^3 \rightarrow sp^2$.

La configuration B est toujours obtenue comme étant instable, dans les simulations *ab initio*. L'énergie associée devient de plus en plus élevée de Ge au diamant, par rapport à l'énergie de

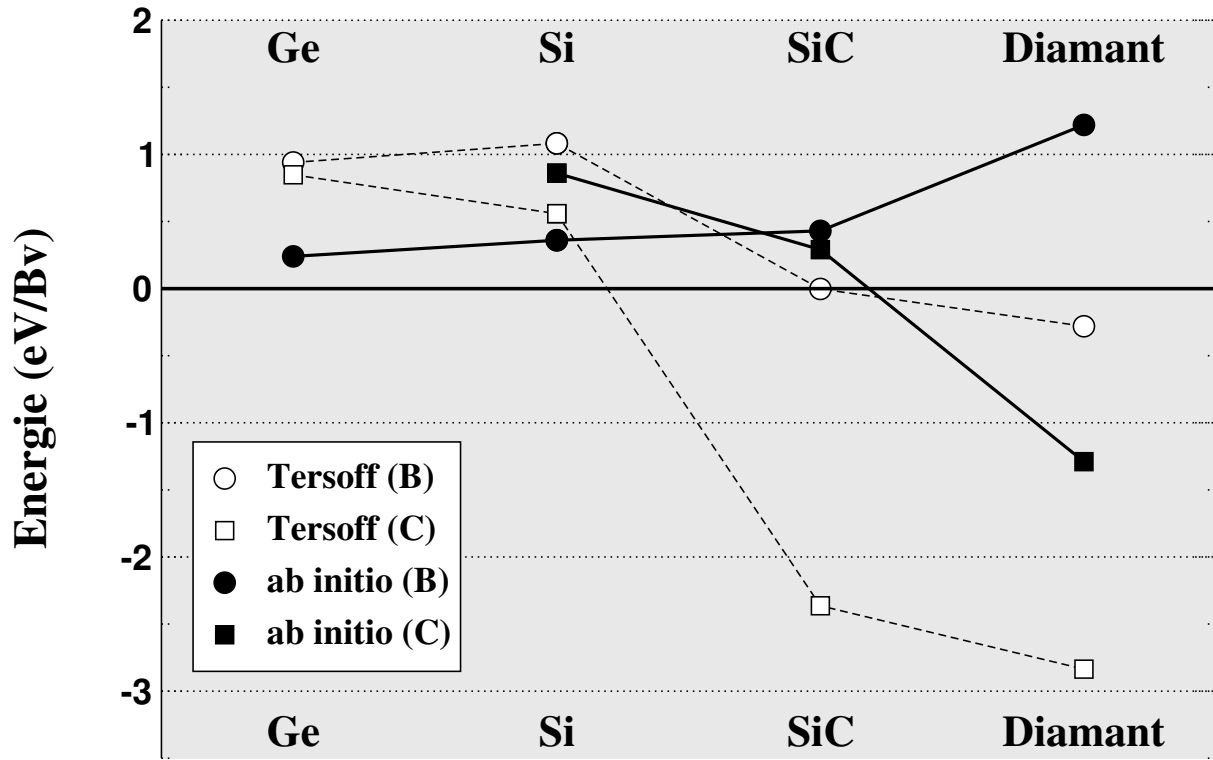


FIG. 24 – Variation des énergies des configurations de la dislocation vis, pour Ge, Si, SiC et le diamant. Pour chaque élément, la configuration A est la référence (énergie zéro). A la fois les énergies calculées avec le potentiel de Tersoff et en ab initio sont reportées sur la figure.

A. La caractéristique principale de cette configuration est la rupture d'une rangée de liaisons covalentes le long de la ligne de dislocation. La variation d'énergie traduit donc simplement ici le fait qu'il est plus coûteux de rompre une liaison covalente dans le cas du diamant que dans le cas du germanium. Le potentiel de Tersoff ne permet pas de capturer cette propriété physique. En effet, avec ce dernier, l'énergie de la configuration B aurait plutôt tendance à diminuer jusqu'à être plus stable que A pour le diamant. Ce comportement différent souligne un des points faibles des potentiels empiriques développés pour des matériaux covalents, à savoir la difficulté à reproduire des systèmes physiques comportant des liaisons pendantes (reconstructions de surface, défauts lacunaires, etc...).

	A		B		C	
	Tersoff	Elasticité	Tersoff	Elasticité	Tersoff	Elasticité
C	1.9	1.5	2.4	1.4	0.6	0.7
SiC	2.6	2.0	2.7	1.9	0.7	1.0
Si	3.2	2.4	4.0	2.3	0.9	1.2
Ge	3.2	2.4	4.0	2.3	1.1	1.2
GaAs		2.4		2.3		1.2

TAB. 5 – WHM (en Å) calculées pour chaque configuration et chacun des matériaux, avec le potentiel de Tersoff (sauf GaAs) ou à partir de la théorie de l'élasticité.

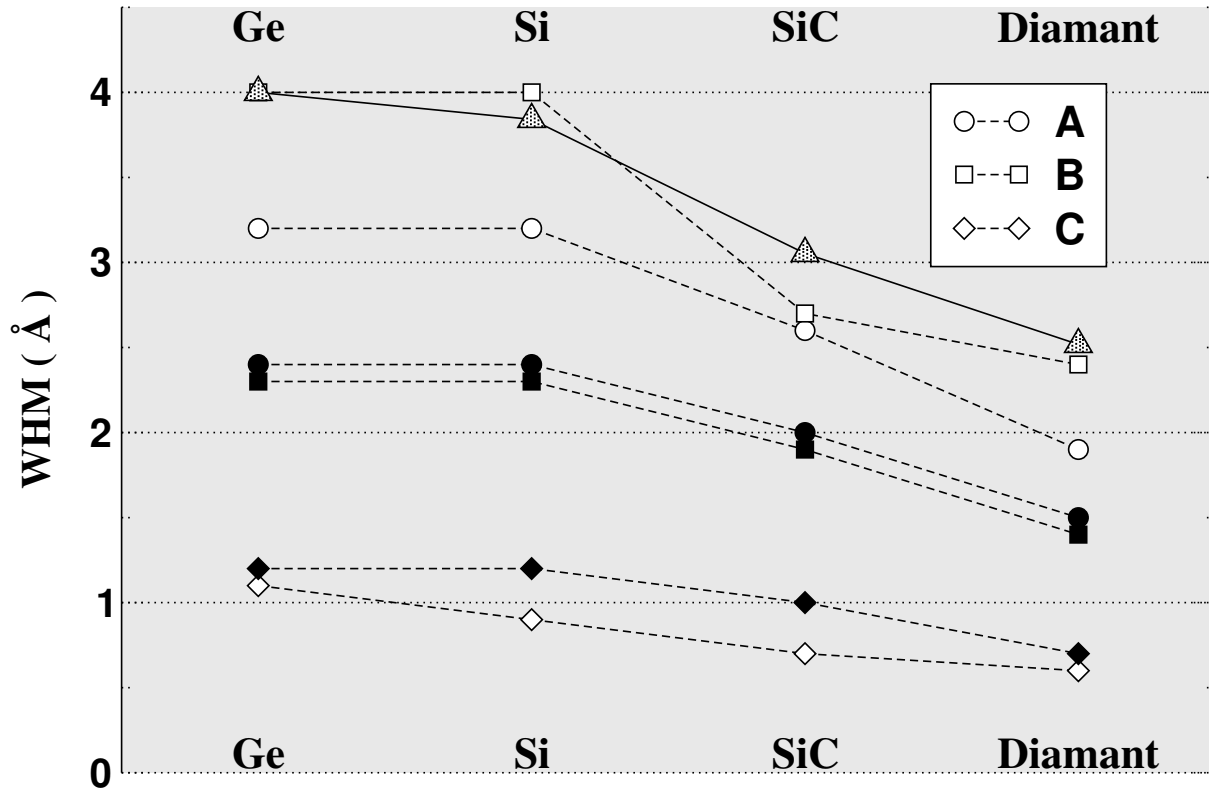


FIG. 25 – Variation des WHM déterminées à partir des configurations A, B et C calculées avec le potentiel de Tersoff (symboles blancs) ou correspondant à la solution élastique (symboles noirs). Les triangles grisés représentent la variation du vecteur de Burgers.

Le tableau 5 rassemble les différentes WHM déterminées pour chaque matériau, dans le cas de configurations issues de la théorie de l'élasticité anisotrope ou relaxées avec le potentiel de Tersoff. Les variations obtenues sont représentées sur la figure 25. On s'aperçoit tout de suite que toutes les courbes varient de façon similaire, une dislocation étant toujours plus étroite dans le diamant que dans le germanium. Ceci n'est pas réellement surprenant, et peut s'expliquer par la diminution, similaire, du vecteur de Burgers, également représentée sur la figure.

La comparaison de A et de B indique que le cœur de B est plus étendu, quel que soit le matériau. De plus, les WHM déterminées à partir du potentiel de Tersoff sont plus grandes que celles déterminées à partir des solutions élastiques, pour des vis A et B. Dans le cas d'une configuration C, on observe l'inverse. Finalement, l'analyse amène des conclusions identiques à celles obtenues dans le cas particulier du silicium. Il ressort donc que ces conclusions ne dépendent pas du matériau considéré, mais plutôt qu'elles sont liées à la géométrie particulière de chaque configuration de dislocation, pour une structure cristalline cubique diamant ou zinc-blende.

5 Discussion et perspectives

Dans la seconde partie de ce mémoire, nous avons présenté les résultats obtenus dans le cadre d'une étude des dislocations vis parfaites dans le silicium et dans d'autres matériaux ayant une structure cristalline similaire. Ces travaux sont en relation avec des expériences de déformation

du silicium à basse température menées au Laboratoire de Métallurgie Physique par le groupe de J. Rabier. Nous avons effectué des simulations numériques à l'aide de méthodes *ab initio* et de dynamique moléculaire classique avec potentiels empiriques, tout en utilisant la théorie de l'élasticité anisotrope pour préparer ces simulations et en extraire les données pertinentes après calcul. Un soin particulier a été apporté en ce qui concerne l'effet des conditions aux limites, important dans ce type de simulation. Nous avons considéré toutes les configurations possibles pour une dislocation vis non dissociée dans la structure cubique diamant. Nos calculs montrent que la géométrie la plus stable est obtenue lorsque la dislocation se trouve à l'intersection de deux plans 'shuffle'. Il a également été montré que la configuration mixte 'shuffle'/'glide', proposée par d'autres auteurs [Koizumi et al. 2000], était instable et occasionnait des liaisons métalliques le long de la ligne de dislocation. La stabilité obtenue avec le potentiel de Stillinger-Weber souligne donc les limites de ce potentiel pour la modélisation des cœurs de dislocation. Les différentes configurations de cœur ont été caractérisées, des points de vue structure et énergétique. Toujours en ce qui concerne le silicium, nous avons calculé la contrainte de Peierls d'une dislocation vis, égale à $(2.6 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ eV } \text{\AA}^{-3}$, tout en évaluant l'effet des conditions aux limites. Enfin, les dislocations vis ont été examinées pour d'autres matériaux, à la structure cubique diamant ou zinc-blende. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence que la configuration 'shuffle' est la plus stable pour SiC, Ge et GaAs, tandis que dans le diamant, la configuration 'glide' était la configuration de plus basse énergie. Dans ce dernier cas, la présence d'atomes hybridés sp^2 dans le cœur est en effet très favorable. Cette étude nous a également permis de tirer des conclusions générales concernant la fiabilité des potentiels empiriques pour l'étude des dislocations dans ces matériaux. Il apparaît que les structures atomiques relaxées sont très proches de celles obtenues par des méthodes *ab initio*, plus précises. Par contre, on observe une plus grande disparité en ce qui concerne les énergies associées. L'utilisation des potentiels empiriques peut mener à des conclusions qualitativement erronées dans certains cas.

L'étude présentée était principalement motivée par les expériences menées au laboratoire, et devrait donc logiquement se poursuivre, étant donné qu'il subsiste de nombreuses zones d'ombre. Dans cette optique, nous avons déjà commencé l'étude des dislocations parfaites 60° , afin de déterminer la structure du cœur et la contrainte de Peierls associée. L'observation par microscopie électronique de dislocations non-dissociées avec des orientations 30° et 41° n'est pas explicable pour l'instant. Dans un futur proche, nous envisageons également d'examiner les cœurs de ces dislocations, difficiles à déduire par un simple examen de la structure cristalline. Indépendamment, plusieurs autres problèmes nécessiteraient une étude approfondie. Ainsi, il devrait être possible de déterminer la structure électronique de ces dislocations à l'aide des méthodes *ab initio*, malgré les difficultés techniques liées aux dimensions réduites des systèmes utilisés. Cela permettrait d'une part de prédire leurs signatures électrique, et de les identifier expérimentalement. D'autre part, les propriétés électroniques des dislocations sont également intéressantes pour des dispositifs d'émission de lumière en micro-électronique [Homewood et Lourenço 2005]. Enfin, il serait très intéressant de déterminer l'effet de la pression sur les propriétés des dislocations (stabilité, mobilité, etc...). Là aussi, des difficultés d'ordre technique sont prévisibles, mais devraient pouvoir être surmontées.

Troisième partie

Dislocations de misfit: exemple de l'interface SiC/Si(001)

Dans une partie précédente, nous nous sommes intéressés à la possibilité de nucléation d'une dislocation à partir d'un défaut de surface, sous l'effet d'une forte contrainte. Plusieurs mécanismes pourraient être à l'origine de telles contraintes. En particulier, un cas bien connu concerne la croissance en épitaxie d'un film mince déposé sur un substrat de nature différente. Cette croissance s'accompagne d'une contrainte parallèle à la surface, dont l'importance sera fonction du désaccord de paramètre de réseau entre le film et son substrat ainsi que des propriétés élastiques des matériaux. Pour des désaccords faibles, de l'ordre de 1%, on obtient généralement une croissance par couches contraintes jusqu'à une certaine épaisseur critique. Au delà, la formation de dislocations dites de 'misfit', permettant de relaxer cette contrainte, devient énergétiquement favorable [Dunstan 1997, Jain et al. 1997, Dong et al. 1998]. Ce processus se produit par exemple pour des films $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ déposés sur du silicium, un système qui a été largement étudié pour des raisons technologiques [ref]. Avec un désaccord de réseau de 1%, on arrive dans ce cas à une épaisseur critique d'environ 10^3 Å, et à une séparation moyenne entre chaque dislocation de l'ordre de 400 Å [Bean 1992]. Les dislocations sont donc très éloignées de l'interface et isolées les unes par rapport aux autres. Une étude du système $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ pourra donc être menée aisément avec un modèle d'interface cohérente, comprenant des couches contraintes en épitaxie sur le substrat, les dislocations intervenant alors comme des perturbations. Cependant, pour des désaccords paramétriques plus importants, approximativement supérieurs à 2%, la croissance ne se fait plus couche par couche, mais selon un mode 3D par îlots [Dunstan 1997]. En conséquence, les théories classiques faisant intervenir l'épaisseur critique ne sont plus applicables. Des dislocations de misfit permettant de relaxer les contraintes se forment très rapidement pendant la croissance, ce qui se traduit par un réseau plus ou moins dense de dislocations, proche de l'interface.

