



HAL
open science

Simulations multi-échelles de la cinétique dans les matériaux pour l'énergie : le silicium solaire et les composés d'intercalation pour les batteries lithium-ions

Gilles Brenet

► **To cite this version:**

Gilles Brenet. Simulations multi-échelles de la cinétique dans les matériaux pour l'énergie : le silicium solaire et les composés d'intercalation pour les batteries lithium-ions. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAY028 . tel-01495150

HAL Id: tel-01495150

<https://theses.hal.science/tel-01495150v1>

Submitted on 24 Mar 2017

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE la Communauté UNIVERSITÉ
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Physique des matériaux**

Arrêté ministériel : 7 Août 2006

Présentée par

Gilles Brenet

Thèse dirigée par **Pascal Pochet**

préparée au sein **Laboratoire de simulation atomistique**
et de **L'école doctorale de physique de Grenoble**

Simulations multi-échelles de la ciné- tique dans les matériaux pour l'éner- gie : le Silicium solaire et les compo- sés d'intercalation pour les batteries Lithium-ions

Thèse soutenue publiquement le **10 mai 2016**,
devant le jury composé de :

M., Noël Jakse

Professeur de Grenoble INP, Président

Mme, Marie-Liesse Doublet

Directrice de recherche du CNRS délégation Languedoc Roussillon, Rapporteur

M., Guy Tréglià

Directeur de recherche du CNRS délégation Provence et Corse, Rapporteur

M., Frédéric Soisson

Ingénieur chercheur du CEA Saclay, Examineur

M., Pascal Pochet

Ingénieur chercheur du CEA Grenoble, Directeur de thèse

M., Damien Caliste

Ingénieur chercheur du CEA Grenoble, Co-Directeur de thèse



*De simples mots pour mon soutien sans faille,
qui fait notre bonheur, notre vie, nous.*

Table des matières

I	Méthodes et outils	19
1	La simulation multi-échelles	23
1.1	Le choix d'un trio : DFT, MC, modèle continu	23
1.1.1	L'objectif de la simulation	24
1.1.2	La simulation multi-échelles	24
1.1.3	Explorer, moyenner, extrapoler.	26
1.2	Comment simuler des atomes?	28
1.2.1	Les simulations <i>ab initio</i>	28
1.2.2	La fonctionnelle, entre approche empirique et <i>ab initio</i>	29
1.3	Voir plus grand.	30
1.3.1	Simulations Monte-Carlo.	31
1.3.2	Simulations Monte-Carlo Cinétique.	33
1.3.3	Les modèles continus	35
2	Comment paralléliser un Monte-Carlo ?	39
2.1	Le Monte-Carlo cinétique et ses limites	39
2.1.1	Complexité en fonction de la taille du système	40
2.1.2	Complexité en fonction du nombre de voisins	41
2.2	BKL en domaines	42
2.2.1	La parallélisation en domaines	43
2.2.2	Méthode synchrone	44
2.2.3	La gestion des conflits	45
2.3	Méthode d'échantillonnage	48
2.3.1	Le principe	49
2.3.2	Implémentation avec un BKL	50
2.3.3	Correction du temps échantillonné	51
3	Les solutions aux bassins énergétiques	53
3.1	Le problème des bassins énergétiques	54
3.1.1	Définition d'un bassin énergétique	54
3.1.2	Solutions existantes	55
3.1.3	Les limites dans notre cas	56
3.2	Le regroupement d'états	57
3.2.1	Loi d'Arrhenius	57
3.2.2	Calcul des temps moyens	60
3.2.3	Gestion des dégénérescences	62
3.3	Le mouvement obligatoire	62
3.3.1	BKL et balance détaillée	63

3.3.2	Implémentation	65
3.3.3	Conclusion	66
II	Défauts dans le silicium	67
4	Le centre VO	71
4.1	DFT et modèle énergétique	71
4.1.1	Structure de VO	71
4.1.2	Mouvements au sein de VO	73
4.2	Diffusion à basse température	75
4.2.1	La nécessité du mouvement obligatoire	75
4.2.2	La mise en évidence du halage	77
4.2.3	Comportement en température et loi d'Arrhenius	78
4.2.4	Convergence et regroupement des états	80
4.3	VO, VO ₂ , VO _n	84
4.3.1	Traitement analytique	85
4.3.2	Formation de VO ₂	87
5	Affinité, attraction et barrières	91
5.1	Le rayon de capture : CiOi et CiCs	91
5.1.1	Le cas du carbone interstitiel	92
5.1.2	Effet de la concentration	94
5.2	Les barrières lointaines : SnV et PbV	96
5.2.1	Cas de l'étain	96
5.2.2	Cas du plomb	101
5.2.3	Énergies de migration et rayon de capture	104
5.3	Généralisation	107
5.3.1	Diffusion de défauts	107
5.3.2	Association de défauts	108
5.3.3	Dissociation de défauts	109
6	Recuits longues durées	111
6.1	MAL, une aide à l'analyse de spectres	111
6.1.1	Cadre théorique	112
6.1.2	Analyse de silicium irradié : V, I, C	114
6.1.3	Analyse de silicium irradié : V, I, C, Ge	117
6.2	KMAL, un modèle prédictif	119
6.2.1	À partir des résultats de la MAL	120
6.2.2	Premier calcul et nouveau coefficient d'affinité	122
6.2.3	Techniques de résolution de la KMAL	125
6.3	Recuit isochrones et isothermes	127
6.3.1	Recuits isochrones à forte teneur en carbone	127
6.3.2	Recuits isochrones à faible teneur en carbone	130
6.3.3	Recuits isochrones	132
6.3.4	Conclusion et perspectives	135

III	Diffusion du lithium dans le graphite	137
7	Le graphite lithié : DFT et physique	141
7.1	Les GIC	142
7.1.1	Les intercalants	142
7.1.2	La structure	143
7.1.3	L'empilement	145
7.2	Les modèles théoriques	146
7.2.1	Les modèles macroscopiques	147
7.2.2	Le modèle de Daumas-Hérold	147
7.3	DFT	149
7.3.1	Le modèle standard	150
7.3.2	Le modèle Daumas-Hérold	152
7.3.3	La migration du lithium	155
8	Simulation de charge partielle	157
8.1	Modèle énergétique	157
8.1.1	Configurations et énergies	157
8.1.2	Réseau et voisinage	159
8.1.3	Les mouvements du lithium	162
8.2	Transition d'un stade III à un stade II	166
8.2.1	Conditions de simulation	166
8.2.2	La cinétique des modèles standard et en domaines	168
8.2.3	Analyse de la charge	169
9	Simulation d'un cycle complet	175
9.1	Concentration de défauts dans l'électrode	175
9.1.1	Une électrode plus large	175
9.1.2	Changement des conditions limites périodiques	178
9.1.3	Les limites de l'échantillonnage	181
9.2	Cycle complet	183
9.2.1	Les expériences	183
9.2.2	La variation du potentiel chimique	187
9.2.3	Simulation et résultat	189
9.3	Charge rapide	193
9.3.1	Les expériences	193
9.3.2	La simulation	196
9.3.3	Conclusion et perspectives	198

Table des figures

1.1	Différentes méthodes de simulation en fonction du temps caractéristique de la simulation, ainsi que de l'échelle des systèmes simulés.	25
1.2	Schéma de la modélisation multi-échelles. La première ligne présente les connaissances sur le matériau à chaque étape, la seconde les méthodes utilisées pour acquérir ces connaissances.	26
1.3	Schéma de principe de l'algorithme Monte-Carlo. La boucle est itérée <i>ad nauseam</i> . Les étapes marquées d'un dé correspondent à l'usage d'un nombre aléatoire.	31
1.4	Schéma de principe de l'algorithme BKL. La boucle est itérée <i>ad nauseam</i> . L'étape marquée d'un dé correspond à l'usage d'un nombre aléatoire.	34
2.1	Schéma d'un réseau 2D, avec les voisinages. L'atome du site A se déplace avec le site B (flèche rouge). Le site C voit un de ces mouvements possiblement impacté (flèche verte), car il aura un autre voisin qu'avant le mouvement AB.	42
2.2	Schéma d'un système 2D, avec le voisinage d'un domaine représenté en vert. La distance entre la frontière du voisinage et le domaine est la distance d'interaction du système. La zone rouge représente la surface d'un domaine où les événements n'ont pas d'effets sur les voisins.	45
2.3	Schéma d'un système 1D, avec deux types de particules : deux noires, avec des probabilités de mouvement de p , et une grise avec une probabilité de mouvement de p' . Deux algorithmes sont présentés : un BKL et un en domaines avec deux domaines. L'ensemble des mouvements possibles ainsi que les probabilités associées sont présentés. Le troisième schéma présente une boîte avec deux domaines, trois particules noires et une lacune. La priorité alterne entre les deux domaines, créant une boucle infinie.	47
3.1	Schéma d'un bassin énergétique. Plusieurs mouvements sont possibles à l'intérieur du bassin, représenté en gris, tous à faible coût par rapport au coût de sortie du bassin, en vert.	54
3.2	<i>Haut</i> Tracé de $\ln(D)$ en fonction de $1/T$, pour l'atome B. On observe deux régimes : un à basse température et l'autre à haute température. <i>Bas</i> Tracé de l'énergie effective de migration \tilde{E}_b en fonction de $1/T$, pour différents nombres d'atomes N considérés.	58