Nous nous sommes intéressés à la caractérisation des dislocations de misfit à l'interface, pour un réseau très dense. Le but ici était d'aller au delà des approximations usuelles, et de simuler une interface réaliste avec une structure de dislocations optimisée, en utilisant des méthodes de pointe. Le système retenu pour cette étude, $\beta\text{-SiC}/\text{Si}(001)$, a été choisi pour de multiples raisons. Tout d'abord, il présente un intérêt technologique évident, étant donné que le carbure de silicium est considéré comme un matériau au fort potentiel pour de nombreuses applications, en particulier pour des dispositifs électroniques [Capano et Trew 1997]. De plus, le substrat $\text{Si}(001)$ est un des plus employés pour l'élaboration de SiC et le système $\beta\text{-SiC}/\text{Si}(001)$ a déjà été étudié expérimentalement (Figure 26, partie gauche). Une autre particularité de ce système réside dans le très fort désaccord de paramètres de réseau entre Si et SiC , égal à 19.73% (en considérant que $a(\text{Si}) = 5.4309$ Å et $a(\text{SiC}) = 4.3596$ Å [Levinshtein et al. 2001]). Ceci fait de ce système un modèle pour l'étude des interfaces entre deux matériaux covalents avec un fort désaccord paramétrique. Enfin, le fait que le désaccord soit quasiment égal à 20% permet de construire un modèle périodique de l'interface en empilant des couches 5×5 SiC sur des couches 4×4 Si (voir Figure 26, partie droite). Avec ces dimensions restreintes, l'utilisation de méthodes *ab initio*, permettant d'obtenir une assurance sur la qualité des résultats ainsi que la détermination de la structure électronique de l'interface, devient possible, le coût en ressources informatique restant toutefois élevé.

Expérimentalement, de nombreuses améliorations restent à apporter pour l'élaboration de $\beta\text{-SiC}$, de nombreux défauts microscopiques (micropipes) se formant pendant la croissance, malgré des progrès constants [Carter et al. 1999]. Il est donc particulièrement intéressant de parvenir à une caractérisation parfaite de l'interface $\beta\text{-SiC}/\text{Si}(001)$, ce qui n'est pas le cas en l'état actuel des connaissances. La microscopie haute résolution (Figure 26, partie gauche) montre une interface abrupte entre les deux matériaux, et à proximité de celle-ci, un arrangement régulier des dislocations de misfit. Cependant, la structure ainsi que la stœchiométrie du cœur de ces dislocations restent difficilement accessibles par l'expérience. Quelques études par simulation ont

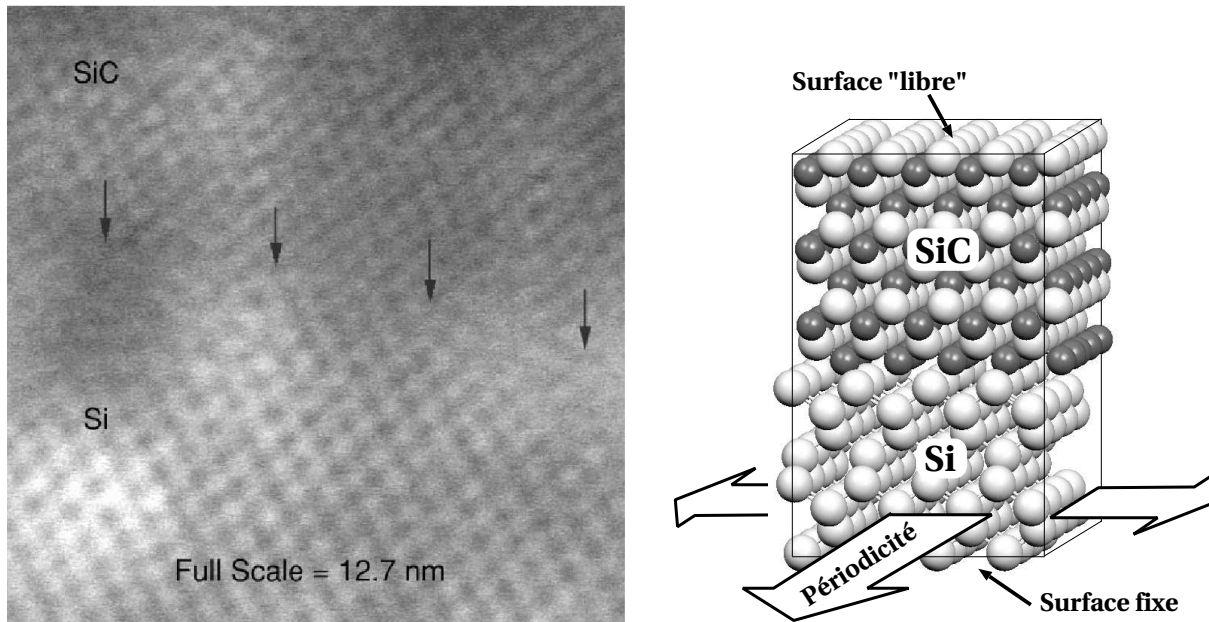


FIG. 26 – Gauche: HREM image d'une interface 3C-SiC/Si(001) [Long et al. 1999]. Droite: Modèle utilisé pour représenter l'interface.

déjà été réalisées pour cette interface, sur sa stabilité thermique [Chirita et al. 1997] et sur les étapes initiales de sa formation [Kitabatake 2000], mais l'utilisation de potentiels semi-empiriques en limite la précision et la portée. Une caractérisation plus précise et complète de ce système apparaît donc nécessaire.

1 Modélisation

1.1 Modèle

En considérant les paramètres de réseau de Si et β -SiC égaux respectivement à $a(\text{Si}) = 5.4309 \text{ \AA}$ and $a(\text{SiC}) = 4.3596 \text{ \AA}$ [Levinshtein et al. 2001], le misfit $(a(\text{Si}) - a(\text{SiC})) / a(\text{Si})$ à l'interface est de 19.73%. Dans l'hypothèse d'une interface cohérente, une valeur aussi importante conduit à une contrainte de tension énorme dans les couches de SiC. Ainsi, l'énergie élastique stockée dans un film SiC cohérent serait environ de $1.6 \text{ J/m}^2/\text{couche}$. En fait, l'expérience montre que l'interface est semi-cohérente, la contrainte étant relaxée par la présence d'un réseau de dislocations coin non dissociées ayant pour vecteur de Burgers $\mathbf{b} = a(\text{SiC})/2\langle 110 \rangle$, avec les lignes de dislocations orientées selon les directions $[110]$ et $[\bar{1}10]$ [Wahab et al. 1994, Long et al. 1999, Kitabatake 2000].

Du fait de la valeur particulière du misfit, approximativement $\frac{1}{5}$, la semi-cohérence est obtenue quand l'espace entre chaque dislocations de misfit est égal à $5\mathbf{b}$. L'interface SiC/Si(001) est modélisée en superposant le long de la direction $[001]$ (axe z) un slab $p(5 \times 5)$ -SiC(001) (N couches) avec un slab $p(4 \times 4)$ -Si(001) (M couches) (Figure 26, partie droite). Par la suite, un système d'une taille donnée sera simplement désigné par N/M. Le substrat de silicium impose le paramètre de réseau, et on utilise la valeur optimisée pour un système massif, calculée avec la méthode choisie.

Une interface infinie est obtenue par l'utilisation de conditions aux limites périodiques, le long des directions $[110]$ et $[\bar{1}10]$ (axes x et y). Les atomes appartenant aux couches extrêmes, c.à.d la couche SiC supérieure et la couche Si inférieure (Figure 26, partie droite), sont figés au cours du calcul, soit à des positions idéales du massif, soit à des positions correspondant à une reconstruction de surface, selon la méthode de calcul retenue. Cependant, afin de parvenir à une relaxation parfaite de la structure de l'interface, la position relative de ces deux couches rigides est optimisée au cours du calcul. Dans la pratique, ceci est effectuée de la façon suivante: la couche inférieure de Si est figée et à chaque pas, (i) on calcule la moyenne des forces atomiques au sein de la couche de SiC supérieure (ii) cette force est appliquée à tous les atomes de cette couche. Une fois les structures atomiques parfaitement relaxées, nous avons également réalisé des calculs supplémentaires en relachant ces contraintes, afin de vérifier l'effet des surfaces rigides sur l'interface.

1.2 Potentiels semi-empiriques

Dans une première partie, nous avons uniquement réalisé des calculs avec des potentiels semi-empiriques. Ceci permettait d'explorer rapidement un très grand nombre de configurations, tout en utilisant des systèmes de grande taille, pour lesquels les effets de surface sont négligeables. Parmi les rares potentiels disponibles permettant de modéliser à la fois Si et SiC, le potentiel de Tersoff [Tersoff 1989] est sans nul doute le plus performant, en particulier en ce qui concerne les défauts [Gao et al. 2001]. Les différentes structures atomiques envisagées ont été relaxées avec une technique de dynamique moléculaire classique, le paramètre de réseau optimisé pour Si étant $a(\text{Si}) = 5.43 \text{ \AA}$. L'espace des configurations atomiques possibles a été exploré avec des systèmes 12/8 et 36/36. Afin d'estimer l'interaction résiduelle entre surfaces et interfaces, nous avons également utilisé des systèmes de taille 50/50.

1.3 Méthodes *ab initio*

Nous avons employé ici une méthode *ab initio* DFT, similaire à celle décrite dans les deux parties précédentes, avec deux codes propriétaires [BASIC/JEEP]. Tous les calculs ont été effectués dans l'approximation de la densité locale (LDA) [Kohn et Sham 1965], avec des cutoffs en énergie de 40 et 160 Ry pour l'expansion en ondes planes des fonctions d'ondes et de la densité de charge, respectivement. Etant donné le nombre important d'atomes, seul le point Γ est utilisé pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Il s'agit ici d'une approximation tout a fait raisonnable, si on met en rapport les dimensions latérales de notre système, et le fait que de très bon résultats sont obtenus pour le silicium massif en considérant un slab 4×4 et le seul point Γ . On s'affranchit ici des électrons de coeur grâce à des pseudopotentiels non-locaux [Hamann 1989]. Avec ces derniers, le paramètre de réseau de Si calculé est 5.401 Å.

A la différence des calculs utilisant des potentiels semi-empiriques, les atomes de surface sont saturés par des hydrogènes afin d'éviter la présence d'états électroniques indésirables dans le gap de l'hétérostructure. Nous avons optimisés les distances C-H et Si-H en relaxant complètement des slabs symétriques comprenant 11 couches de 8 atomes chacune, avec des surfaces saturées. Pour les calculs de configuration d'interface, deux tailles de système, 5/5 et 7/7, ont été utilisées, ce qui correspond à des calculs à large échelle comprenant au plus 369 atomes. Pour des raisons techniques, des conditions aux limites périodiques ont également été appliquées le long de l'axe z , avec la présence d'un espace vide (9.1 Å pour 5/5, 8.2 Å pour 7/7) pour éviter des interactions non-physiques entre les surfaces de répliques successifs.

2 Recherche de la configuration stable

2.1 Energie de configuration

Afin de déterminer la configuration la plus stable, nous avons besoin de pouvoir comparer des énergies. Même si on restreint la comparaison à des systèmes de tailles identiques, plusieurs problèmes apparaissent. D'une part, le nombre d'atomes C ou Si peut être différent selon la configuration à l'interface. D'autre part, la surface de SiC peut avoir deux terminaisons, Si ou C. Il n'est donc pas possible d'utiliser l'énergie totale du système E_{slab} , la seule accessible directement par des méthodes *ab initio*, pour cette comparaison. Idéalement, on voudrait pouvoir utiliser les énergies d'interface. Cependant, comme nous le verrons par la suite, cette quantité est relativement difficile à calculer pour des systèmes de taille réduite. On définit donc une énergie de configuration E_α dans le formalisme grand canonique:

$$E_\alpha = E_{slab} - E_S^{SiC} - E_S^{Si} - n^{Si}\mu^{Si} - n^C\mu^C \quad (7)$$

E_S^{SiC} est l'énergie de la surface SiC du système, laquelle est terminée Si ou C selon la configuration à l'interface et le nombre de couches, tandis que E_S^{Si} est l'énergie de la surface Si. n^{Si} et n^C sont les nombres d'atomes de silicium et de carbone. Enfin, μ^{Si} et μ^C sont les potentiels chimiques pour chaque espèce. Concernant la partie Si du système, μ^{Si} est égal au potentiel chimique du silicium massif. Pour la partie SiC, la détermination est plus difficile, car dans ce cas μ^{Si} et μ^C ne peuvent être calculés individuellement. Cependant, il est possible d'obtenir un intervalle de valeurs physiquement accessibles d'un point de vue thermodynamique [Qian et al. 1988]. Les relations suivantes doivent être vérifiées simultanément:

$$\mu^{\text{Si}} + \mu^{\text{C}} = \mu_0^{\text{SiC}} \quad (8)$$

$$\mu_0^{\text{Si}} + \mu_0^{\text{C}} - \Delta\mathcal{H}_f = \mu_0^{\text{SiC}} \quad (9)$$

Ici, les quantités μ_0^I sont les potentiels chimiques des massifs pour chaque élément, facilement calculables. $\Delta\mathcal{H}_f$ est l'enthalpie de formation du carbure de silicium, pour laquelle nous utilisons la valeur expérimentale 0.72 eV [Kubaschewski et Alcock 1979]. Ces deux relations montrent que les potentiels chimiques de Si et de C sont reliés, et que le potentiel chimique d'une espèce est toujours inférieur ou égal au potentiel chimique du massif pour chaque élément. Les intervalles autorisés sont donc

$$\mu^{\text{Si}} \in [\mu_0^{\text{Si}} - \Delta\mathcal{H}_f, \mu_0^{\text{Si}}] \quad (10)$$

$$\mu^{\text{C}} \in [\mu_0^{\text{C}} - \Delta\mathcal{H}_f, \mu_0^{\text{C}}] \quad (11)$$

($\mu_0^{\text{Si}} - \Delta\mathcal{H}_f, \mu_0^{\text{C}}$) correspondent à des conditions riches en C (pauvres en Si) et ($\mu_0^{\text{Si}}, \mu_0^{\text{C}} - \Delta\mathcal{H}_f$) à des conditions pauvres en C (riches en Si). Les valeurs calculées pour μ_0^I sont données dans le tableau 6: pour les résultats *ab initio*, nous indiquons les valeurs obtenues d'une part à partir d'un calcul en massif standard, et d'autre part à partir d'extrapolations en suivant la procédure proposée par Fiorentini et Methfessel [Fiorentini et Methfessel 1996]. Ceci sera très utile par la suite pour déterminer les différentes contributions dans l'équation 7 et l'énergie d'interface. Il est important de souligner qu'une très grande précision est nécessaire pour le calcul des μ_0^I , étant donné que des erreurs même faibles, lorsqu'on les multiplie par un nombre important d'atomes, peuvent conduire à des résultats erronés.