3.3	Trois atomes différents échangent leur position de façon réversible. La création des états fictifs, en bas et en haut, permet de réaliser cet événement en deux mouvements, chacun n'impliquant qu'un seul site.	63
4.1	<i>Haut</i> : Schéma de la position de l'oxygène dans du silicium. L'oxygène peut se fixer sur n'importe quelle liaison sans préférence de direction. <i>Bas</i> : Schéma d'un centre A. Les liaisons pendantes du silicium forment des liens de Jahn-Teller où l'oxygène se fixe.	72
4.2	Schéma des différents niveaux d'énergie d'un centre A. Les barrières en pointillés correspondent à un mouvement de l'oxygène, celles en traits plein à un mouvement de la lacune. Le nouveau mouvement identifié est en rouge.	73
4.3	<i>Haut</i> : Schéma de la diffusion par mécanisme en anneau. L'ensemble des mouvements menant à une diffusion du centre VO est présenté en trois étapes : l'oxygène change de lien de Jahn-Teller, puis la lacune se dissocie et migre sur un anneau de silicium pour revenir de l'autre coté de l'oxygène. <i>Bas</i> : Schéma de la diffusion par mécanisme de halage. La lacune migre en position $V_{1NN}O$, puis l'oxygène rejoint la lacune pour reformer VO	74
4.4	Schéma de la numérotation du voisinage retenue pour le réseau de silicium. La représentation des liens indique la position verticale des atomes, en fonction de la convention de Cram : le coté élargi du lien indique l'atome en avant du plan.	76
4.5	Schéma du mouvement de la lacune pour former un centre A. À gauche, l'état initial montre la lacune, le silicium qui va devenir le centre A et celui (entouré en pointillé) qui porte l'information de la présence de l'oxygène. Le chemin du bas montre le découpage en deux mouvements. L'indice (4tr) montre que l'espèce est transitoire, et donne la direction vers laquelle elle doit migrer.	77
4.6	Cette figure montre l'évolution de la diffusion de la lacune et de l'énergie du système en fonction du temps.	77
4.7	Le logarithme de la diffusion est tracé en fonction de l'inverse de la température. Ce tracé permet de retrouver facilement la loi d'Arrhenius, caractérisé par un comportement linéaire en fonction de l'inverse de la température.	79
4.8	<i>a)</i> Schéma de l'ensemble des mouvements de l'oxygène reliant l'état $VO_{x,a}$ à $VO_{y,a}$, $VO_{y,b}$, $VO_{z,a}$ et $VO_{z,b}$ en trait plein, aux états $VO_{1NN}O$ en pointillés. <i>b)</i> Schéma de l'ensemble des mouvements de la lacune reliant l'état $VO_{x,a}$ aux états $VO_{1NN}O$. <i>c)</i> Schéma de l'ensemble des mouvements de l'oxygène reliant l'état VO_{groupe} aux états $VO_{1NN}O$. <i>d)</i> Schéma de l'ensemble des mouvements de la lacune reliant l'état VO_{groupe} aux états $VO_{1NN}O$	81
4.9	Cette figure montre l'évolution de la diffusion de l'oxygène en fonction de l'inverse de la température. Elle permet de retrouver l'énergie effective de migration. La divergence des courbes à basse température montre la sensibilité des moyennes à l'état initial, ce qui montre que les moyennes ne sont pas fiables. Quatre conditions initiales sont utilisées : les modèles complets et VO groupé, ainsi que la lacune et l'oxygène séparés ou formant le complexe VO	83

4.10	Cette figure se concentre sur le modèle regroupé, mais présente en plus de la diffusion de l'oxygène celle de la lacune. La diffusion de la lacune diverge en dessous de 800 K en fonction des conditions initiales. . . .	84
4.11	Schéma des différents mouvements possible de la lacune et de l'oxygène au sein du silicium, et leur énergie associée. a) Destruction-crédation de VO par migration lacunaire. b) Rotation de l'oxygène au sein de VO. c) Destruction-crédation de VO par migration de l'oxygène. d) Migration lacunaire entre $V_{1NN}O$ et $V_{2NN}O$. e) Migration de l'oxygène entre $V_{1NN}O$ et $V_{2NN}O$	86
4.12	Tracé de l'énergie de migration effective obtenue analytiquement et par expérience numérique. Les températures inférieures à 650 K ne correspondent pas au modèle théorique, mais concernent les simulations dont la moyenne n'est pas fiable.	87
4.13	Tracé de la transition entre VO et VO ₂ lors de recuits isochrones. . .	89
5.1	Configuration de deux défauts au sein du silicium. <i>Gauche</i> : oxygène interstitiel, lié à 2 atomes de silicium et possédant 6 premiers voisins. <i>Droite</i> : carbone substitutionnel, remplace un silicium et possède 4 premiers voisins.	93
5.2	Tracé des proportions de C_iO_i et C_iC_s formés après diffusion de C_i , en fonction de la concentration en oxygène, dans le cas a) d'un oxygène sans attraction au premier voisin et b) avec cette attraction.	95
5.3	Tracé des coefficients d'absorption pour divers défauts au sein du silicium, lors de recuits isochrones. Données extraites de C. A. Londos <i>et al.</i> J. Appl. Phys. 114 , 113504 (2013)[59].	97
5.4	Tracé des calculs analytiques sur le comportement de SnV . L'échelle de gauche représente les probabilités de transfert des états 3 vers 4 et 4 vers ∞ , ainsi que l'énergie équivalente nécessaire pour sortir du puits en fonction de la température. Celle de droite montre le temps moyen requis pour qu'un complexe SnV se dissocie lors de recuits en fonction de la température.	100
5.5	Concentration de SnV , VO et VO ₂ en fonction de la température lors de recuits successifs.	101
5.6	Tracé des calculs analytiques sur le comportement de PbV . L'échelle de gauche représente les probabilités de transfert des états 3 vers 4 et 4 vers ∞ , ainsi que l'énergie équivalente nécessaire pour sortir du puits en fonction de la température. Celle de droite montre le temps moyen requis pour qu'un complexe PbV se dissocie lors de recuits en fonction de la température.	102
5.7	a) Concentrations simulées de PbV , VO et VO ₂ en fonction de la température lors de recuits successifs. b) Concentrations simulées de SnV , PbV , VO et VO ₂ en fonction de la température lors de recuits successifs. c) Concentrations expérimentales de VO et VO ₂ en fonction de la température lors de recuits successifs pour divers défauts[59]. . .	103
5.8	Probabilité qu'une lacune forme un complexe SnV ou PbV dans différents cas.	104
5.9	Schémas montrant l'impact de la hausse à 0,55 eV de la barrière de migration de la lacune de l'état Sn_{4NN} à Sn_{3NN}	105
5.10	Schéma présentant l'importance de divers paramètres pour l'association (en rouge) ou la dissociation (en bleu) des complexes.	110

6.1	Chemins réactionnels durant des recuits isochrones de silicium irradié, en présence de carbone.	116
6.2	Chemins réactionnels durant des recuits isochrones de silicium irradié, en présence de carbone et de germanium.	119
6.3	Concentrations de divers complexes, obtenues par simulation à gauche et expérimentalement à droite, lors de recuits isochrones de 50 ° C à 500 ° C.	123
6.4	Concentrations de divers complexes, obtenues par simulation à gauche et expérimentalement à droite, lors de recuits isochrones de 50 ° C à 500 ° C.	129
6.5	Concentrations de divers complexes, obtenues par simulation à gauche et expérimentalement à droite, lors de recuits isochrones de 50 ° C à 500 ° C.	131
6.6	Concentrations de divers complexes, obtenues lors de recuits isothermes de silicium irradié, en présence d'oxygène. Données extraites de Que- mener <i>et al.</i> [83].	133
6.7	Concentrations de divers complexes, obtenues par simulation pour les lignes et expériences pour les symboles[83] lors de recuits isothermes. Dans ce cas la simulation prend en compte un temps de refroidissement à chaque mesure.	134
7.1	Les deux positions possibles d'empilement des couches de graphène dans le graphite. À gauche un empilement AA, à gauche un empilement AB. Les lettres grecques α , β et γ montrent les différents sites d'intercalation.	143
7.2	Les différents stades d'un GIC durant son intercalation. L'intercalant est représenté en bleu, les plans de graphite en noir.	144
7.3	Les différents problèmes d'un GIC durant son intercalation. L'intercalant est représenté en bleu, les plans de graphite en noir. Les flèches bleues indiquent la direction de rentrée du lithium.	146
7.4	Le modèle de Daumas-Hérol, ou modèle en domaines, suggère l'existence d'îles d'intercalants au milieu des galeries. Les îles se déplacent lors de l'intercalation pour passer d'un stade à l'autre.	148
7.5	Transition d'un stade III à un stade II d'un modèle d'îles. Les îles sont stabilisé par la présence d'autres îles en contact. L'entrée des îles se fait par le coté gauche. Figure extraite de Kirczenow, Phys. Rev. Lett. 55 25 (1985)[47].	149
7.6	Énergie de liaison entre deux atomes de lithium en fonction de leur position relative. Figure extraite de Filhol <i>et al.</i> J. Phys. Chem. C, 112 , 3982-3988 (2008)[34].	151

7.7	Différentes structures, relaxées, de LiC_x . Les sphères bleues représentent les atomes de lithium et les noires les atomes de carbone. a) Vue du dessus du réseau $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ du graphite lithié. La zone rose représente une île avec une bordure en zigzag, la zone bleue une île avec une frontière droite, orientée sur la direction chaise (<i>armchair</i>). b) Stade III, modèle standard. c) Stade II, modèle standard. d) Stade III, en domaine de largeur 2 Li avec frontières droites. e) Stade III, en domaine de largeur 2 Li avec frontières en zigzag. f) Stade III, en domaine de largeur 2 Li avec frontières droites. Seulement deux galeries sur 3 sont occupées. g) Stade II, en domaine de largeur 2 Li avec frontières en zigzag. h) Stade II, en domaine de largeur 2 Li avec frontières droites.	153
7.8	<i>Gauche</i> : Mouvement d'un lithium au travers de la feuille de graphène, par un hexagone. <i>Droite</i> : Mouvement d'un lithium au sein d'une galerie, entre deux hexagones voisins.	155
8.1	Vue d'une galerie de lithium au sein du graphite. Différentes distances de voisinage sont représentées en fonction de la couleur.	161
8.2	Vue d'une galerie de lithium au sein du graphite. Différents mouvements sont présentés. En rouge, le lithium effectue un mouvement sans lithium à proximité. En bleu le lithium diffuse entre deux lithiums, c'est une situation d'excès de lithium.	163
8.3	Intercalation de lithium dans du graphite. Les atomes bleus sont du lithium, les noirs de carbone et les blancs représentent les sites d'intercalations vides. Le lithium forme des domaines qui se superposent une galerie sur trois.	164
8.4	Vue d'une galerie de lithium au sein du graphite. Le réseau du carbone est présenté en noir. Le réseau simplifié qui ne contient plus qu'un site sur 3 est représenté en vert. En rouge, les mouvements possibles, qui ne créent pas d'interstitiels. En bleu, le mouvement supprimé qui pouvait mener à la création d'interstitiels de lithium.	165
8.5	Le système de gauche présente un stade III standard qui sert de point de départ à la simulation pour une transition vers un stage II. Celle de droite montre le même schéma mais pour un stage III en domaines.	167
8.6	Transition d'un stade III à un stade II pour deux modèles : le modèle standard et le modèle en domaines, ou de Daumas-Hérol. Les sphères bleues représentent les atomes de lithium, les blanches les sites vacants. Les flèches bleues montrent le côté d'entrée des atomes de lithium.	169
8.7	Vue de la galerie supérieure lors de la charge. Les pas correspondent à l'itération du KMC.	170
8.8	Concentration atomique du lithium dans l'électrode lors de la simulation (aux pas 15×10^6 , 30×10^6 , 45×10^6 , 60×10^6 , 80×10^6). Le lithium rentre par $x=0$. La droite orange représente la concentration en lithium d'un stade III, celle en vert d'un stade II. Les pointillés représentent les changements de domaine. En dessous se trouve la configuration finale du système, permettant de voir les limites entre les domaines.	171
8.9	Transition d'un stade III à un stade II pour le modèle en domaines. Les mouvements des îles sont présentés par des flèches bleues. L'étape a) présente l'état initial, l'étape e) l'état final.	172

9.1	La boîte de simulation avec la largeur doublée sur \vec{y} . Le lithium, en stade III, est réparti sur plusieurs îles, créant des domaines aussi bien dans la direction \vec{x} , comme précédemment, que selon \vec{y} . Le bord de l'électrode est situé à gauche.	176
9.2	État final de la simulation. Deux domaines sont visibles, avec une répartition en stade II des lithiums. Le système contient 1045 lithiums.	177
9.3	Résultat du second échantillonnage. Le système ne présente plus de domaine de stade III, et contient 958 lithiums.	178
9.4	État final de la simulation d'une transition de stade III à stade II d'un électrode de lithium. Le système ne présente plus de domaine de stade III, et contient 899 lithiums. Trois domaines sont visibles.	179
9.5	État final de la simulation d'une transition de stade III à stade II d'une électrode de lithium, sans condition limite périodique sur \vec{y} . Le système ne présente plus de domaine de stade III, deux domaines de stade II, et contient 1085 lithiums.	180
9.6	État de l'avant-dernier échantillonnage, sans condition limite périodique sur \vec{y} . Le point de vue est différent, le bords de l'électrode étant au fond à gauche et le cœur au premier plan. Le système présente des domaines de stade III et de stade II, et contient 1055 lithiums.	181
9.7	État final après 7 échantillonnages à 350 K. À gauche se situe le bord d'entrée des lithiums. L'état final présente un premier domaine en stade I au bord de l'électrode, un stade III sur le reste du système.	182
9.8	Tension en circuit ouvert lors de a) la décharge du graphite lithié et b) la charge du graphite. Les changements de tension sont dus aux changements de phase, d'un stade à un autre. Graphique publié par Ohzuku T. <i>et al.</i> [99].	184
9.9	Tension d'une cellule de graphite/aluminium lors d'un cycle de charge/décharge. L'encart montre l'évolution de la tension lors de plusieurs cycles de charge/décharge. Graphique publié par Lin M. <i>et al.</i> [68].	185
9.10	Tension d'une électrode de RuO_2 lors d'une intercalation de lithium à courant constant. Les changements de tension sont dus aux changements de phase dans la structure du ruthénium. Graphique publié par Hu Y. <i>et al.</i> [107].	185
9.11	Courbe de la tension en circuit ouvert en fonction de la concentration en lithium lors d'une insertion de lithium dans une électrode en graphite. Graphique publié par Filhol J. <i>et al.</i> [34].	187
9.12	Algorithme permettant de réaliser une simulation à potentiel chimique (μ) variable. La cadre grisé correspond à la boucle d'un échantillonnage classique. Si lors d'un échantillonnage la simulation ne progresse pas, le potentiel chimique est augmenté de 0,10 eV.	188
9.13	Potentiel chimique du lithium en fonction du nombre de lithiums au sein du graphite, lors d'une charge complète.	190
9.14	Potentiel en fonction de la concentration x en lithium, au sein de Li_xC_6 , lors d'une charge complète.	191
9.15	Vue de trois galeries de graphite lithié. Ces galeries correspondent à un potentiel chimique du lithium de 0,80 eV, pour une concentration de 20%. Le lithium se répartit au sein de trois domaines, de stade II. Au sein des îles, le lithium n'occupe que 50% des sites d'intercalation.	191
9.16	Concentration en lithium au sein de l'électrode, en fonction de la profondeur, pour différentes concentrations totales.	192