	Tersoff		Ab initio		
	μ_0 (eV)	a_0 (Å)	μ_0 (massif) (Ha)	μ_0 (lin) (Ha)	a_0 (Å)
Si	-4.630	5.432	-3.96611	-3.96877	5.401
SiC	-12.374	4.318	-9.64469	-9.65374	4.334

TAB. 6 – Potentiels chimiques et paramètres de réseau optimisés pour Si et 3C-SiC massifs, calculés avec le potentiel de Tersoff et en *ab initio*. Dans ce dernier cas, les valeurs obtenues pour un calcul standard en massif (colonne "massif") et pour une extrapolation linéaire [Fiorentini et Methfessel 1996] (column "lin") sont indiquées pour comparaison.

En utilisant ces énergies de configuration, il est possible de comparer les diverses structures d'interfaces dans l'approximation d'un slab fini, avec des terminaisons de surface différentes et des nombres variables de Si ou de C. Dans les sections suivantes, nous discutons de la stabilité des différentes configurations.

2.2 Systèmes stœchiométriques

Dans une étude précédente de l'interface SiC/Si(001), Chirita *et al.* ont proposé un modèle possible de la structure atomique, sur la base de calculs de dynamique moléculaire avec le potentiel de Tersoff [Chirita et al. 1997]. Les configurations atomiques initiales ont toutefois été construite à partir de plusieurs hypothèses. Ainsi, il est supposé que le réseau de dislocation est directement situé à l'interface, que le slab SiC débute par une première couche silicium, et

enfin, que l'interface conserve une stœchiométrie parfaite. Cependant, il est difficile de justifier ces hypothèses à partir des images de microscopie haute résolution disponibles [Long et al. 1999]. Il est par exemple tout à fait possible d'imaginer une interface avec une première couche pseudomorphique suivie du réseau de dislocations de misfit, de même que des coeurs de dislocation reconstruits avec une sous ou sur-stœchiométrie en atomes de carbone et/ou de silicium.

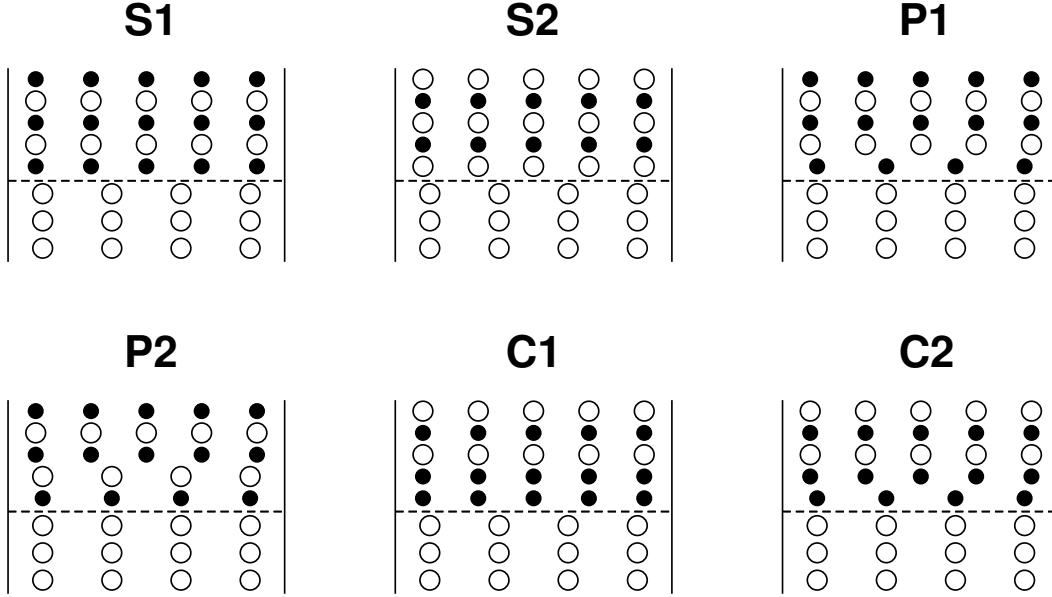


FIG. 27 – *Premier ensemble de configurations initiales possibles pour l'interface. Les cercles vides (pleins) représentent les atomes de silicium (carbone), et la ligne pointillée la position de l'interface.*

Dans notre étude, nous avons pris en compte ces éventualités, et notre recherche de la configuration la plus stable s'est fait de façon très étendue en considérant d'une part un ensemble large de géométries initiales, et d'autre part en utilisant la dynamique moléculaire classique avec le potentiel de Tersoff. Dans un premier temps, seules des interfaces comprenant des couches complètes ont été considérées. La figure 27 montre 6 configurations initiales possibles. Les deux premières, S1 et S2, sont stœchiométriques avec le réseau de dislocations situé directement à l'interface, avec une première couche carbone pour S1 et silicium pour S2 (S2 est la configuration initiale utilisée dans l'étude théorique citée ci-dessus [Chirita et al. 1997]). P1 et P2 sont deux configurations comprenant des couches pseudomorphes, le réseau de dislocations de misfit étant situé sur la seconde et troisième couche de SiC, respectivement. Elles sont obtenues en enlevant une ou deux couches SiC $p(5 \times 5)$, que l'on remplace par une ou deux couches $p(4 \times 4)$. Dans le cas de couches pseudomorphes, la première couche SiC est forcément composée de carbone (autrement on ne fait que décaler la position de l'interface). Enfin, nous avons également imaginé la possibilité d'une ségrégation de carbone à l'interface (carbonisation), avec les configurations C1 et C2.

Les différences d'énergie de configuration sont reportées dans le tableau 7. Dans le cas présent, les valeurs calculées sont facilement déterminées, l'énergie de chaque atome étant une quantité bien définie avec un modèle de potentiel d'interaction interatomique. La configuration S2, étudiée précédemment par d'autres auteurs [Chirita et al. 1997], est stable, mais n'est pas la solution ayant l'énergie la plus basse. Celle-ci est en fait obtenue pour un système stœchiométrique et

Config.	Δn^{Si}	Δn^{C}	ΔE_{α} (eV/cell)	
			C-riche	C-pauvre
S1a	0	0	0.0	0.0
S1b	0	0	6.55	6.55
P1	0	-9	16.40	9.92
P2	-9	-9	40.09	40.09
S2	0	0	37.91	37.91
C2	-25	16	63.74	93.26
C1	-25	25	63.88	99.88

TAB. 7 – *Differences d'énergie de configuration, à partir du potentiel de Tersoff, et variation du nombre d'atomes de C et de Si, pour le premier ensemble de configurations et un système 12/8 (voir la figure 27), la géométrie S1a étant prise comme référence.*

une couche de carbone à l'interface, c.a.d. S1. Dans cette configuration, nous avons obtenu deux structures atomiques différentes, représentées sur la figure 28.

Il est important de souligner ici que les deux directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$, perpendiculaire à l'interface, ne sont pas équivalentes du fait de l'empilement particulier des plans (001) dans la structure cubique diamant. La première configuration, S1a, possède l'énergie la plus basse sur tout l'intervalle des potentiels chimiques. Le long de $[110]$, des liaisons sont formées entre les atomes de carbone supplémentaires situés au cœur de la dislocation de misfit et les atomes Si appartenant à la seconde couche du slab Si(001). Tous ces atomes sont déplacés vers l'interface, ce qui induit de fortes déformations du réseau. Cet effet est présent en particulier dans le silicium, moins dur que le SiC. Quelques atomes Si semblent avoir une surcoordination (plus de quatre liaisons). Le long de $[1\bar{1}0]$, la caractéristique principale de S1a est la formation d'un dimère faible de carbone dans la première couche SiC, des deux côtés de la ligne de dislocation. La distance C-C est réduite à 1.65-1.80 Å, ce qui permet une réduction du nombre de liaisons pendantes. Cette structure est proche du modèle proposé par Long et al. [Long et al. 1999]. La seconde configuration, S1b, possède une énergie de configuration supérieure, en excès de 6.55 eV/cellule. La principale différence avec S1a concerne la direction $[110]$. Aucune liaison n'est formée entre les atomes C de la première couche SiC et la seconde couche de silicium. On observe plutôt une forte dimérisation de ces atomes de carbone le long de la direction $[110]$ (ceci apparaît clairement sur la vue $[1\bar{1}0]$), avec une distance C-C réduite à 1.44-1.47 Å.

À partir du tableau 7, il apparaît que la présence de plans de SiC pseudomorphes avant l'introduction des dislocations de misfit n'est pas favorable, bien que la géométrie P1, avec un plan pseudomorphe, soit la troisième meilleure solution. La ségrégation de carbone à l'interface, testée avec les deux configurations C1 et C2, amène des énergies de configuration très élevées. Ceci est tout à fait en accord avec le fait que la déposition de carbone sur Si(001) ne conduise pas à des couches de carbone stables, mais plutôt à la formation de carbure de silicium, le substrat fournissant les atomes de silicium [Kitabatake 2000].

De nombreuses informations sur la structure de l'interface sont obtenues à partir de ces calculs. Premièrement, il n'est pas favorable d'avoir une ou plusieurs couches pseudomorphes complètes, ce qui tend à indiquer que le réseau de dislocations de misfit est situé à l'interface et que l'épaisseur critique ne peut être définie. Deuxièmement, les configurations de plus basse énergie comprennent toutes une couche de carbone à l'interface. Ceci s'explique par l'énergie gagnée par la formation de liaisons SiC, et le plus petit rayon atomique du carbone par rapport au silicium. Enfin, la minimisation de l'énergie de configuration est optimale en cas de réduction

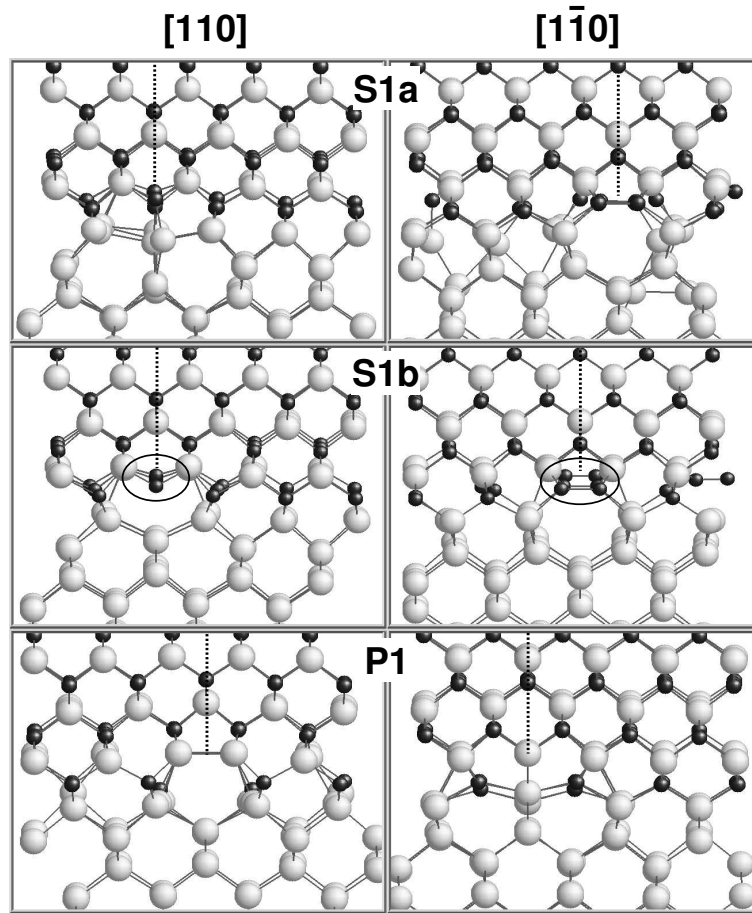


FIG. 28 – Vues de côté selon $[110]$ (gauche) et $[1\bar{1}0]$ (droite) de trois configurations relaxées de l'interface SiC/Si(001). Les sphères gris clair (noires) représentent les atomes de silicium (carbone). Les lignes pointillées indiquent la position des plans atomiques supplémentaires introduits par les dislocations coins de misfit. Le fait de retirer des atomes de carbone à l'intérieur des zones délimitées par des ellipses permet d'obtenir la configuration CSS.

du nombre de liaisons pendantes, et plus particulièrement celles associées aux atomes de carbone. Cependant, cette saturation de liaison pendante se produit via la formation de liaisons entre des atomes initialement éloignés, et leur rapprochement se traduit par des déformations de la structure atomique, relativement coûteuses en énergie. Ceci se vérifie surtout pour les liaisons C-C et C-Si, plus courtes et plus fortes.

2.3 Systèmes non stœchiométriques

Les configurations ayant les énergies les plus basses, S1a et S1b, sont obtenues par la réduction des liaisons pendantes grâce à la dimérisation des atomes situés dans le cœur des dislocations. L'arrangement de ces nouvelles liaisons est cependant éloigné de la géométrie idéale sp^3 , suite aux torsions et étirements dans le cœur. En particulier, dans le cas de S1a et S1b, les plus fortes déformations se situent au niveau des atomes de carbone. Or, les liaisons carbonées sont fortement directionnelles, et il est raisonnable de supposer que de telles déformations vont se traduire par un coût important en énergie. Nous avons donc orienté notre recherche de la configuration de cœur la

plus stable vers une réduction du nombre de liaisons fortement déformées impliquant un ou deux atomes de carbone. Examinons tout d'abord la géométrie S1b. Dans la direction $[110]$, quatre des cinq atomes C contenus dans l'ellipse (Figure 28, à gauche) forment deux dimères le long de $[110]$, le dernier carbone supportant deux liaisons pendantes. Nous avons retiré progressivement ces atomes, tout en relaxant de la structure à chaque étape. Cette opération permet d'obtenir un gain substantiel en énergie au final, bien que la réduction ne soit pas linéaire. Nous avons poursuivi cette approche pour le cœur des dislocations le long de la direction $[\bar{1}\bar{1}0]$ (Figure 28, à droite). Ainsi, les dimères carbone à l'intérieur de l'ellipse ont également été successivement enlevés. La structure finale obtenue après cette double opération, représentée sur la figure 29, est beaucoup plus stable que S1b, avec une différence en énergie de -12.59 eV/cellule (-21.95 eV/cellule) dans des conditions riches en C (riches en Si). Si initialement, on part de la configuration S1a, et on retire successivement la ligne d'atomes C le long de $[110]$ et la ligne de dimères de carbone le long de $[\bar{1}\bar{1}0]$, la même configuration finale est obtenue, avec un gain en énergie de -6.04 eV/cellule (-15.40 eV/cellule) dans des conditions riches en C (riches en Si).