9.17	Performance lors de cycles d'intercalation de lithium dans du graphite naturel (courbes d, e et f) et d'échantillons traités avec de l'aluminium (courbes a, b et c). Les cercles, triangles et rectangles sont respectivement des taux de charge de $0,2 C$, $0,5 C$ et $1 C$. Données extraites de Kim <i>et al.</i> [96].	194
9.18	Courbe de décharge tension/[Li] pour plusieurs courants, pour des électrodes de graphite lithié. L'encart est un grossissement des courbes. Données extraites de H. He <i>et al.</i> , <i>Electrochimica Acta</i> , 92 , 2013[41].	195
9.19	Capacité de charge et de décharge d'aluminium intercalé dans du graphite, pour plusieurs courants et cycles. L'efficacité coulombique est également représentée. Données publiées par M. C. Lin <i>et al.</i> (2015)[68].	195
9.20	État final après 7 échantillonnages à $350 K$. À gauche se situe le bord d'entrée des lithiums. L'état final présente un premier domaine en stade I au bord de l'électrode, un stade III sur le reste du système.	197
9.21	Coupe de l'état final après 12 échantillonnages à $350 K$. À gauche se situe le bord d'entrée des lithiums. L'état final présente un premier domaine en stade II au bord de l'électrode, un stade III sur le reste du système.	197

Introduction

Les défauts ont bien mauvaise réputation. Ils dégradent tout ce qui, sans eux, serait parfait. C'est du moins ce que ce mot veut dire. Un défaut est l'absence, manque ou insuffisance de ce qui serait nécessaire, l'imperfection matérielle, physique, morale de quelque chose, quelqu'un. Pourtant ce sont les défauts qui offrent à de nombreux matériaux certaines de leurs propriétés, soit bénéfiques soit négatives. Par exemple, le fer, trop fragile, gagne à se voir incorporer du carbone pour devenir de l'acier bien plus résistant.

De façon plus moderne, les semi-conducteurs voient leurs propriétés dictées par les défauts, appelés dopants lorsqu'ils sont volontairement inclus. D'autres matériaux n'ont d'intérêt que pour leur défauts. C'est parce que l'on peut inclure du lithium dans du graphite que les batteries Li-ion existent.

Ces deux matériaux ont un autre point commun, lié aux défauts qu'ils contiennent. Ils évoluent. Le silicium vieilli et les défauts changent lors de son utilisation, ce qui peut dégrader les performances. En effet, les défauts que l'on a volontairement ajoutés disparaissent au profit d'autres qui seront au mieux inutiles, dans le pire des cas nocifs.

Dans le cas d'une batterie, c'est parce que le système peut évoluer que l'on peut en tirer du courant. Si une batterie ne se décharge jamais, cela veut dire qu'aucun courant ne peut en être tiré, elle est alors inutile.

La cinétique des défauts est au centre de cet ouvrage. Différentes méthodes vont être utilisées, différents matériaux et défauts analysés. Toute cette étude porte sur l'évolution de ces matériaux, afin de pouvoir contrôler leur comportement de leur création à leur fin d'utilisation.

Dans de nombreux problèmes la cinétique est ignorée et le système est traité de façon statique. Les lois de la thermodynamique permettent de trouver les points les plus stables qui sont souvent plus simples à calculer car réguliers, avec peu d'hétérogénéité.

Le but de cette thèse est de mettre en avant divers problèmes qui sont résolus uniquement en prenant en compte la cinétique des matériaux, et plus particulièrement des défauts. La cinétique va avoir un effet majeur et parfois contraire à ce que prédit la thermodynamique.

La cinétique des matériaux est étudiée d'un point de vue expérimental dans de nombreux domaines. Nous allons ici aborder ce problème d'un point de vue théorique. Les progrès actuels en matière de calcul numérique ont permis l'essor des méthodes de simulation.

Les techniques de calcul *ab initio* permettent d'avoir accès à la structure de la matière au niveau atomique. L'accès aux données étant également facilité, avec l'existence de projet de base de données scientifiques[85, 1], l'accès à la structure microscopique de la matière devient possible.

L'amélioration des techniques de calcul profite aussi aux échelles intermédiaires, entre l'atome et le macroscopique, avec le développement de méthodes parallélisées. Il devient donc possible de réaliser des simulations couvrant l'ensemble des échelles, aussi bien spatiales que temporelles.

Nous avons choisi d'appliquer ces nouvelles méthodes à l'un des secteurs cruciaux pour le développement scientifique, mais aussi économique : la production et le stockage de l'énergie, dans le respect de l'écosystème au sein duquel nous vivons. Les besoins en énergie sont croissants (60% de hausse de 2000 à 2015[2]), et il devient primordial de pouvoir créer une énergie propre. Ce défi va de pair

avec une demande de mobilité croissante, pour des usages très divers : des objets connectés aux voitures électriques.

Deux types de matériaux vont être étudiés. Le premier est un composant essentiel des panneaux solaires : le silicium. Les défauts dans le silicium sont variés et composés de plusieurs défauts atomiques qui interagissent. Ces défauts sont cependant en faible concentration car le silicium est purifié. Cette partie de l'étude va donc porter sur des méthodes capable d'analyser de multiples interactions entre divers complexes, sur des plages de température et de temps longues. Simuler le vieillissement d'un panneau solaire requiert de pouvoir simuler une période de 30 ans par exemple.

Le second est lui à la base des batteries modernes : les batteries Li-ions. Il s'agit du graphite lithié, un matériau très différent du silicium photovoltaïque. Il n'est constitué que de deux espèces dont les interactions sont peu nombreuses. La plage de température est bien plus limitée lors de l'utilisation, et une charge de batterie dure de quelques minutes à quelques heures. C'est donc le mouvement collectif de plusieurs atomes que nous allons étudier.

Bien que très différents, la même stratégie va être utilisée afin de pouvoir analyser ces matériaux. En nous basant sur des calculs *ab initio* à l'échelle électronique, nous allons construire des modèles atomiques. Analyser le comportement des défauts à l'échelle atomique va nous permettre de développer des modèles à plus grande échelle.

La multiplicité des ressources et des méthodes est ainsi primordiale à ce travail. C'est en partant de données simulées que nous parvenons à reconstruire la cinétique d'un matériau à une échelle macroscopique, nous permettant de comparer directement nos résultats avec l'expérience, et ainsi valider l'ensemble de notre analyse.

La méthode développée ici s'inscrit donc dans le cadre encore en développement de la modélisation multi-échelles, un secteur en développement grâce aux améliorations de l'informatique, tant du point de vue logiciel que matériel.

Cette thèse est constituée des trois parties principales. La première traite les méthodes utilisées ainsi que les développements réalisés sur ces méthodes. La seconde traite les défauts ponctuels dans le silicium. La troisième partie traite le processus d'intercalation du lithium dans le graphite.

Première partie

Méthodes et outils

L'objectif de toute science est de modéliser des comportements observables, afin de pouvoir prédire et reproduire ces comportements. Afin de réaliser cet objectif, il faut utiliser une méthode rigoureuse, qui permette à l'ensemble de la communauté scientifique de reproduire ces résultats. C'est pourquoi nous présentons ici les outils que nous avons utilisés et développés afin de réaliser cette thèse.

Lors de l'étude scientifique, deux approches sont possibles : l'approche descendante, qui d'une vue globale du problème cherche à identifier l'ensemble des mécanismes et processus internes, ou l'approche ascendante, qui à partir d'un ensemble de réactions et phénomènes tend à prédire un comportement global.

Nous avons choisi de nous fixer dans l'approche ascendante. Les théories actuelles, associées aux moyens informatiques, permettent de simuler le comportement de quelques atomes. C'est en partant de cette brique de base que nous allons essayer d'expliquer le comportement de la matière d'un point de vue global. Cependant, pour pouvoir passer de quelques atomes à un comportement macroscopique, il va falloir plusieurs outils de simulations différents.

Il faut donc construire un cadre au sein duquel utiliser ces outils de façon optimale. Notre objectif est de pouvoir construire une méthode scientifique qui permette d'étudier n'importe quel matériau, et qui puisse reproduire ses comportements en s'affranchissant des contraintes des expériences. Ainsi, nous ne nous baserons pas sur les expériences pour déduire les mécanismes internes à la matière. Les expériences seront dans cette thèse un moyen de vérifier la qualité des modèles que nous proposons et des simulations réalisées.

Afin que cette méthode soit utilisable par tous, nous allons dans un premier temps expliquer dans quel cadre théorique nous nous plaçons, et pourquoi nous avons choisi le triptyque de la théorie de la fonctionnelle de la densité, des simulations Monte-Carlo et des modèles continus. Nous allons détailler les principes de base de ces différents outils, afin de comprendre les limites qu'ils imposent.

Une fois que les principes des outils seront connus, nous allons présenter les différents développements des outils qui ont été nécessaires. Ces développements portent principalement sur la méthode de Monte-Carlo, qui est au centre de ce travail.

Le second chapitre sera consacré aux possibilités de parallélisation d'un certain type d'algorithme Monte-Carlo. La parallélisation des algorithmes est devenu une étape cruciale de la simulation. En effet, les moyens de simulations tels que les fermes de calculs et les super-calculateurs sont de plus en plus fréquents. De même, un simple ordinateur de bureau peut aisément contenir 8 cœurs de calcul, il est donc nécessaire de pouvoir paralléliser les simulations.

Le troisième chapitre sera quant à lui consacré à certaines modifications de l'algorithme Monte-Carlo en lui-même. Ces modifications ont pour but de pouvoir gérer certaines difficultés générées par les systèmes que nous étudions, comme les bassins énergétiques. Deux solutions sont détaillées : le regroupement des états et le mouvement obligatoire.

Enfin, l'ensemble des méthodes que nous décrivons ici va être utilisé dans la suite de la thèse, comme outil pour simuler le vieillissement du silicium et l'intercalation du lithium dans le graphite.

Chapitre 1

La simulation multi-échelles

Les principales révolutions technologiques sont liées à une amélioration des matériaux. Les différents âges sont basés sur la maîtrise de nouveaux matériaux, et l'informatique évolue avec les progrès des transistors, réalisés grâce à un meilleur contrôle des matériaux.

Afin d'améliorer les matériaux, deux solutions sont possibles. La première consiste à essayer différentes combinaisons, et d'espérer trouver la bonne. Laborieuse et consommatrice de temps, cette méthode a été progressivement remplacé par la seconde. Afin d'améliorer un matériau, il faut comprendre comment la matière se comporte, quels sont les effets de l'architecture, il faut modéliser et comprendre le comportement de la matière. Il est ensuite possible de prédire les caractéristiques des matériaux, avec un coût réduit.

Cette thèse s'articule autour de ce raisonnement : comprendre la matière afin de pouvoir réaliser de l'ingénierie des matériaux. Pour cela, nous utilisons la simulation multi-échelles afin de partir de la structure atomique et électronique de la matière, pour arriver à simuler son comportement macroscopique. Nous allons présenter dans un premier temps la simulation multi-échelles, avec les différentes étapes de simulation :

- la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functionnal Theory*, DFT) ;
- les méthodes Monte-Carlo (MC).

Nous allons ensuite développer les différentes techniques, en commençant par la DFT et ensuite les méthodes MC.

1.1 Le choix d'un trio : DFT, MC, modèle continu.

Ce travail s'axe sur l'utilisation de trois moyens de simulations différents afin de pouvoir prédire le comportement de la matière. C'est en réutilisant les résultats obtenus à une échelle de simulation microscopique que nous sommes parvenus à obtenir les caractéristiques de matériaux macroscopiques. Cette méthodologie permet à terme de pouvoir tester les performances de divers matériaux par la simulation, pour pouvoir réaliser de l'ingénierie des matériaux.

Dans cette section nous allons présenter le cahier des charge de nos simulations, puis le choix des méthodes de simulations. Nous finirons par décrire

comment ces moyens s'articulent afin de former une méthode cohérente et efficace pour prédire le comportement de matériaux.

1.1.1 L'objectif de la simulation

Notre objectif est d'obtenir les propriétés des matériaux, soit en terme de constitution (défauts dans le silicium) soit en terme de comportement (intercalation dans le graphite). Ces propriétés ont été mesurées lors de diverses expériences, qui ont pu mesurer les propriétés des matériaux dans des conditions expérimentales précises. Pouvoir simuler ces expériences et reproduire leurs résultats permet ensuite de faire varier les conditions initiales, et de pouvoir tester de nombreux matériaux à moindre coût.

L'expérience va nous permettre de tester la validité de nos simulations, mais n'en sera pas la base. Nous allons bâtir cette méthode uniquement sur les simulations, il faut donc pouvoir décrire les lois constitutives de la matière, puis en extraire un comportement de plus en plus macroscopique au fur et à mesure des simulations. Le choix des méthodes de simulation va donc être crucial.

Avec l'essor constant des techniques de simulation, il devient possible de simuler le comportement de la matière à des échelles atomiques, d'obtenir la structure électronique de la matière. Il est malheureusement toujours impossible d'obtenir directement les propriétés macroscopique des matériaux en partant des simulations microscopiques.

Il faut définir les différentes méthodes que nous allons utiliser, en fonction de leurs avantages et inconvénients. Plus la simulation est détaillée, et donc basée sur les lois fondamentales, plus elle est coûteuse en terme de ressource. Afin de limiter les coûts, il faut identifier clairement chaque méthode de simulation utilisée, ainsi que les informations que chacune requiert.

Les premières étapes de notre méthodes vont requérir des moyens de calculs coûteux en ressources, mais le coût de la dernière étape de notre méthode doit être faible. Un coût réduit permettra de tester de nombreuses conditions initiales sans requérir des infrastructures de calcul coûteuses telles que les supercalculateurs. Dans l'idéal, la dernière étape doit être réalisable sans nécessiter la conception d'un logiciel dédié, afin de réduire les coûts et de permettre une base d'utilisateurs plus large.

Enfin, les résultats de la méthode seront validés en les comparant avec des résultats expérimentaux. Le cahier des charges étant fixé, nous allons discuter des différentes simulations que nous pouvons utiliser afin de construire cette méthode.

1.1.2 La simulation multi-échelles

Une fois notre cahier des charges fixé, il convient de faire un rapide aperçu des différentes méthodes de simulations existantes afin de pouvoir choisir de façon pertinentes les méthodes que nous allons utiliser. Nous avons vu que nous allons avoir besoin de plusieurs méthodes complémentaires. Cet empilement de méthodes est appelé simulation multi-échelles[44, 56].

Il existe de nombreuses méthodes de simulations, chacune avec son échelle spatiale et temporelle. Certaines sont présentées figure 1.1 en fonction des dimensions spatio-temporelles caractéristiques. L'échelle présentée est cohérente avec les simulations physiques actuelles. L'idée de la simulation multi-échelles

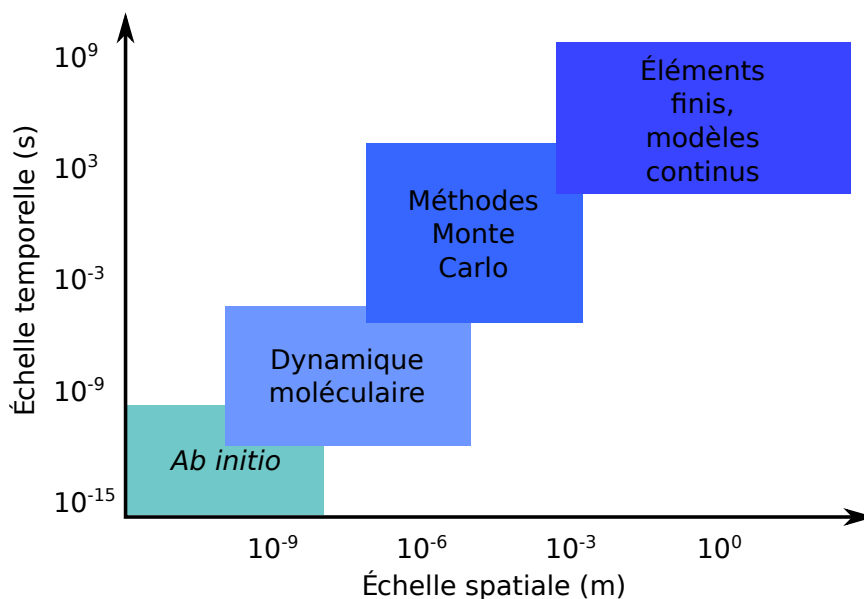


FIGURE 1.1 – Différentes méthodes de simulation en fonction du temps caractéristique de la simulation, ainsi que de l'échelle des systèmes simulés.

est de combiner plusieurs méthodes de simulation, afin de pouvoir couvrir l'ensemble du spectre tant en temps de simulation qu'en taille des systèmes simulés.