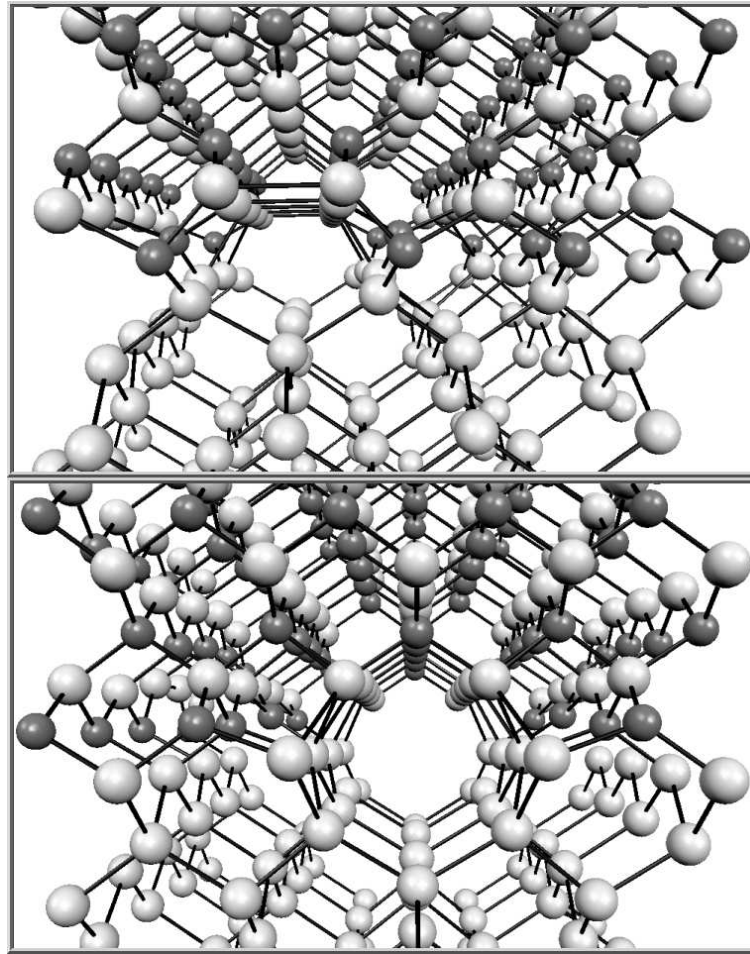


FIG. 29 – Vues de côté selon $[110]$ (haut) et $[\bar{1}\bar{1}0]$ (bas) de la configuration CSS, la plus stable pour l'interface SiC/Si(001). Les sphères grises (noires) représentent les atomes de silicium (carbone).

Cette configuration, que nous avons nommé CSS (pour *Carbon SubStoichiometric*), présente des caractéristiques géométriques remarquables qui explique sa grande stabilité. Le long de la

direction $[110]$, les liaisons pendantes résultant du retrait des atomes de carbone (dans l'ellipse de la figure 28, à gauche) sont éliminées par la formation de dimères de silicium dont la longueur varie entre 2.48 et 2.54 Å. Si on compare avec S1a, il y a également une réduction des déformations, car les atomes Si du slab de silicium, qui se trouvaient liés à des atomes de carbone, sont revenus à des positions proches de celle du massif non perturbé. Dans la direction $[1\bar{1}0]$, le retrait de la ligne de dimères de carbone conduit à une reconstruction du cœur, avec la présence d'un anneau de 8 atomes, comprenant 7 Si et 1 C. Il est remarquable que la plupart de ces atomes soient complètement coordonnés, au prix toutefois d'un certain étirement des liaisons, en particulier pour les atomes de Si de la seconde couche SiC, et au croisement des deux cœurs de dislocations. Les liaisons Si-Si sont ainsi comprises entre 2.33 et 2.62 Å.

Au final, la configuration CSS est la plus stable si on utilise le potentiel de Tersoff. Plusieurs tentatives de réduction d'énergie supplémentaire ont pourtant été menées. Ainsi, nous avons successivement essayé de réduire encore le nombre d'atomes de carbone à l'interface, d'opérer des échanges entre atomes de C et Si dans les cœurs, et aussi de placer des atomes C interstitiels au sein de l'anneau à 8 atomes de la structure CSS, tout ceci sans amélioration de l'énergie.

2.4 Résultats *ab initio*

Après avoir exploré plus d'une vingtaine de configurations différentes avec le potentiel de Tersoff, nous avons ensuite cherché à valider les résultats obtenus avec des calculs *ab initio*. Cependant, seules trois géométries ont été testées, à cause de la taille du système, et du coût important en ressources informatiques. Les configurations retenues étaient S1a et S1b, les solutions stœchiométriques à basse énergie, et CSS, la plus stable.

Sur les trois configurations, seules S1a et CSS se sont avérées stables, S1b relaxant spontanément en S1a. Ceci n'est pas réellement surprenant, les potentiels classiques ayant tendance à stabiliser artificiellement un grand nombre de structures. Pour S1a et CSS, nous n'avons pas observé de différences importantes entre les géométries relaxées avec le potentiel et par *ab initio*. Tout au plus peut on remarquer une plus grande compacité des cœurs de dislocations pour CSS. Ainsi, dans la direction $[110]$, les longueurs des dimères de Si sont comprises entre 2.42 et 2.50 Å. Le long de $[1\bar{1}0]$, le cœur de la dislocation est formé de liaisons Si dont la longueur varie entre 2.36 et 2.52 Å. La relaxation *ab initio* conduit donc à un anneau à 8 atomes plus compact.

ΔE_α (eV/cellule)	Tersoff		<i>ab initio</i>	
	12/8	36/36	5/5	7/7
riche en C	-6.04	-6.03	-5.90	-5.69
pauvre en C	-15.40	-15.39	-15.26	-15.05

TAB. 8 – Différences d'énergie de configuration entre CSS et S1a, avec différentes méthodes et tailles de système.

Les différences d'énergie entre S1a et CSS sont reportées dans le tableau 8, pour les deux méthodes et différentes tailles de slab. En dépit des petites tailles de slab utilisées pour les simulations *ab initio*, il apparaît que les différences d'énergie sont déjà relativement bien convergées pour un slab 5/5, avec une variation de 0.2 eV/cellule entre 5/5 et 7/7. Les calculs *ab initio* confirment les résultats obtenus avec le potentiel de Tersoff, c.à.d. que la configuration CSS est la plus stable sur tout l'intervalle possible des potentiels chimiques. De plus, même dans des conditions riches en carbone, la différence d'énergie entre CSS et S1a est bien plus large que l'erreur associée à ce type de calcul.

L'analyse de la topologie de la configuration CSS fournit plusieurs indications, permettant de comprendre ce résultat. En effet, le premier ensemble de solutions testées montrait qu'il était préférable d'avoir des atomes carbone dès la première couche SiC à l'interface. Avec le second ensemble de structures, il est apparu rapidement que des cœurs de dislocations ne comprenant que des atomes silicium étaient plus stables, car la déformation des liaisons carbones étant très coûteuse en énergie. La configuration CSS remplit au mieux ces deux conditions, avec une première couche SiC d'atomes de carbone, et des cœurs composés essentiellement d'atomes de silicium. Elle présente aussi la particularité qu'un nombre minimal d'atomes soient sous- ou sur-coordonnés, grâce à la présence d'un anneau topologique le long d'une direction et de dimères de silicium le long de l'autre. Du point de vue des calculs et de l'analyse structurale, la configuration CSS apparaît donc comme le meilleur candidat pour représenter la structure atomique de l'interface SiC/Si(001).

En ce qui concerne l'épaisseur critique, il est intéressant de comparer les configurations P1 et CSS. En effet, la première couche SiC dans la géométrie CSS est une couche carbone sub-stœchiométrique, et pourrait tout à fait être obtenue à partir de P1 en retirant une rangée d'atomes C. Il est donc difficile de définir précisément une épaisseur critique pour ce type d'interface à fort désaccord de paramètre de réseau, caractérisée par des cœurs de dislocations largement reconstruit. Nos résultats sont toutefois parfaitement en accord avec les résultats expérimentaux indiquant que le réseau de dislocation est ancré directement à l'interface [Long et al. 1999].

3 Calcul de l'énergie d'interface

3.1 Effet de taille

La très grande différence de paramètre de réseau entre β -SiC et Si permet l'étude de l'interface (001) avec des méthodes *ab initio*, l'espacement entre les dislocations étant environ $a(\text{SiC})/2\langle 110 \rangle \simeq 15.4 \text{ \AA}$. Il y a donc uniquement 4 (partie Si) et 5 (partie SiC) atomes par côté $\langle 110 \rangle$. Cependant, comme le problème se trouve être à deux dimensions, chaque couche de l'empilement inclut 16 (pour Si) ou 25 (pour SiC) atomes. Le nombre de couches dans l'empilement est donc très limité. Pour cette étude, nous avons réussi tout au plus à utiliser une interface constituée d'un slab 7/7, soit environ 300 atoms. Il s'agit d'une taille tout à fait suffisante dans le cas d'une interface cohérente. Ici, cependant, la présence du réseau périodique de dislocations coins de misfit induit un champ de déformation de part et d'autre de l'interface. Habituellement, on considère que ce champ de déformation est important sur une distance de l'ordre de l'espacement entre dislocations [Benedek et al. 2002]. Idéalement, nous devrions utiliser un slab 14/11, ce qui est hors de portée des capacités de la plupart des supercalculateurs disponibles. Nos calculs les plus longs, réalisés avec un slab 7/7, montre bien en effet que le champ de déformation n'est pas négligeable aux deux extrémités: en réalisant une relaxation totale, on observe une légère courbure due à la déformation résiduelle. La contrainte de rigidité des surfaces, utilisée dans nos simulations, est une approximation nécessaire pour comparer les énergies de configuration. Cependant, cette contrainte se superpose au champ induit par le réseau de dislocations, et une interaction entre la surface et l'interface est présente au cours du calcul. Cette interaction dépendra de la structure des cœurs à l'interface, et pourrait modifier la stabilité relative des configurations, si l'énergie associée est de l'ordre des différences d'énergie constatées.

L'effet de la taille du slab peut être déterminé de façon approchée en combinant des calculs avec potentiel classique et la théorie de l'élasticité. L'énergie de configuration, définie précédemment par l'équation 7, peut s'écrire comme la somme de quatre termes, différent pour chaque configuration α :

$$E_\alpha(h) = E_a + E_c + E_{el}(h) + E_{is}(h) \quad (12)$$

Ici, h est la hauteur du slab; E_a est une énergie d'adhésion entre les parties Si et SiC indépendante de h ; E_c est l'énergie de cœur des dislocations formant le réseau à l'interface; E_{el} est l'énergie élastique due au champ de déformation; E_{is} est l'énergie d'interaction entre surface et interface, tendant vers zéro pour un slab comprenant un très grand (infini) nombre de couches. Seuls trois termes dans l'équation 12 dépendent de h . $E_{el}(h)$ est déterminée en utilisant la théorie de l'élasticité isotrope et un modèle de réseau de dislocations de misfit à l'interface entre un film mince de hauteur h et un substrat infini [Bonnet et Verger-Gaugry 1992]. Le rayon de cœur des dislocations [Hirth et Lothe 1982] est supposé égal au vecteur de Burgers $b = a(\text{SiC})/2\langle 110 \rangle$, soit le paramètre de réseau SiC dans le plan de l'interface. Une fois déterminé E_{el} en fonction de h , on calcule E_α pour chaque configuration, en augmentant la hauteur h du slab. E_{is} est ensuite obtenue directement à partir de l'équation 12. Ici, l'énergie d'interaction surface-interface est déterminée séparément pour les deux parties Si et SiC du slab. Nous avons effectué des calculs avec le potentiel de Tersoff pour des slabs $31/n$ (en augmentant la partie Si) et $n/31$ (idem pour la partie

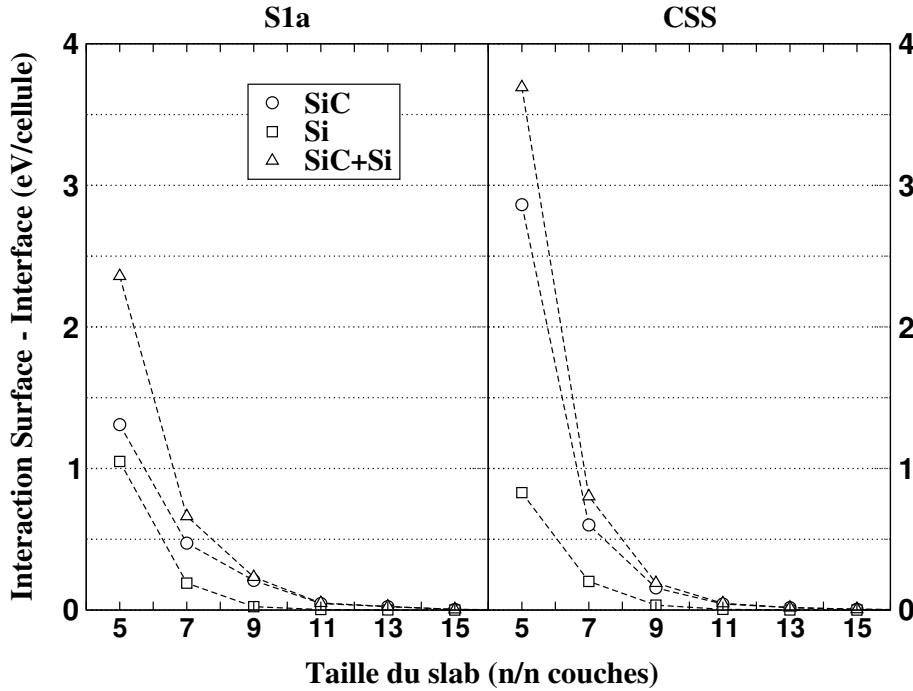


FIG. 30 – *Energie d'interaction entre surface et interface en fonction de la taille du slab, pour les configurations S1a (gauche) et CSS (droite).*

L'énergie d'interaction calculée E_{is} est représentée sur la figure 30, pour les deux configurations, avec en plus les contributions pour chaque partie du slab. La contribution de la partie SiC est plus importante que celle de la partie Si, pour un même nombre de couches. Il faut préciser toutefois que l'espace entre chaque couche SiC est environ 20% inférieur à celui entre les couches Si, et donc un plus grand nombre de couches SiC est requis pour obtenir des contributions Si et SiC équivalentes. Par exemple, un slab 10/8 permettra d'avoir un poids identique des contributions Si et SiC sur E_{is} . Il apparaît donc normal que la contribution SiC soit plus importante, pour

un même nombre de couches. Cependant, ici la différence est très importante, en particulier pour la configuration CSS où l'énergie d'interaction est environ trois fois plus importante pour SiC que pour Si. Ceci s'explique par la géométrie particulière de cette configuration. En effet, le cœur de dislocation le long d'une direction est reconstruit sous la forme d'un anneau d'atomes, presque entièrement situé dans la partie SiC du slab. En conséquence, l'interaction surface/interface est bien plus forte dans la partie SiC.

Nos résultats confirment aussi que le champ de déformation est non négligeable sur une distance de l'ordre de l'espacement entre dislocations [Benedek et al. 2002], et qu'une taille de slab idéale pour l'étude de l'interface serait 14/11. En effet, la somme de la contribution SiC avec 14 couches et de la contribution Si avec 11 couches est inférieure à 0.02 eV/cellule, et ce pour les deux configurations.