Nous allons décrire succinctement plusieurs méthodes de simulations, avec une échelle spatio-temporelle croissante. Chaque changement d'échelle s'accompagne d'une réduction du coût de simulation d'une même quantité de matière (un atome par exemple).

La première gamme de méthodes est dite *ab initio*[4]. Elle se base sur les lois les plus fondamentales de la physique pour simuler le comportement de la matière à l'échelle des atomes et des électrons. Il n'est possible de simuler que quelques atomes, voire centaines d'atomes. Elle permet d'obtenir les interactions entre atomes et électrons pour une géométrie donnée.

L'étape suivante est la dynamique moléculaire[79]. Le temps est discrétisé, afin de pouvoir calculer à chaque pas de temps la trajectoire des atomes. Les interactions entre les atomes sont simplifiées, réduites à un potentiel d'interaction qui peut être *ab initio* ou empirique. Afin de pouvoir reproduire le mouvement des atomes, le pas de temps doit être inférieur à la périodicité du mouvement des atomes, qui est de l'ordre de 10^{-13} s. Ce pas de temps réduit (de l'ordre de la femtoseconde) empêche la dynamique moléculaire d'atteindre des échelles de temps supérieures à la microseconde.

Afin de passer au delà de la micro-seconde, les interactions entre les atomes doivent être encore plus simplifiées : c'est le principe des techniques de Monte-Carlo[70]. Ici les mouvements des atomes ne sont plus décrits de façon précise. Seules certaines configurations sont simulées de façon aléatoires. Chaque configuration est ensuite conservée ou rejetée selon sa stabilité énergétique. Une

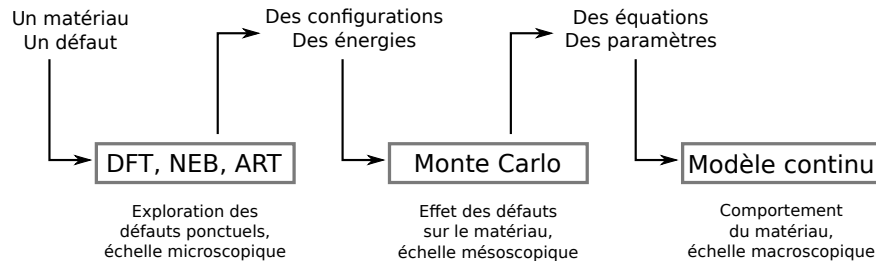


FIGURE 1.2 – Schéma de la modélisation multi-échelles. La première ligne présente les connaissances sur le matériau à chaque étape, la seconde les méthodes utilisées pour acquérir ces connaissances.

méthode est, par exemple, d’accepter la nouvelle configuration si et seulement si elle est plus stable, ou dans le cas contraire avec une probabilité dépendante de la température et de la différence énergétique entre les configurations du système. Ne pas décrire le mouvement des atomes permet d’arriver à une échelle temporelle de l’ordre de la seconde.

Afin de parvenir aux échelles supérieures, les atomes sont de nouveaux simplifiés. La matière sera alors discrétisée de façon spatiale et non plus en fonction des atomes. On arrive dans les gammes des méthodes discrètes telles que les éléments finis[24]. La taille du système peut alors grandement varier en fonction des phénomènes étudiés. En effet, la taille des éléments va être déterminée par le phénomène étudié. Les éléments doivent être inférieurs à l’échelle d’évolution du phénomène afin de pouvoir résoudre les équations de façon stable.

À une plus grande échelle, le matériau n’est plus étudié en temps que tel. Les simulations de système multi-agents[30] traitent des boîtes noires, dont seules les interactions sont étudiées. Le comportement interne n’est pas simulé. Ces simulations ne concernent donc que peu les matériaux, mais sont plutôt utilisées lors d’interactions multi-systèmes comme en informatique, robotique, ou sciences sociales par exemple.

Nous définissons l’échelle microscopique comme celle des atomes. Cette échelle doit pouvoir simuler clairement les interactions inter-atomiques. À l’autre bout de notre échelle, nos résultats macroscopiques doivent correspondre aux expériences dont les résultats sont mesurés sur $\sim 10^{23}$ atomes.

Il apparaît évident qu’aucune méthode ne permet de calculer le comportement de la matière de l’échelle micro à macroscopique. Adopter une méthode multi-échelles devient une nécessité au regard de l’écart entre les différentes échelles concernées. Nous allons dans la partie suivante expliciter le choix des techniques de simulation pour construire notre méthode multi-échelles.

1.1.3 Explorer, moyenner, extrapoler.

Nous allons nous focaliser sur des défauts ponctuels au sein de la matière cristalline. Il faut pouvoir simuler les configurations de défauts de nos choix pour obtenir les caractéristiques des défauts, puis leurs effets sur la matière. Afin de comprendre le comportement macroscopique de la matière, il faut passer par

trois étapes :

- explorer les différents micro-états possibles de divers défauts ;
- moyenniser leur effet local à l'ensemble du matériau ;
- extrapoler ces résultats de façon à pouvoir tester diverses conditions initiales à faible coût.

Ces trois étapes sont présentées figure 1.2, avec en haut ce que nous apprenons sur la matière et en bas les techniques de modélisation utilisées et leur but. Notre modélisation multi-échelles est donc basée sur trois échelles détaillées ci-dessous.

Nous souhaitons pouvoir utiliser cette méthode sans nous baser sur des résultats expérimentaux, c'est pourquoi l'échelle microscopique sera simulée par une méthode *ab initio*. Nous utiliserons la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*, DFT)[4], qui sera décrite plus en avant dans la partie suivante.

Le principal revers de la DFT est qu'elle permet d'obtenir les énergies associées à une certaine configuration, mais pas d'explorer différentes configurations. Il faut donc utiliser la DFT conjointement avec des méthodes d'exploration de l'espace des phases.

La première est de pouvoir relaxer la structure du système. Il faut pour cela calculer les forces, puis les minimiser en déplaçant successivement les atomes dont les forces ne s'équilibrent pas. Cela permet d'obtenir la structure la plus stable à partir d'une configuration donnée, mais pas d'explorer d'autres configurations.

Entre deux configurations connues, il est possible de trouver le comportement du système, et donc les mouvements atomiques, en étudiant une suite de configurations entre les deux configurations stables. Il est en effet nécessaire d'obtenir l'énergie d'activation correspondant au mouvement entre ces deux micro-états.

Afin de trouver le chemin d'énergie minimale, l'ensemble des configurations intermédiaires est relaxé vers une position plus stable. Cependant, pour éviter que ces configurations ne convergent vers l'état final ou initial, une énergie de rappel est ajoutée. Cette technique, dite *nudge elastic band*[42] permet de trouver les transitions entre les états stables, mais pas de trouver les divers états stables.

D'autres techniques permettent d'explorer autour d'une configuration stable, afin de trouver directement les configurations métastables qui permettent d'arriver à d'autres configurations. La technique d'activation-relaxation[74] cherche dans un premier temps des configurations plus élevées en énergie, puis les relaxe vers un point col, avant d'aller dans un autre état stable.

La combinaison de ces différentes techniques permet donc de trouver diverses configurations et énergies des défauts au sein de la matière, ainsi que les barrières énergétiques qui relient ces états. Ainsi, les grandeurs thermodynamiques calculées à 0 K (des enthalpies principalement) ainsi que cinétiques (barrières d'activation) seront la base des modèles mésoscopiques. Il nous reste maintenant à moyenniser l'effet qu'ont ces défauts à l'échelle du matériau.

Les barrières énergétiques étant connues, il est inutile de chercher à simuler les mouvements des atomes. Passer directement d'un état stable à un autre permet d'économiser des ressources de simulation en simplifiant notre modèle. Les techniques de Monte-Carlo (MC)[70] permettent de réaliser ces simulations en se basant sur la théorie de l'état de transition[52]. Cette méthode sera décrite plus en détail dans une partie suivante.

Les méthodes de Monte-Carlo vont nous permettre d'obtenir les effets des défauts sur les matériaux à une plus grande échelle, en moyennant l'effet des

interactions atomiques calculées par *ab initio*. Nous pourrions en extraire les équations qui régissent le comportement de ces défauts à un niveau macroscopique ainsi que les paramètres pertinents. Cependant l'échelle de temps de ces simulations est bien en deçà de la durée de vie des matériaux.