Nous pouvons désormais vérifier le bien-fondé de l'approximation des surfaces rigides utilisé pour relaxer les différentes configurations. En supposant que l'énergie d'interaction surface-interface est principalement d'origine élastique, il est raisonnable de considérer que cette quantité peut être estimée de façon précise avec des potentiels classiques. Sur la figure 30, on a E_{is} égale à 0.66 eV/cellule (2.36 eV/cellule) pour un slab 7/7 (5/5) et la configuration S1a, tandis que pour CSS, E_{is} est égale à 0.80 eV/cellule (3.69 eV/cellule) pour un slab 7/7 (5/5). Dans tous les cas, E_{is} est inférieure aux différences d'énergie de configuration calculées, ce qui confirme la validité de l'approximation des surfaces rigides. Nos conclusions concernant la stabilité des différentes configurations sont donc bien évidemment toujours valables. De plus, en ce qui concerne la comparaison entre les deux configurations les plus stables, cette interaction est plus forte pour CSS que pour S1a, et l'utilisation de systèmes plus grands devrait donc accentuer la stabilité de CSS.

3.2 Energie d'interface

A notre connaissance, il n'existe pas de mesures disponibles de l'énergie d'interface pour SiC/Si(001). Expérimentalement, il est possible de déterminer l'énergie d'adhésion, reliée à l'énergie d'interface, à partir d'expériences d'adhésion de wafers. Mais un large intervalle de valeurs peut dans ce cas être obtenu, étant donné que cette énergie dépend fortement de la terminaison de la surface [Plöchl et Kräuter 1999]. Du point de vue des simulations, aucune valeur n'est disponible. On peut supposer que la taille importante du système à considérer, et la difficulté à extraire cette quantité à partir d'un calcul de slab, sont deux bonnes raisons pour expliquer ce manque. Une méthode permettant d'obtenir une valeur approchée de cette énergie dans le cas d'interfaces avec désaccord de paramètre de réseau a été proposée récemment [Benedek et al. 2002]. Cependant, cette technique ne prend pas en compte les possibles reconstructions ou la stœchiométrie des cœurs des dislocations de misfit, ce qui est primordial pour l'interface SiC/Si(001) comme nous l'avons montré ci-dessus.

E_S (Ha/at-H ₂)	riche en C	pauvre en C
Si(001)-(1x1)	-1.12208	
C:SiC(001)-(1x1)	-1.14212	-1.12890

TAB. 9 – *Energies de surface pour les modèles utilisés dans les calculs de slab, calculées en ab initio. L'énergie des pseudo-hydrogènes y est incluse.*

Afin d'extraire l'énergie d'interface de la configuration CSS, la plus stable, les énergies des deux surfaces de part et d'autre du slab doivent être déterminées. En utilisant des méthodes *ab initio*, seule l'énergie totale est accessible, et ces énergies de surface ne peuvent être calculées

directement. Ici, nous avons utilisé la procédure proposée par Fiorentini et Methfessel, où le calcul se fait à partir d'une extrapolation sur des slabs de taille croissante. Les surfaces passivées par hydrogène, Si(001)-(1×1) et C:SiC(001)-(1×1), les seules nécessaires pour la configuration CSS, ont ainsi été calculées. Afin de réduire au minimum les erreurs dues à la simulation, nous avons utilisé un slab large, de dimension latérale c(4×4), avec un nombre de couches allant de 7 à 15. Les valeurs des potentiels chimiques obtenues par extrapolation sont proches de celles déterminées par calcul de Si et SiC massif (tableau 6). Pour garder la cohérence avec le modèle utilisé pour l'interface SiC/Si, chaque atome de surface était saturé par deux hydrogènes symétriques, l'énergie des pseudo-hydrogènes étant incluse dans les valeurs calculées (tableau 9). Pour la surface C:SiC(001)-(1×1), la distance C-H optimale est 1.09 Å, avec un angle de liaison $\widehat{\text{HCH}}$ de 100.6°. Pour Si(001)-(1×1), la distance Si-H vaut 1.47 Å et l'angle de liaison $\widehat{\text{HSiH}}$ 101.4°. Pour cette dernière, il a été nécessaire d'appliquer des contraintes afin de conserver une structure dihydride symétrique. En effet, une relaxation totale conduit à une structure dihydride oblique [Northrup 1991], qui présente l'inconvénient d'occasionner des déformations se propageant assez profondément dans la surface.

En principe, la détermination de l'énergie d'interface pourrait être effectuée avec une technique d'extrapolation utilisée pour les énergies de surface [Fiorentini et Methfessel 1996]. Cependant, ici, les tailles de slab accessibles sont bien trop réduites. A cause de l'utilisation de méthodes *ab initio*, nous sommes limités à des slabs 5/5 et 7/7. Entre 5/5 et 7/7, l'énergie élastique du champ de déformation des dislocations et l'interaction entre la surface et l'interface peuvent varier considérablement. En conséquence, la pente et la constante à l'origine obtenue à partir d'une droite passant entre les énergies totales pour 5/5 et 7/7 seraient très éloignées des valeurs asymptotiques. Utiliser la technique d'extrapolation nécessiterait l'emploi de slabs suffisamment grands pour que la contribution élastique soit constante et l'interaction surface interface nulle, soit des slabs de taille supérieure à 14/14 par exemple.

Ici, l'énergie d'interface est déterminée en considérant uniquement un slab 7/7, et en utilisant les potentiels chimiques calculés par extrapolation linéaire (tableau 6). Dans ces conditions, nous obtenons $\sigma_I \simeq 23.0$ (22.6) eV/cellule dans des conditions riches en C (pauvres en C). Cependant, cette valeur doit être corrigée, car pour un slab 7/7, l'interaction surface interface n'est pas encore négligeable. A partir de l'étude de l'effet de taille du slab (voir section précédente), on évalue la quantité à soustraire à 0.8 eV/cellule (voir figure 30). Enfin, il faut également tenir compte de l'énergie élastique manquante dans le slab de taille réduite par rapport à une interface infinie. La différence d'énergie élastique entre un slab 7/7 et un slab infinie est de l'ordre de 0.2 eV/cellule. La valeur corrigée finale de l'énergie d'interface devient donc $\sigma_I \simeq 22.2$ (21.8) eV/cellule (soit 1.58 (1.55) J/m²) dans des conditions riches en C (pauvres en C).

Il est important de souligner ici que la valeur calculée pour l'énergie d'interface doit être utilisée avec précaution. En effet, celle-ci est obtenue par l'utilisation de potentiels chimiques, lesquels sont délicats à déterminer avec une bonne précision. Ces potentiels chimiques étant multipliés, des petites différences peuvent conduire à une large variation de l'énergie d'interface. Dans ce travail, nous avons choisi de garder une certaine cohérence, et de toujours utiliser les potentiels chimiques calculés à partir de la technique d'extrapolation, laquelle permet un bon échantillonnage en points-k [Fiorentini et Methfessel 1996].

4 Structure électronique

Les méthodes *ab initio*, en plus d'offrir une précision accrue par rapport aux potentiels classiques, permettent également de déterminer la structure électronique d'un système donné. Cette

dernière va dépendre de la configuration atomique de l'interface: la présence de défauts de structure tels que des dislocations de misfit peut s'accompagner d'états d'interface présents dans le gap d'énergie. Dans le cas d'une utilisation de l'interface pour la fabrication de dispositifs micro-électroniques, de tels états sont susceptibles de modifier de façon considérable les performances. Dans le cas de l'interface SiC/Si(001) et de la configuration la plus stable CSS, nos résultats indiquent que plusieurs états électroniques dérivés de l'interface ont une énergie comprise dans la bande interdite, bien que le nombre de liaisons pendantes soit minimal dans ce cas.

Système	LBV (eV)			$\Delta_{gap}(eV)$
	SiC	Si	Total	
Si massif	-	12.08	-	-
SiC massif	15.68	-	-	-
5/5 surf. gelée	14.67	10.91	15.31	0.50
5/5 surf. libre	14.65	9.95	14.68	0.96
7/7 surf. gelée	15.06	11.25	15.57	0.40

TAB. 10 – Largeur de la Bande de Valence (LBV) et gap en énergie (Δ_{gap}) en eV des structures relaxées.

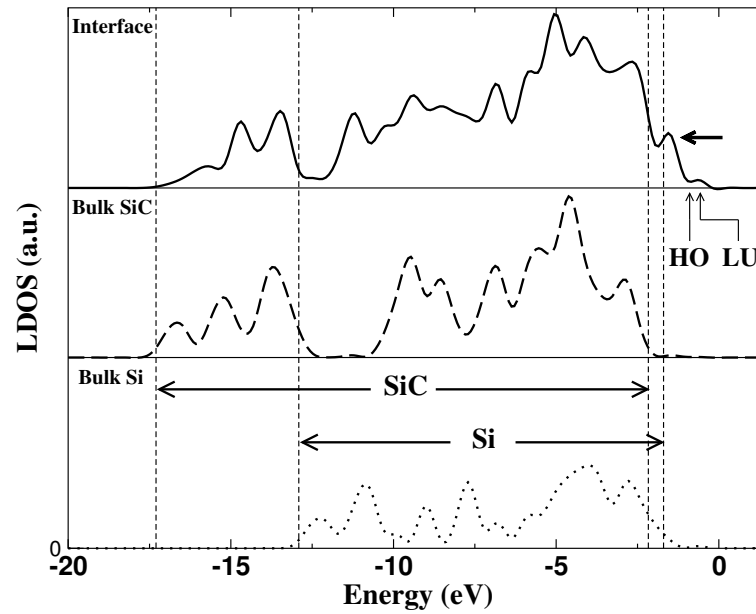


FIG. 31 – Densité d'états calculée pour la configuration CSS et un slab 7/7, projetée sur les couches Si et SiC à l'interface (haut), comparée à la densité d'états pour Si et SiC massif (milieu et bas). Les largeurs des bandes Si et SiC, de même que l'état occupé ayant l'énergie la plus élevée (HO) et l'état vide ayant l'énergie la plus basse (LU) sont indiquées sur la figure.

On obtient les Largeurs de Bande de Valence (LBV) pour les parties Si et SiC à partir d'un calcul de slab, en identifiant les états de massifs. Dans le cas d'un slab 5/5, les LBV de Si et SiC sont plus faibles que celles déterminées à partir d'un calcul massif (Tableau 10). Il est également intéressant de constater que l'approximation de la surface rigide a une influence limitée sur la structure électronique de l'interface, les LBV variant très peu après le relâchement de la

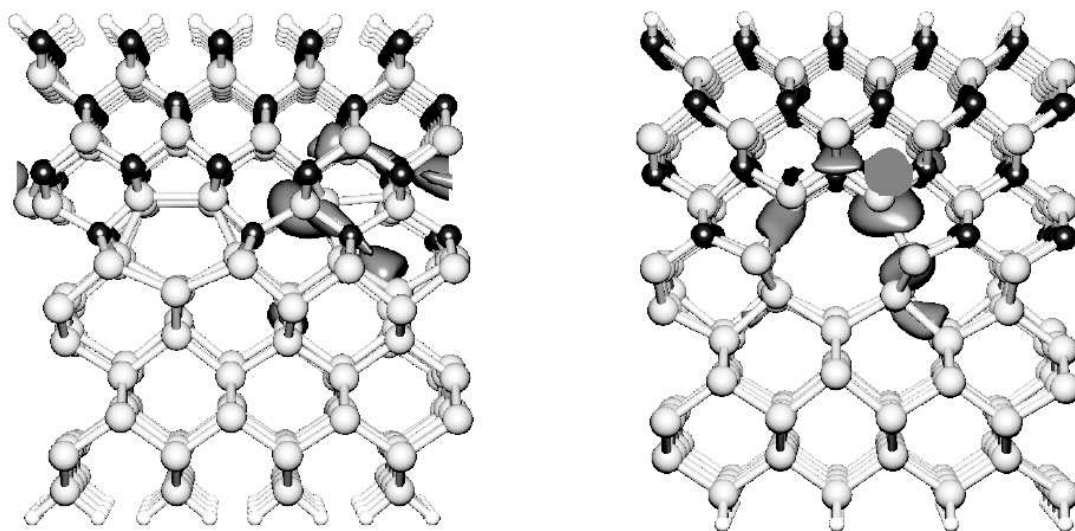


FIG. 32 – Isosurface (gris foncé) de l'état occupé le plus élevé en énergie (HO) projeté le long de $[110]$ (gauche) et $[1\bar{1}0]$ (droite). Les sphères noires (gris clair) représentent les atomes carbone (silicium). Les atomes de surface sont saturés par des hydrogènes (petites sphères blanches).

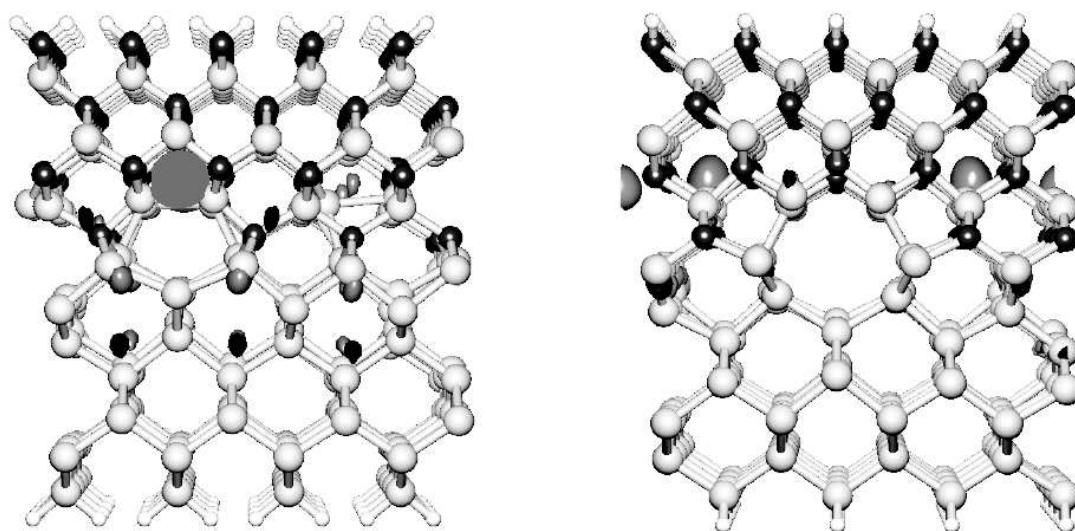


FIG. 33 – Isosurface (gris foncé) de l'état vide le plus bas en énergie (LU) projeté le long de $[110]$ (gauche) et $[1\bar{1}0]$ (droite). Voir la figure 32 pour plus d'explications.

contrainte. L'augmentation de la hauteur du slab jusqu'à 7/7 conduit à des variations de LBV de l'ordre de 3%. Dans ce cas, nous estimons que l'erreur due à l'approximation de slab sur les valeurs propres LDA est de l'ordre de ± 0.3 eV. Un slab 7/7 apparaît donc suffisant pour obtenir une bonne description de la structure électronique des parties Si et SiC, et de la perturbation causée par la configuration à l'interface.