C'est pourquoi la dernière étape consiste à extraire les résultats du comportement des défauts des simulations Monte-Carlo afin de construire un modèle continu. Ce modèle sera basé sur des équations différentielles continues, qui seront résolues de façon numérique. Ces méthodes sont peu coûteuses mais nécessitent de bien connaître le comportement microscopique des défauts, ce que nous aurons obtenu grâce aux simulation *ab initio* et Monte-Carlo. Il est alors possible de résoudre ces équations de nombreuses fois à un prix modique, sans reprendre l'intégralité de la simulation multi-échelles.

Il nous est possible de simuler n'importe quel défaut ponctuel avec la DFT, puis d'extraire les propriétés des défauts avec les simulations MC. Enfin, les modèles continus permettront de réaliser des essais avec de nombreuses conditions initiales à faible coût. L'articulation entre ces méthodes étant posée, nous allons présenter plus en avant ces méthodes.

1.2 Comment simuler des atomes ?

Notre objectif est de simuler les différentes configurations possibles que peut avoir un matériau donné. Obtenir ces différents micro-états des défauts permettra de construire des modèles physiques à une plus grande échelle, de façon à pouvoir réaliser des simulations macroscopiques par Monte-Carlo.

Il faut dans un premier temps nous intéresser aux interactions entre les atomes, qui constituent notre brique élémentaire de simulation. Nous nous focaliserons sur les mouvements de l'atome, sans chercher à détailler les mouvements sub-atomiques qui ne créent pas de transport de matière.

Nous allons dans un premier temps parler des simulations *ab initio*, leurs fondamentaux et objectifs. Une seconde étape présentera la DFT. Enfin, nous verrons que l'utilisation de la DFT nécessite certaines approximations, qui imposent des limites à la DFT.

1.2.1 Les simulations *ab initio*.

Une simulation *ab initio* repose sur une base théorique la plus fondamentale possible : il s'agit donc aujourd'hui des premiers principes de la mécanique quantique[4]. Ces simulations se sont beaucoup développées pour des calculs de chimie quantique.

La base de ces méthodes de simulation est l'équation de Schrödinger, qui permet de décrire le comportement d'un système de plusieurs noyaux et électrons. La version indépendante du temps s'écrit :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Où \hat{H} représente l'hamiltonien du système, Ψ sa fonction d'onde et E son énergie. L'hamiltonien peut être détaillé, pour un système de n électrons d'index i

et N ions d'index I , par la somme de plusieurs termes :

$$\hat{H} = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$$

Soit deux termes cinétiques ($T_{electrons}$ et T_{ions}), et trois termes d'interactions coulombiennes V : électrons-électrons, électrons-ions et ions-ions.

Au regard de la masse relative des différents participants (ions et électrons), on peut approximer les ions comme immobiles (approximation de Born-Oppenheimer). On obtient alors l'hamiltonien électronique suivant :

$$\hat{H} = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{ions-ions}$$

Soit un terme cinétique pour les électrons, un potentiel externe dû aux ions appliqué aux électrons et l'interaction coulombienne entre les électrons. Vient ensuite un terme constant résultant de l'interaction entre les ions.

On peut donc réécrire le premier terme de l'équation de Schrödinger ainsi :

$$\hat{H}\Psi = [T_e + V_{e-i} + V_{e-e} + E_{i-i}] \Psi$$

Cette équation n'est pas soluble dans le cas général. Il est possible de traiter quelques cas simples (une particule dans certains potentiels, l'atome d'hydrogène sous certaines approximations par exemple), mais ces cas sont loin d'être représentatifs de la réalité.

Afin de pouvoir simuler des défauts dans la matière, nous utilisons des conditions aux limites périodiques. Chaque défaut risque alors d'interagir avec lui même à cause des répliques dues à la périodicité du système. Il est donc impératif de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger avec plus d'atomes.

1.2.2 La fonctionnelle, entre approche empirique et *ab initio*.

Nous avons vu précédemment que les calculs *ab initio* se basaient sur l'équation de Schrödinger. Sa complexité empêche de résoudre directement l'équation pour des systèmes de plus de quelques atomes, il faut donc se résoudre à faire certaines approximations.

La DFT permet de simplifier le calcul, en calculant des densités électroniques au lieu de fonctions d'ondes. Cette théorie ne contient comme approximation que celle de Born-Oppenheimer si l'on connaît la fonctionnelle universelle d'échange-corrélation.

Cette fonctionnelle n'est cependant pas connue. Il faut donc se contenter de l'approximer par d'autres fonctionnelles, qui sont adaptées au cas par cas à certains matériaux. Ces fonctionnelles peuvent être basées sur une analyse *a priori* du système, ou par un fit avec des données expérimentales.

La précision des résultats de DFT est donc en partie basée sur la fonctionnelle utilisée. Chaque fonctionnelle reproduit en effet certains effets physiques mais en néglige d'autres. Il est donc crucial de bien choisir la fonctionnelle utilisée, afin d'obtenir la meilleure approximation possible.

Par exemple, certaines fonctionnelles ne prennent pas en compte les forces de Van der Waals, et ne peuvent donc pas reproduire le comportement du graphite[54]. Des termes corrigeant la dispersion des électrons sont donc ajoutés de façon empirique[100]. La DFT est donc une théorie *ab initio*, cependant les fonctionnelles d'échange-corrélations peuvent être semi-empiriques.

Les calculs de DFT ont plusieurs types d'erreurs : certaines inhérentes au modèle physique, d'autres à la simulation. La principale erreur due au modèle provient comme nous l'avons dit de la fonctionnelle. La DFT est également incapable de traiter certains matériaux (*e. g.* les systèmes fortement corrélés), mais ils ne sont pas utilisés dans ce travail.

Les autres sources d'erreurs sont inhérentes à toute simulation. En premier lieu, la taille restreinte de la boîte de simulation force à utiliser des conditions limites périodiques. Les défauts peuvent donc avoir un effet sur leurs répliques périodiques si la boîte est trop petite. Ensuite, les bases de fonctions d'ondes ne sont pas infinies, ce qui génère une erreur supplémentaire. Enfin, puisqu'il faut relaxer les structures, il faut fixer une limite sur les valeurs des forces en dessous desquelles elles seront négligées.

La DFT n'est pas l'objectif de ce travail, c'est pourquoi seul le choix de la fonctionnelle, et donc du modèle physique, sera discuté ici. Les valeurs précises des autres paramètres de simulation peuvent être trouvés dans les travaux de D. Timerkaeva pour la partie silicium, et S. Krishnan pour la partie lithium. Elles ont réalisées les simulations DFT en utilisant le code BigDFT, développé en partie par notre laboratoire[38].

Nous venons de présenter la DFT, qui permet d'obtenir l'énergie associée à une configuration. Ces énergies sont ensuite comparées à celles d'autres configurations, ou de systèmes sans défaut, afin d'obtenir uniquement les énergies des défauts. L'énergie de liaison est définie comme étant la différence d'énergie entre deux configurations d'un défaut.

Il est donc possible d'obtenir les configurations de différents défauts, ainsi que l'énergie associée à chaque configuration. Nous allons dans la partie suivante utiliser ces informations pour simplifier le système en un ensemble d'atomes sur un réseau, que nous déplacerons sur ce réseau. Ceci permettra de créer un modèle MC et d'ainsi obtenir le comportement des défauts en fonction du temps et de la température.

1.3 Voir plus grand.

Nous avons vu dans la section précédente que nous utilisons la DFT comme première étape dans notre simulation multi-échelles. La DFT, associée à des méthodes d'exploration de l'espace des configurations, nous permet d'obtenir les configurations et les énergies associées de différents défauts.

Il faut ensuite obtenir le comportement de ces matériaux : diffusion, création-destruction des complexes, interactions entre les défauts notamment. Pour cela nous utilisons des méthodes Monte-Carlo (MC), qui permettent selon les méthodes d'obtenir des résultats thermodynamiques, ou cinétiques.

Nous allons dans un premier temps étudier l'algorithme Metropolis des simulations MC, qui permet d'obtenir des moyennes thermodynamiques d'un système. Dans un second temps, l'algorithme de Monte-Carlo cinétique (*Kinetic Monte-Carlo*, KMC) qui permet de faire évoluer un système dans le temps.

Enfin, nous présenterons certains modèles continus qui vont nous permettre d'atteindre l'échelle macroscopique.