Sur la figure 31, la densité d'états projetée à l'interface est comparée avec celle obtenue dans les couches Si et SiC éloignées de la surface et de l'interface. Il est clair que plusieurs états sont situés dans le gap de l'hétérostructure, formant un premier pic important pour une énergie juste supérieure au bord de bande de la partie Si (indiqué par la flèche sur la figure 31), et un second, moins marqué, pour des énergies supérieures. En particulier, l'état occupé le plus élevé en énergie (HO) et l'état vide ayant l'énergie la plus basse (LU) se trouvent dans le gap de l'interface. Leurs énergies respectives à Γ sont supérieures de 0.7 et 1.1 eV au maximum de la bande de valence. Sur les figures 32 et 33, une visualisation en isosurface montre que ces deux états sont localisés sur les cœurs des dislocations de misfit. La densité de charge pour l'état HO est essentiellement sur les atomes formant l'anneau topologique du cœur reconstruit dans la direction $[1\bar{1}0]$. Une situation inverse est obtenue pour l'état LU, avec aucune densité sur le cœur dans la direction $[1\bar{1}0]$, et un maximum sur les atomes formant le cœur dans la direction $[110]$. HO et LU sont clairement de véritables états d'interface, qui proviennent de la reconstruction des cœurs de dislocations, et de la grande différence de transfert de charge entre les liaisons Si-Si et Si-C. Il est important de souligner ici que de tels états n'auraient pu être déterminés dans le cas d'un calcul d'interface cohérente, et que la détermination de la structure électronique nécessite une bonne caractérisation de la structure atomique du réseau de dislocations à l'interface.

Très peu d'informations sont disponibles concernant la structure électronique de l'interface SiC/Si(001), en raison de la difficulté d'obtenir une interface bien caractérisée expérimentalement. Toutefois, on peut noter que la présence d'un pic à 0.8 eV a récemment été mis en évidence par EELS et XPS [del Pennino et De Crescenzi]. Nos calculs, indiquant la présence d'états d'interface dans le gap de l'hétérostructure pour des énergies proches, pourraient expliquer ces résultats.

5 Discussion et perspectives

En combinant des calculs atomistiques, *ab initio* et la théorie de l'élasticité, nous avons étudié le système β -SiC/Si(001), caractéristique d'une interface entre deux matériaux à fort désaccord de paramètre de maille, avec un réseau dense de dislocations de misfit. Par rapport aux parties précédentes, où l'accent était mis sur la compréhension de mécanismes fondamentaux concernant la formation, la structure ou la mobilité des dislocations, nous nous sommes attachés ici à caractériser de la façon la plus complète possible un système très intéressant tant du point de vue fondamental (croissance de SiC) que technologique (dispositifs en microélectronique).

Précisément, à l'aide des potentiels classiques, nous avons calculé un grand nombre de structures atomiques possibles de l'interface, en considérant l'éventualité de couches pseudomorphiques, de carbonisation, de reconstruction et de sur/sous-stœchiométrie des cœurs de dislocations. La configuration la plus stable, validée par des méthodes *ab initio*, permet d'obtenir le meilleur compromis entre deux effets en compétition: d'une part avoir des couches de carbone dès que possible afin de commencer la croissance de SiC, et d'autre part éviter la présence de ces mêmes atomes de carbone au sein des cœurs, où les déformations des liaisons sont les plus fortes.

Un point fort de ce travail se trouve être l'utilisation combinée des trois méthodes citées ci-dessus pour estimer l'effet de l'approximation du slab dans les calculs, et ensuite pour déterminer l'énergie d'interface. A notre connaissance, il s'agit ici du premier calcul *ab initio* d'énergie

d'interface pour une hétérostructure caractérisée par un réseau dense de dislocations de misfit. La méthodologie développée ici pourrait tout à fait être employée pour d'autres types d'interfaces.

Enfin, à partir de la connaissance de la configuration atomique de l'interface, nous avons étudié sa structure électronique, et en particulier la présence et la localisation spatiale des états situés dans le gap de l'hétérostructure. Il apparaît clairement ici que ces états sont associés aux cœurs reconstruits des dislocations de misfit. À cause de la taille importante du modèle et du coût important en ressources de calcul, il n'a toutefois pas été possible d'aller beaucoup plus loin et de déterminer la structure de bande de l'interface par exemple. L'utilisation de méthodes de type liaisons fortes, moins exigeantes en ressources, permet cette détermination. Il s'agit ici d'une perspective possible de continuation de ce travail, pour compléter la caractérisation de l'interface.

Conclusion générale

Où on en arrive à la conclusion générale...c'est à dire en principe l'endroit où le lecteur (très) pressé se précipite pour obtenir à peu de frais la substantifique moelle des travaux décrits tout au long du mémoire. En effet, le lecteur (très) pressé sait bien, en vieil habitué de ce genre d'ouvrages, qu'il devrait trouver là les principaux résultats, exposés sous une forme synthétique. Mais, car il y a un mais, dont l'apparition est finalement sans surprise vu l'emploi d'un conditionnel et de l'expression 'en principe' dans les deux phrases précédentes, mais ce même lecteur (trop?) pressé ne trouvera pas ce qu'il cherche dans cette conclusion générale. Oh il ne faut pas comprendre cela comme une mesure de rétorsion vis à vis de l'empressement du lecteur, l'auteur de ces lignes s'étant déjà souvent rendu coupable du même méfait. Disons plutôt que l'intérêt de réaliser une synthèse des résultats en conclusion générale n'est évident que lorsqu'elle n'a pas été faite auparavant. Or, ici, qu'avons nous? Une collection d'études théoriques sur différents thèmes, tous reliés aux dislocations dans les semiconducteurs, mais suffisamment distincts pour que chaque partie comprenne sa propre conclusion. D'où le choix fait ici, en âme et conscience, de ne pas répéter deux fois la même chose dans cette conclusion générale.

Je suis bien conscient que cette décision est discutable (d'ailleurs je discute, je discute...). Même au risque de me répéter, je pourrais faire preuve de sympathie envers mon ami lecteur, et reprendre chacun des résultats sous leur forme synthétique, et en rédiger une magnifique litanie. Mais, cela se traduira inévitablement par une certaine lassitude et une impression de déjà-vu chez le lecteur consciencieux ayant lu chaque conclusion de partie. Il est certains ouvrages qui finalement déçoivent, car après un début enthousiasmant, et un milieu palpitant, succède une fin longue et ennuyeuse¹. Et pourquoi devrait-on pénaliser ce lecteur consciencieux pour contenter le lecteur expéditif? Donc ne nous répétons pas, et pas de rappels de conclusion dans la conclusion générale! Bien sûr, cela ne fera pas l'unanimité, il y aura toujours des critiques, comme un lecteur pressé et frustré par exemple. Il n'est pas toujours facile de rompre avec des conventions bien établies. Cependant, j'espère que ce lecteur (toujours autant) pressé me pardonnera, et voudra bien revenir sur chaque conclusion de partie.

Mais je parle, je parle, enfin j'écris, et mine de rien, on obtient déjà un texte de longueur comparable à un rappel de conclusions, qui pourrait presque faire illusion si on n'y prête pas attention. Passons à la suite, l'indispensable complément des résultats au sein de la conclusion générale, les perspectives pour poursuivre les études effectuées. En restant dans la même logique, il est légitime de se demander s'il est nécessaire de recopier les différentes directions de recherche précédemment données dans chaque partie. Là, je sens comme de la retenue chez toi, ami lecteur. Il est vrai que faire une conclusion générale sans rappel de résultats ni perspectives, cela revient à ne pas faire de conclusion du tout. Et bien non, au risque de décevoir les esprits les plus révolutionnaires, il me semble opportun de suggérer des perspectives à ces travaux. Mais attention, sans recopier ce qui est déjà présent à la fin de chaque partie! Je me propose plutôt d'essayer de dégager dans la suite de ce texte quelques grands thèmes et orientations impliquant dislocations et simulations, sur lesquels, selon moi, l'effort de recherche devrait se concentrer dans le futur, et d'apporter une réflexion personnelle sur certains de ces points.

Techniques à améliorer

Commençons donc par discuter sur les implications de l'augmentation des performances des calculateurs d'une part, et de l'amélioration des techniques de simulations d'autre part. Ces deux aspects font qu'il est possible de faire des calculs de plus en plus rapides, avec des systèmes de

1. Note bien, ami lecteur, qu'il ne s'agit ici que d'une figure de style. Je ne prétends nullement que ce mémoire soulèvera l'enthousiasme ou te fera palpiter.

plus en plus gros, et d'examiner des mécanismes de plus en plus complexes. *Citius, altius, fortius*² en quelque sorte, pour reprendre une formule chère à l'olympisme. Examinons les conséquences pour chacun de ses points:

De plus en plus vite!

Disposer de calculateurs de plus en plus rapides permet de faire des simulations de dynamique moléculaire de plus en plus longues. Ceci est très important pour l'étude de nombreux mécanismes au sein de la matière, lesquels peuvent être associés à des temps relativement longs. Ainsi, la plupart des réactions chimiques et beaucoup de processus de diffusion se produisent sur des temps de l'ordre de la micro-, voire de la milliseconde. Prenons comme exemple le mouvement des dislocations partielles dans le silicium. Il est couramment admis que ce déplacement se produit par un mécanisme activé thermiquement de formation et de migration d'une paire de décrochements [Bulatov et al. 2001]. Les énergies d'activation mises en jeu sont de l'ordre de l'eV, ce qui veut dire que même pour une température élevée de plusieurs centaines de degrés, les temps caractéristiques de formation/migration sont de l'ordre de la microseconde. Or, le temps caractéristique élémentaire d'une simulation de dynamique moléculaire est inférieur à l'inverse de la plus petite fréquence de vibration du système, c.-à-d. de l'ordre de la femtoseconde. On voit donc qu'il faudrait au moins pouvoir effectuer environ 10^9 itérations pour obtenir une microseconde de temps effectif, bien au-delà de ce qu'il est possible de faire actuellement avec de la dynamique moléculaire classique, sans même parler d'*ab initio*. Malheureusement, le nombre d'itérations croît linéairement avec la puissance des calculateurs, et donc l'amélioration des performances informatiques ne changera pas de sitôt cet état de fait. De plus, comme la dynamique moléculaire est une technique séquentielle, disposer de calculateurs parallèles ne change rien. Pour remédier à cette situation, une solution consiste à recourir aux méthodes dites de Monte Carlo cinétique [Voter 1986], lesquelles permettent de faire varier facilement le temps de simulation effectif. En contrepartie, il est nécessaire de déterminer par ailleurs les différents événements possibles et leurs énergies d'activation associées, en utilisant les techniques de recherche des états de transition comme NEB ("Nudged Elastic Band") ou la méthode du dimère [Henkelman et Jónsson 1999, Henkelman et al. 2000]. L'inconvénient majeur du Monte Carlo cinétique est la nécessité de bien prendre en compte tous les événements qui vont déterminer le comportement dynamique du système. Très récemment, plusieurs autres techniques ont été développées, regroupées sous le terme de "méthodes de dynamique accélérée". Ces méthodes permettent un gain substantiel en temps de simulation effectif, par le recours à plusieurs artifices, comme par exemple la modification des hauteurs de barrières de transition (hyperdynamique), ou bien encore la dynamique accélérée en température [Voter et al. 2002]. Il est certain que de telles méthodes, jusqu'ici utilisées essentiellement pour la diffusion, pourraient jouer un rôle très utile dans l'étude de la mobilité des dislocations.

De plus en plus gros!

Disposer de calculateurs de plus en plus rapides permet aussi de faire des simulations avec des systèmes de plus en plus gros. Les simulations atomistiques se situent dans le cadre d'une approche 'bottom up', c.-à-d. que l'on va utiliser des systèmes élémentaires pour arriver à des ensembles plus gros et plus complexes. Elle est bien évidemment à l'opposé de l'approche 'top down', où l'on part de systèmes larges qu'on cherche ensuite à miniaturiser. Ici, l'atome est le

2. Plus vite, plus haut, plus fort (*Le Latin pour les nuls*, à paraître)

plus petit élément, la brique élémentaire. Le but recherché est de se rapprocher le plus possible de la réalité, et donc de considérer des systèmes de plus en plus larges, de plus en plus complexes, et comprenant donc de plus en plus d'atomes. Toutefois, n'en déplaisent à beaucoup d'expérimentateurs accolant fièrement l'attribut "nano" à leurs travaux, ceux qui pratiquent les simulations atomistiques en sont spécialistes depuis fort longtemps...malheureusement. En effet, bien que les performances informatiques progressent continuellement, il est encore difficile dans la plupart des cas de pouvoir comparer directement les simulations à l'expérience. Une solution consiste à privilégier le nombre d'atomes au détriment de la précision, en utilisant par exemple des potentiels très simples. Ainsi, périodiquement des articles sur des simulations atomistiques comprenant des centaines de millions d'atomes apparaissent dans la littérature. Une telle approche permet de considérer des systèmes très larges, autorisant *a priori* la mise en œuvre de mécanismes complexes. A ce titre, on peut quasiment parler d'une expérience numérique. Le problème de la validation se pose cependant. En effet, pour en arriver à ces centaines de millions d'atomes, il a fallu simplifier à l'extrême les lois d'interaction entre atomes, et bien souvent, une seule simulation, sur un temps très court, est réalisée. Il est donc délicat d'en tirer des conclusions définitives. Même si ce genre d'approche conserve un intérêt certain, il serait fort dommage qu'elle devienne prédominante par rapport à des travaux sur des systèmes bien plus restreints. D'un point de vue personnel, la seconde solution permet en effet d'analyser bien plus finement et rigoureusement un mécanisme donné en l'isolant.

De plus en plus complexe !

En disposant de plus de puissance informatique, il est légitime de vouloir utiliser les techniques les plus précises, qui sont bien entendu aussi les plus gourmandes en temps de calcul. Les méthodes *ab initio* ont ainsi vu leur usage se généraliser rapidement à tous les domaines de la physique de la matière. Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité est sûrement le plus employé, du fait de son excellent compromis entre précision/fiabilité et simplicité de mise en œuvre. Concernant les dislocations, ce n'est que depuis une dizaine d'années que l'on dispose d'études *ab initio*. Cet usage relativement tardif s'explique par la difficulté à prendre en compte le champ de déformation à longue portée associé aux dislocations. En plus de la précision/fiabilité inhérentes à ces méthodes, elles ont un autre avantage si on les compare à des simulations atomistiques avec potentiels empiriques. Elles sont en effet suffisamment précises pour différencier les propriétés des dislocations dans des éléments divers, comme par exemple entre le silicium et le germanium, pourtant très proches. Toutefois, il faut bien avouer qu'actuellement, il n'est possible de modéliser que des dislocations rectilignes infinies, ou des décrochements. Si on veut aborder des systèmes plus complexes, comme l'intersection de dislocations par exemple, il est nécessaire de s'en tenir aux potentiels semi-empiriques, avec les avantages et les inconvénients que l'on sait. L'effort de développer de nouveaux potentiels, plus performants, doit donc être soutenu.

On le voit bien, il semble qu'il faille toujours faire des compromis entre la précision à atteindre et la complexité des mécanismes à étudier. Or, on peut remarquer que bien souvent les régions nécessitant un traitement précis sont de taille réduite, et que le reste du système peut être décrit correctement par une méthode moins exigeante. Par exemple, dans le cas d'un système décrivant un ensemble de dislocations, on modélisera seulement les cœurs en *ab initio*, et le reste avec des potentiels empiriques. Ce type d'approche, appelé multi-échelle, a été tenté récemment dans le cas de la fracture, et constitue une direction nouvelle et très prometteuse dans le développement de méthodes. Ainsi, Abraham et al ont simulé la propagation d'une fissure dans le silicium, en mettant en commun trois méthodes [Abraham et al. 1998, Abraham et al. 2000]. La région

contenant la tête de la fissure, modélisée en *ab initio*, était elle-même contenue dans une région plus importante décrite à l'aide de potentiels. Enfin, les domaines très distants de la fissure étaient représentés par un continuum élastique. Une telle approche pourrait sans nul doute être très bénéfique pour l'étude des défauts étendus. Des problèmes se posent toutefois à l'interface entre chaque région, et nécessitent un travail commun entre spécialistes de chaque type de méthodes. De plus, certaines méthodes *ab initio* ne sont pas très adaptées. Cependant, il est certain que la mise au point d'outils multi-échelles constitue une direction de recherche prometteuse.

Thématiques à défricher

Il ne suffit pas de disposer de calculateurs de plus en plus puissants, et de méthodes de plus en plus adaptées et performantes. Il faut aussi savoir les utiliser à bon escient, et pour les problèmes intéressants. Sans prétendre être exhaustif, je me propose de dégager dans la suite de cette conclusion quelques thématiques de recherche impliquant simulations atomistiques et dislocations, et qui sont encore trop peu abordées malgré un intérêt certain, tant du point de vue fondamental que des applications.

"Dé-isoler" les dislocations

Dans son état standard, un matériau donné ne ressemble que vaguement à la vision parfaite idéale que l'on peut trouver dans un manuel de cristallographie. En effet, un certain désordre règne. En premier lieu, le matériau standard se trouve plutôt dans un état polycristallin, avec une densité plus ou moins importante de joints de grains selon la taille des grains. Ensuite, on y trouve aussi différents types de défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, antisites, impuretés) et des défauts étendus (dislocations, défauts plans). Toutes ces composantes interagissent entre elles, ce qui déterminent largement les propriétés élastiques, plastiques, et électroniques du matériau. Une telle complexité a toujours poussé les expérimentateurs à isoler le plus possible chacune de ces composantes, pour pouvoir mieux analyser leurs effets respectifs. Ainsi, on peut parfaitement faire croître des cristaux monocristallins, ou avec une très faible densité de défauts. A l'inverse, les contraintes techniques ont dès le départ restreint les théoriciens à ne considérer que des défauts isolés et uniques dans les simulations atomistiques. Afin de se rapprocher du comportement réel du matériau, il est donc nécessaire de réintroduire progressivement toute la complexité due à la présence de plusieurs types de défauts en interaction. Les thèmes de recherche pour lesquels les simulations atomistiques devraient prendre une importance considérable dans le futur concernent par exemple l'interaction entre dislocations et défauts ponctuels d'une part, et entre dislocations et microstructure d'autre part.

Il existe déjà des simulations atomistiques de l'interaction entre défauts ponctuels et dislocations, mais en nombre relativement limité. Ceci s'explique par le fait qu'il est parfois difficile d'utiliser des potentiels empiriques pour ce genre d'étude. En effet, souvent, on s'intéresse à des impuretés, pour lesquelles il n'y a pas de fonction satisfaisante décrivant les liaisons entre le matériau et l'impureté. Ou bien la précision nécessaire n'est pas accessible avec ce genre de méthode. Les méthodes *ab initio* sont par contre bien adaptés à ces problèmes, mais la taille nécessaire à la cohabitation entre défauts ponctuels et dislocations pouvait constituer un obstacle gênant. Il est clair que ces études sont appelées à se développer dans un futur proche. Dans cette optique, cela permettra de mettre plus en relation les communautés scientifiques "Dislocations" et "Défauts ponctuels".

Pareillement, trop peu d'études atomistiques de l'interaction entre dislocations et microstructure ont été réalisées jusqu'à présent. Ceci s'explique en partie par la taille considérable requise

pour décrire à la fois une dislocation et un joint de grain, qui exclue quasiment l'utilisation de méthodes *ab initio*. Mais la raison principale se trouve surtout dans la très grande complexité du problème. En effet, le nombre de configurations possibles est très élevé, et de plus, la comparaison avec l'expérience est difficile. Toutefois, il s'agit d'un domaine d'étude certainement appelé à se développer.

Formation dans les nanostructures

Dans ce mémoire sont exposés des travaux sur la formation de dislocations à partir d'une marche de surface dans un semiconducteur. Cette thématique de recherche découle tout naturellement des développements considérables dans le domaine des nanostructures, et à ce titre, devient de plus en plus importante. En effet, comme je l'ai expliqué dans la première partie, dans les nanomatériaux, les dimensions réduites donnent un rôle particulier aux surfaces et interfaces, lesquelles deviennent des sites privilégiés pour la formation des défauts étendus. L'étude menée au laboratoire était restreinte à la formation de dislocations rectilignes. Il faudra bien sûr la généraliser, en autorisant la formation d'une demi-boucle de dislocation à partir d'un défaut de surface. Bien entendu, une telle étude nécessitera un système tellement large que seules des simulations atomistiques avec des potentiels empiriques seront possibles. Néanmoins, les résultats présentés ici montrent que l'on peut déjà obtenir des informations importantes à partir de ces calculs. La compréhension de la formation des dislocations à partir des interfaces est également importante, en particulier en ce qui concerne la relaxation des contraintes dans les films minces, et à ce titre est une autre direction de recherche à privilégier dans le futur.

Propriétés électroniques

La grande majorité des simulations atomistiques de dislocations porte sur les aspects de structure atomique, de champ de déformation, et paramètres énergétiques. La structure électronique des dislocations est quant à elle bien moins étudiée. Ceci s'explique de plusieurs façons, assez reliées les unes aux autres. Tout d'abord, on ne calcule la structure électronique que si on connaît la configuration atomique stable du système considéré. Or, il faut bien avouer que ce n'est que depuis peu de temps que l'on dispose d'informations fiables à ce propos, surtout en ce qui concerne les semiconducteurs. Ensuite, les méthodes de calcul de structure électronique sont relativement gourmandes en puissance de calcul. Il a donc fallu attendre de disposer de calculateurs suffisamment rapides. Enfin, traditionnellement la communauté scientifique spécialiste des calculs de structure électronique a peu de connections avec la communauté "dislocation". Ce type de simulation a pourtant un formidable potentiel d'investigations. Premièrement, cela permet une détermination indirecte des configurations stables, en comparant la structure électronique calculée avec des expériences de spectroscopie. Deuxièmement, l'origine de certaines caractéristiques mesurées, comme les pics de luminescence D₁-D₄ dans le silicium, serait plus facilement élucidée. Enfin, des calculs de structure électronique peuvent aider à prédire l'effet des dislocations sur les propriétés électroniques des matériaux, par la détermination des niveaux d'énergie résidant dans le gap. La note positive se trouve dans l'utilisation croissante des méthodes *ab initio* pour l'étude des dislocations. Ceci amène naturellement à espérer que le déficit constaté se comblera dans les années à venir.

The end...³

3. J'espère, lecteur pressé, que tu es désormais convaincu que j'ai bien fait de ne pas rappeler les résultats de

chaque partie. Cette conclusion faisant déjà cinq pages n'en aurait été que plus longue. En tout cas, je te remercie de m'avoir lu jusqu'au bout...

Bibliographie

- [ABINIT] the ABINIT software project. X. Gonze et al, Computational Materials Science 25, 478-492 (2002); <http://www.abinit.org/>.
- [Abraham et al. 1998] F. F. Abraham, J. Q. Broughton, N. Bernstein, et E. Kaxiras, Europhys. Lett. **44** (1998), 783.
- [Abraham et al. 2000] F. F. Abraham, N. Bernstein, J. Q. Broughton, et D. Hess, Mater. Res. Soc. Bull. **25** (2000), 27.
- [Alstrup et Marklund 1977] I. Alstrup et S. Marklund, Phys. Stat. Sol. B **80** (1977), 301.
- [Altmann et al. 1983] S. L. Altmann, A. Lapicciarella, et K. W. Lodge, Int. J. Quantum Chemistry **23** (1983), 1057.
- [Argon et Gally 2001] A. S. Argon et B. J. Gally, Scripta Materialia **45** (2001), 1287.
- [Arias et Joannopoulos 1994] T. A. Arias et J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. **73** (1994), 680.
- [Aslanides et Pontikis 1998] A. Aslanides et V. Pontikis, Phil. Mag. Lett. **78** (1998), 377.
- [Bacon et Martin 1981] D. J. Bacon et J. W. Martin, Phil. Mag. A **43** (1981), 883.
- [Balamane et al. 1992] H. Balamane, T. Halicioglu, et W. A. Tiller, Phys. Rev. B **46** (1992), 2250.
- [BASIC/JEEP] Nous avons utilisé les codes de calcul premiers principes et dynamique moléculaire BASIC96 et JEEP (G. Galli et F. Gygi).
- [Basinski et al. 1970] Z. S. Basinski, M. S. Duesbery, et R. Taylor, Phil. Mag. **21** (1970), 1201.
- [Bazant et al. 1997] M. Z. Bazant, E. Kaxiras, et J. F. Justo, Phys. Rev. B **56** (1997), 8542.
- [Bean 1992] J. C. Bean, Proc. IEEE **80** (1992), 571.
- [Beauchamp et Lépinoux 1996] P. Beauchamp et J. Lépinoux, Phil. Mag. A **74** (1996), 919.
- [Beauchamp et Lépinoux 1998] P. Beauchamp et J. Lépinoux, Phil. Mag. A **77** (1998), 541.
- [Beauchamp 2003] 2003, communication privée.
- [Beckman et al. 2002] S. P. Beckman, X. Xu, P. Specht, E. R. Weber, C. Kisielowski, et D. C. Chrzan, J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002), 12673.
- [Belzner et Granzer 1977] V. Belzner et F. Granzer, Phys. Stat. Sol. A **39** (1977), 183.
- [Benedek et al. 2002] R. Benedek, D. N. Seidman, et C. Woodward, J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002), 2877.
- [Bennetto et al. 1997] J. Bennetto, R. W. Nunes, et D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **79** (1997), 245.
- [Bigger et al. 1992] J. R. K. Bigger, D. A. McInnes, A. P. Sutton, M. C. Payne, I. Stich, R. D. King-Smith, D. M. Bird, et L. J. Clarke, Phys. Rev. Lett. **69** (1992), 2224.
- [Blase et al. 2000] X. Blase, L. Lin, A. Canning, S. G. Louie, et D. C. Chrzan, Phys. Rev. Lett. **84** (2000), 5780.
- [Blumenau et al. 2002a] A. T. Blumenau, C. J. Fall, R. Jones, M. I. Heggie, P. R. Briddon, T. Frauenheim, et S. Öberg, J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002), 12741.
- [Blumenau et al. 2002b] A. T. Blumenau, M. I. Heggie, C. J. Fall, R. Jones, et T. Frauenheim, Phys. Rev. B **65** (2002), 205205.
- [Blumenau et al. 2003a] A. T. Blumenau, C. J. Fall, R. Jones, S. Öberg, T. Frauenheim, et P. R. Briddon, Phys. Rev. B **68** (2003), 174108.
- [Blumenau et al. 2003b] A. T. Blumenau, R. Jones, et T. Frauenheim, J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003), S2951.

- [Blumenau et al. 2003c] A. T. Blumenau, R. Jones, T. Frauenheim, B. Willems, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, D. Fisher, et P. M. Martineau, *Phys. Rev. B* **68** (2003), 014115.
- [Bonnet et Verger-Gaugry 1992] R. Bonnet et J. L. Verger-Gaugry, *Phil. Mag. A* **66** (1992), 849.
- [Brochard et al. 2000a] S. Brochard, P. Beauchamp, et J. Grilhé, *Phil. Mag. A* **80** (2000), 503.
- [Brochard et al. 2000b] S. Brochard, P. Beauchamp, et J. Grilhé, *Phys. Rev. B* **61** (2000), 8707.
- [Brochard 1998] S. Brochard, Thèse, Université de Poitiers, 1998.
- [Bulatov et al. 1999] V. V. Bulatov, O. Richmond, et M. V. Glazov, *AM* **47** (1999), 3507.
- [Bulatov et al. 2001] V. V. Bulatov, J. F. Justo, W. Cai, S. Yip, A. S. Argon, T. Lenosky, de Koning M., et Diaz de la Rubia T., *Phil. Mag. A* **81** (2001), 1257.
- [Cai et al. 2001] W. Cai, V. V. Bulatov, J. Chang, J. Li, et S. Yip, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001), 5727.
- [Capano et Trew 1997] M. A. Capano et R. J. Trew, *Mater. Res. Soc. Bull.* **22** (1997), 19.
- [Carter et al. 1999] C. H. Carter, Jr, V. F. Tsvetkov, R. C. Glass, D. Henshall, M. Brady, St. G. Müller, O. Kordina, K. Irvine, J. A. Edmond, H.-S. Kong, R. Singh, S. T. Allen, et J. W. Palmour, *Mater. Sci. Eng.* **B61-62** (1999), 1.
- [Chadi 1979] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979), 43.
- [Chadi 1987] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987), 1691.
- [Chirita et al. 1997] V. Chirita, L. Hultman, et L. R. Wallenberg, *Thin Solid Films* **294** (1997), 47.
- [Cicero et al. 2002] G. Cicero, L. Pizzagalli, et A. Catellani, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002), 156101.
- [Colin et Grilhé 2002] J. Colin et J. Grilhé, *Phil. Mag. A* **82** (2002), 2609.
- [Cotterill et Doyama 1966] R. M. J. Cotterill et M. Doyama, *Phys. Rev.* **145** (1966), 465.
- [Daw et Baskes 1984] M. S. Daw et M. I. Baskes, *Phys. Rev. B* **29** (1984), 6443.
- [del Pennino et De Crescenzi] U. del Pennino et M. De Crescenzi, communication privée.
- [Demenet] Communication privée (2004).
- [DFT] Consulter par exemple les articles de revue, G. Galli et A. Pasquarello, dans *Computer Simulation in Chemical Physics*, édité par M.P.Allen et D.J.Tildesley, p. 261, Kluwer, Dordrecht (1993); et M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, et J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1993).
- [Dick et Overhauser 1958] B. G. Dick et A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* **112** (1958), 90.
- [Ding et Andersen 1986] K. Ding et H.C. Andersen, *Phys. Rev. B* **34** (1986), 6987.
- [Dong et al. 1998] L. Dong, J. Schnitker, R. W. Smith, et D. J. Srolovitz, *J. Appl. Phys.* **83** (1998), 217.
- [Doyama et Cotterill 1966] M. Doyama et R. M. J. Cotterill, *Phys. Rev.* **150** (1966), 448.
- [Doyama et Cotterill 1969] M. Doyama et R. M. J. Cotterill, *Journal of Research of the National Bureau of Standards A* **73a** (1969), 529.
- [Díaz de la Rubia et Bulatov 2001] T. Díaz de la Rubia et V. V. Bulatov, *MRS Bulletin* **26** (2001), 169.
- [Duesbery et al. 1991] M. S. Duesbery, B. Joos, et D. J. Michel, *Phys. Rev. B* **43** (1991), 5143.
- [Duesbery et Joós 1996] M. S. Duesbery et B. Joós, *Phil. Mag. Lett.* **74** (1996), 253.
- [Dunstan 1997] J. Dunstan, *J. Mater. Sci.: Materials in Electronic* **8** (1997), 337.
- [Ewels et al. 2001] C. P. Ewels, N. T. Wilson, M. I. Heggie, R. Jones, et P. R. Briddon, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001), 8965.
- [Fiorentini et Methfessel 1996] V. Fiorentini et M. Methfessel, *J. Phys.: Condens. Matter* **8** (1996), 6525.
- [Fitzgerald 1991] E. A. Fitzgerald, *Mater. Sci. Reports* **7** (1991), 87.
- [Foiles et al. 1986] S. M. Foiles, M. I. Baskes, et M. S. Daw, *Phys. Rev. B* **33** (1986), 7983.
- [Gally et Argon 2001] B. J. Gally et A. S. Argon, *Phil. Mag. A* **81** (2001), 699.
- [Gao et al. 1999] H. Gao, C. S. Ozkan, W. D. Nix, J. A. Zimmerman, et L. B. Freund, *Phil. Mag. A* **79** (1999), 349.
- [Gao et al. 2001] F. Gao, E. J. Bylaska, W. J. Weber, et L. René Corrales, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **180** (2001), 286.
- [Gehlen et al. 1968] P. C. Gehlen, A. R. Rosenfield, et G. T. Hahn, *J. Appl. Phys.* **39** (1968), 5246.
- [Gehlen 1972] P. C. Gehlen, dans *Interatomic potentials and simulation of lattice defects* (P. C. Gehlen, J. R. Beeler, Jr, et R. I. Jaffee, eds.), Plenum Press, 1972, p. 475.

-
- [George et Michot 1993] A. George et G. Michot, *Mater. Sci. Eng.* **A164** (1993), 118.
- [Godet et al. 2002] J. Godet, L. Pizzagalli, S. Brochard, et P. Beauchamp, *Scripta Materialia* **47** (2002), 481.
- [Godet et al. 2004] J. Godet, L. Pizzagalli, S. Brochard, et P. Beauchamp, *Comput. Mat. Sci.* **30** (2004), 16.
- [Gornostyrev et al. 2000] Yu N. Gornostyrev, M. I. Katsnelson, N. I. Medvedeva, O. N. Mryasov, A. J. Freeman, et A. V. Trefilov, *Phys. Rev. B* **62** (2000), 7802.
- [Goss et al. 2002] J. P. Goss, R. Jones, M. I. Heggie, C. P. Ewels, P. R. Briddon, et S. Oberg, *Phys. Rev. B* **65** (2002), 115207.
- [Grinfeld 1986] M. A. Grinfeld, *Dokl. Akad. Nauk.* **290** (1986), 1358.
- [Hamann 1989] D. Hamann, *Phys. Rev. B* **40** (1989), 2980.
- [Henkelman et al. 2000] G. Henkelman, G. Jóhannesson, et H. Jónsson, dans *Progress on Theoretical Chemistry and Physics* (S. D. Schwartz, éd.), Kluwer Academic Publisher, 2000, p. 269.
- [Henkelman et Jónsson 1999] G. Henkelman et H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **111** (1999), 7010.
- [Hirsch et al. 1989] P. B. Hirsch, S. G. Roberts, et S. Samuels, *Proc. R. Soc. London* **A421** (1989), 25.
- [Hirth et Lothe 1982] J. P. Hirth et J. Lothe, *Theory of dislocations*, Wiley, New York, 1982.
- [Homewood et Lourenço 2005] K. P. Homewood et M. A. Lourenço, *Materials Today* **8** (2005), 34.
- [Hornstra 1958] J. Hornstra, *J. Phys. Chem. Solids* **5** (1958), 129.
- [Ichimura et Narayan 1995] M. Ichimura et J. Narayan, *Mater. Sci. Eng. B* **31** (1995), 299.
- [Ismail-Beigi et Arias 2000] S. Ismail-Beigi et T. A. Arias, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000), 1499.
- [Jain et al. 1997] S. C. Jain, A. H. Harker, et R. A. Cowley, *Phil. Mag. A* **75** (1997), 1461.
- [Johnson 1966] R. A. Johnson, *Phys. Rev.* **145** (1966), 423.
- [Jones et al. 1993] R. Jones, A. Umerski, P. Sitch, M. I. Heggie, et S. Oberg, *Phys. Stat. Sol. A* **137** (1993), 389.
- [Jones et al. 1999] R. Jones, J. Elsner, M. Haugk, R. Gutierrez, T. Frauenheim, M. I. Heggie, S. Oberg, et P. R. Briddon, *Phys. Stat. Sol. A* **171** (1999), 167.
- [Jones 1979] R. Jones, *Journal de Physique C* **40** (1979), C6–33–8.
- [Joós et al. 1994] B. Joós, Q. Ren, et M. S. Duesbery, *Phys. Rev. B* **50** (1994), 5890.
- [Juan et al. 1996] Y.-M. Juan, Y. Sun, et E. Kaxiras, *Phil. Mag. Lett.* **73** (1996), 233.
- [Junqua et Grilhé 1997] N. Junqua et J. Grilhé, *Phil. Mag. Lett.* **75** (1997), 125.
- [Justo et al. 1998] J. F. Justo, M. Z. Bazant, E. Kaxiras, V. V. Bulatov, et S. Yip, *Phys. Rev. B* **58** (1998), 2539.
- [Justo et al. 2000a] J. F. Justo, M. de Koning, W. Cai, et V. V. Bulatov, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000), 2172.
- [Justo et al. 2000b] J.F. Justo, A. Fazzio, et A. Antonelli, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000), 10039.
- [Justo et al. 2001] J. F. Justo, A. Antonelli, et A. Fazzio, *Solid State Commun.* **118** (2001), 651.
- [Justo et al. 2002] J. F. Justo, R. W. Nunes, et L. V. C. Assali, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002), 12749.
- [Kaxiras et Jackson 1993] E. Kaxiras et K. Jackson, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993), 727.
- [Kitabatake 2000] M. Kitabatake, *Thin Solid Films* **369** (2000), 257.
- [Kohn et Sham 1965] W. Kohn et L. Sham, *Phys. Rev. A* **140** (1965), 1133.
- [Koizumi et al. 2000] H. Koizumi, Y. Kamimura, et T. Suzuki, *Phil. Mag. A* **80** (2000), 609.
- [Kubaschewski et Alcock 1979] O. Kubaschewski et C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon, Oxford, 1979.
- [Legrand 1985] B. Legrand, *Phil. Mag. A* **52** (1985), 83.
- [Lehto et Heggie 1999] N. Lehto et M. I. Heggie, dans *Properties of Crystalline Silicon* (R. Hull, éd.), EMIS Datareviews, no. 20, INSPEC, London, 1999, p. 357.
- [Lehto et Öberg 1998] N. Lehto et S. Öberg, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998), 5568.

- [Levinshtein et al. 2001] M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, et M. S. Shur (éds.), *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, and SiGe*, John Wiley and Sons, New York, 2001.
- [Lodge et al. 1984] K. W. Lodge, S. L. Altmann, A. Lapicciarella, et N. Tomassini, *Phil. Mag. B* **49** (1984), 41.
- [Long et al. 1999] C. Long, S. A. Ustin, et W. Ho, *J. Appl. Phys.* **86** (1999), 2509.
- [Madec et al. 2003] R. Madec, B. Devincere, L. Kubin, T. Hoc, et D. Rodney, *Science* **301** (2003), 1879.
- [Marklund 1978] S. Marklund, *Phys. Stat. Sol. B* **85** (1978), 673.
- [Marklund 1979] S. Marklund, *Phys. Stat. Sol. B* **92** (1979), 83.
- [Marklund 1980] S. Marklund, *Phys. Stat. Sol. B* **100** (1980), 77.
- [Miranda et al. 2003] C. R. Miranda, R. W. Nunes, et A. Antonelli, *Phys. Rev. B* **67** (2003), 235201.
- [Miyata et Fujiwara 2001] M. Miyata et T. Fujiwara, *Phys. Rev. B* **63** (2001), 045206.
- [Monkhorst et Pack 1976] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13** (1976), 5188.
- [Northrup 1991] J. E. Northrup, *Phys. Rev. B* **44** (1991), 1419.
- [Nunes et al. 1998] R. W. Nunes, J. Bennetto, et D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **58** (1998), 12563.
- [Nunes et Vanderbilt 2000] R. W. Nunes et D. Vanderbilt, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000), 10021.
- [Öberg et al. 1995] S. Öberg, P. K. Sitch, R. Jones, et M. I. Heggie, *Phys. Rev. B* **51** (1995), 13138.
- [Pang 1997] T. Pang, *An Introduction to Computational Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [Perdew et al. 1996] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996), 3865.
- [Plöchl et Kräuter 1999] A. Plöchl et G. Kräuter, *Mater. Sci. Eng. R* **25** (1999), 1.
- [Puls et Norgett 1976] M. P. Puls et M. J. Norgett, *J. Appl. Phys.* **47** (1976), 466.
- [Qian et al. 1988] G.-X. Qian, R. M. Martin, et D. J. Chadi, *Phys. Rev. B* **38** (1988), 7649.
- [Rabier et al. 2000] J. Rabier, P. Cordier, T. Tondellier, J. L. Demenet, et H. Garem, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000), 10059.
- [Rabier et al. 2001] J. Rabier, P. Cordier, J. L. Demenet, et H. Garem, *Mater. Sci. Eng. A* **A309-A310** (2001), 74.
- [Rabier et Puls 1989] J. Rabier et M. P. Puls, *Phil. Mag. A* **59** (1989), 533.
- [Ramstad et al. 1995] A. Ramstad, G. Brocks, et P. J. Kelly, *Phys. Rev. B* **51** (1995), 14504.
- [Rao et al. 1998] S. Rao, C. Hernandez, J. P. Simmons, T. A. Parthasarathy, et C. Woodward, *Phil. Mag. A* **77** (1998), 231.
- [Rasmussen et al. 2000] T. Rasmussen, T. Vegge, T. Leffers, O. B. Pedersen, et K. W. Jacobsen, *Phil. Mag. A* **80** (2000), 1273.
- [Ray et Cockayne 1971] I. L. F. Ray et D. J. H. Cockayne, *Proc. R. Soc. London* **A325** (1971), 543.
- [Ren et al. 1995] Q. Ren, B. Joós, et M. S. Duesbery, *Phys. Rev. B* **52** (1995), 13223.
- [Rice 1992] J. R. Rice, *J. Mech. Phys. Solids* **40** (1992), 239.
- [Roundy et Cohen 2001] D. Roundy et M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **64** (2001), 212103.
- [Scandian et al. 1999] C. Scandian, H. Azzouzi, N. Maloufi, G. Michot, et A. George, *Phys. Stat. Sol. A* **171** (1999), 67.
- [Schiffgens et Garrison 1972] J. O. Schiffgens et K. E. Garrison, *J. Appl. Phys.* **43** (1972), 3240.
- [Shenoy et Phillips 1997] V. B. Shenoy et R. Phillips, *Phil. Mag. A* **76** (1997), 367.
- [Sitch et al. 1995] P. K. Sitch, R. Jones, S. Öberg, et M. I. Heggie, *Phys. Rev. B* **52** (1995), 4951.
- [Stillinger et Weber 1985] F. H. Stillinger et T. A. Weber, *Phys. Rev. B* **31** (1985), 5262.
- [Stroh 1958] A. N. Stroh, *Phil. Mag.* **3** (1958), 625.
- [Stroh 1962] A. N. Stroh, *J. Math. Phys.* **41** (1962), 77.
- [Suzuki et al. 1998] T. Suzuki, T. Nishisako, T. Taru, et T. Yasutomi, *Phil. Mag. Lett.* **77** (1998), 173.
- [Suzuki et al. 1999a] T. Suzuki, T. Yasutomi, T. Tokuoka, et I. Yonenaga, *Phys. Stat. Sol. (a)* **171** (1999), 47.
- [Suzuki et al. 1999b] T. Suzuki, T. Yasutomi, T. Tokuoka, et I. Yonenaga, *Phil. Mag. A* **79** (1999), 2637.

-
- [Teichler 1967] H. Teichler, Phys. Stat. Sol. **23** (1967), 341.
- [Tersoff 1989] J. Tersoff, Phys. Rev. B **39** (1989), 5566.
- [Tochihara et al. 1994] H. Tochihara, T. Amakusa, et M. Iwatsuki, Phys. Rev. B **50** (1994), 12262.
- [Troullier et Martins 1991] N. Troullier et J. L. Martins, Phys. Rev. B **43** (1991), 1993.
- [Umeno et Kitamura 2002] Y. Umeno et T. Kitamura, Mater. Sci. Eng. B **B88** (2002), 79.
- [Valladares et al. 1998] A. Valladares, J. A. White, et A. P. Sutton, Phys. Rev. Lett. **81** (1998), 4903.
- [van Vliet et al. 2003] K. J. van Vliet, L. Ju, Z. Ting, S. Yip, et S. Suresh, Phys. Rev. B **67** (2003), 104105.
- [V.Celli 1961] V.Celli, J. Phys. Chem. Solids **19** (1961), 100.
- [Vitek et al. 1970] V. Vitek, R. C. Perrin, et D. K. Bowen, Phil. Mag. **21** (1970), 1049.
- [Vitek 1968] V. Vitek, Phil. Mag. **76** (1968), 773.
- [Vitek 1974] V. Vitek, Crystal Lattice Defects **5** (1974), 1.
- [Volterra 1907] V. Volterra, Ann. Ecole Norm. Super. **24** (1907), 400.
- [Voter et al. 2002] A. F. Voter, F. Montalenti, et T. C. Germann, Annu. Rev. Mater. Res. **32** (2002), 321.
- [Voter 1986] A. F. Voter, Phys. Rev. B **34** (1986), 6819.
- [Wahab et al. 1994] Q. Wahab, M. R. Sardela, Jr, L. Hultman, A. Henry, M. Willander, E. Janzén, et J.-E. Sundgren, Appl. Phys. Lett. **65** (1994), 725.
- [Waltenburg et Yates 1995] H. N. Waltenburg et J. T. Yates, Jr, Chem. Rev. **95** (1995), 1589.
- [Wolkow 1992] R. A. Wolkow, Phys. Rev. Lett. **68** (1992), 2636.
- [Woo et Puls 1976] C. H. Woo et M. P. Puls, J. Phys. C **9** (1976), L27.
- [Woo et Puls 1977] C. H. Woo et M. P. Puls, Phil. Mag. **35** (1977), 727.
- [Xu et al. 1997] G. Xu, A. S. Argon, et M. Ortiz, Phil. Mag. A **75** (1997), 341.
- [Xu et Moriarty 1996] W. Xu et J. A. Moriarty, Phys. Rev. B **54** (1996), 6941.
- [Zimmerman et al. 2001] J. A. Zimmerman, C. L. Kelchner, P. A. Klein, J. C. Hamilton, et S. M. Foiles, Phys. Rev. Lett. **87** (2001), 165507.