1.3.1 Simulations Monte-Carlo.

Le principe de la simulation Monte-Carlo a été mis au point par N. Metropolis dans les années 1940. Cette méthodologie reprend l'expérience de Georges-Louis Leclerc de Buffon. Cette première expérience sert à calculer π en utilisant la retombée d'une aiguille entre ou sur des bâtons. Cette expérience met deux phénomènes en avant, que nous retrouvons dans la méthode MC.

Le premier est le caractère aléatoire de la retombée de l'aiguille, c'est donc une méthode stochastique. Le second phénomène est que l'estimation s'améliore au fur et à mesure des lancers. On obtient le résultat final en moyennant l'ensemble des résultats obtenus, avec une précision dépendante du nombre de lancers. À la différence de nombreuses expériences, la moyenne effectuée ici n'est pas temporelle, tous les lancers étant indépendants. La méthode MC repose sur le même principe : on effectue des moyennes non pas sur le temps, mais sur l'espace des phases.

L'hypothèse ergodique suppose que pour un système à l'équilibre, la moyenne des valeurs d'une observable dans l'espace des phases est égale à la moyenne temporelle de cette observable. C'est le principe de la méthode MC : explorer l'espace des phases au lieu du temps.

Comme pour toute mesure, il faut se poser la question de la validité de l'échantillon de mesure. Si pour une moyenne temporelle il faut mesurer pendant un échantillon de temps suffisant, il en va de même pour les moyennes dans l'espace des phases : l'échantillon doit être représentatif et bien construit.

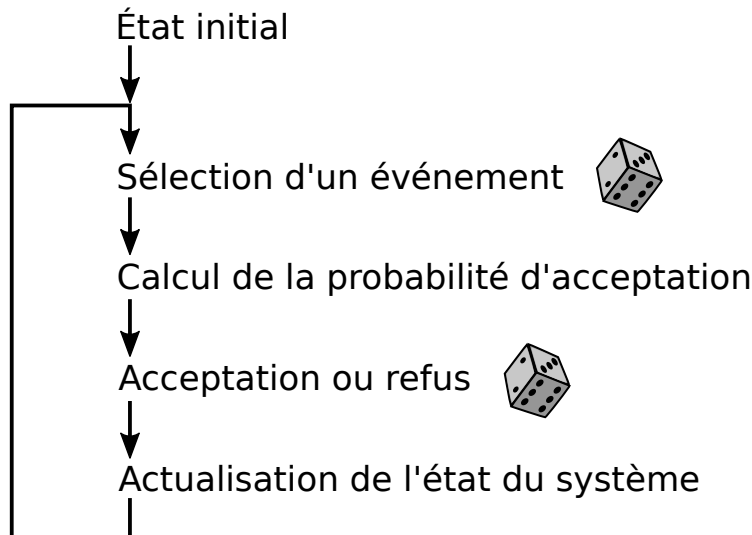


FIGURE 1.3 – Schéma de principe de l'algorithme Monte-Carlo. La boucle est itérée *ad nauseam*. Les étapes marquées d'un dé correspondent à l'usage d'un nombre aléatoire.

Une simulation MC consiste donc à construire un échantillon représentatif au sein de l'espace des phases. La méthode est présentée figure 1.3. Après avoir débuté d'un état initial e_0 , un événement aléatoire est construit. Ensuite, on mesure la différence énergétique induite par cet événement. Ensuite on détermine aléatoirement si cet événement est accepté. S'il l'est, on obtient un état e_1 , à partir duquel on itère le processus. Le côté itératif de cette méthode la rend particulièrement adaptée aux méthodes informatiques. Un calcul complexe peut être réduit à un événement simple, qu'il faudra reproduire et mesurer un nombre conséquent de fois.

Ce qui différencie les méthodes de Monte-Carlo est la règle qui régie le refus ou l'acceptation de l'événement. L'algorithme de Metropolis[70, 69] accepte l'événement si une variable aléatoire α , uniforme sur $]0; 1]$ est inférieure à $e^{-\Delta E/k_B \times T}$ où ΔE est la différence en énergie et T la température du système. Il est possible de définir d'autres algorithmes, mais nous n'utiliserons que celui de Metropolis.

Le but de cette méthode est de pouvoir effectuer des moyennes sur l'espace des configurations sans pour autant connaître la fonction de partition du système sur cet espace. L'échantillonnage effectué permet de s'affranchir de cette contrainte, car cette fonction est inconnue dans la grande majorité des cas, dont ceux que nous allons traiter. Il y a cependant des contraintes sur cet échantillonnage. En effet, l'objectif est de pouvoir réaliser une moyenne sur l'espace des phases tout en n'ayant parcouru qu'une infime partie de cet espace.

La méthode présentée ici ne requiert aucune information quant à l'état e_{i-1} à chaque étape i de la simulation. Le procédé est donc celui d'une chaîne de Markov, ce qui permet une importante économie de ressources lors de la simulation : il suffit de conserver l'information de l'état du système pour l'état e_i en cours.

Bien que le processus ne requiert pas de se souvenir de l'état e_{i-1} , un état e_i n'est pas décorréolé des événements précédents. Par exemple, prenons le cas d'un marcheur aléatoire sur un échiquier. S'il se déplace d'une case par pas de simulation, sa position moyenne sur l'échiquier lors des premiers pas de simulation est fortement corrélée avec sa position initiale. Il faut atteindre un certain nombre de pas afin d'avoir un échantillon représentatif de l'espace des phases, même s'il n'a pas parcouru l'ensemble des cases de l'échiquier. La taille de l'échantillon requis varie donc fortement en fonction des événements possibles : s'ils provoquent un déplacement important dans l'espace des phases, l'échantillon pourra être réduit, et inversement.

La méthode générale ayant été vue, nous allons maintenant présenter son application. La première limite à cette méthode est son besoin de nombreuses variables aléatoires. Cette méthode est utilisée pour créer des simulations, il faut donc générer des nombres aléatoires avec un ordinateur, ce qui est impossible à l'heure actuelle. Une solution est d'utiliser des nombres pseudo-aléatoires. Nous avons utilisé le générateur intégré du F90, qui permet d'obtenir un caractère aléatoire suffisant pour les simulations[64].

Nous appliquons cette méthode à la simulation de problème physique, nous allons donc expliciter ce que sont nos systèmes, ainsi que les événements pris en compte par le logiciel que nous utilisons.

Nous simulons de la matière cristalline, nous allons donc utiliser un MC sur réseau. Chaque atome se trouve sur un site du réseau. Chaque site est défini par sa position, le type d'atome qu'il contient ainsi qu'un voisinage qui permet

de détecter quels sont les atomes environnants. Ce voisinage permet donc de détecter la configuration des atomes présents, et donc de calculer l'énergie du système. Cette approche locale crée une approximation dont la marge d'erreur va dépendre de l'étendue du voisinage.

Les événements permettant de se déplacer dans l'espace des phases sont les déplacements des atomes. On tire deux atomes aléatoirement, puis on calcule l'énergie de la nouvelle configuration du système résultant de l'échange des deux atomes. Les atomes étant choisis aléatoirement, ils peuvent être très éloignés dans la simulation. Ces événements n'ont donc aucun sens physique, ils correspondent seulement à un déplacements entre des configurations possibles. Il est donc impossible d'associer un temps physique à ces simulations, car les événements ne sont pas physiques. La contrepartie est qu'il n'est pas nécessaire de connaître les différents mouvements possibles.

En terme de coût de calcul par pas, augmenter la taille du système n'a que peu d'importance : nous sommes limités par la taille en mémoire du système, mais un système plus gros n'a pas d'influence quant au temps de calcul de l'énergie de la nouvelle configuration. Le voisinage cependant est plus important : il faut à chaque étape contrôler quel est le voisinage de deux atomes. Le temps de calcul d'un pas de MC augmente donc de façon linéaire avec le nombre d'atomes contenus dans le voisinage.

Nous venons de montrer en quoi consiste un algorithme de Metropolis. Il permet d'obtenir des mesures moyennes macroscopiques pour un système à l'équilibre. Il est cependant impossible d'obtenir la cinétique des défauts. Pour cela, nous allons utiliser une variante de l'algorithme de Metropolis : un Monte-Carlo cinétique.

1.3.2 Simulations Monte-Carlo Cinétique.

Comme nous l'avons vu précédemment, les méthodes MC ne permettent que de simuler des systèmes à l'équilibre. De plus, l'absence de mouvements physiques empêche de relier les différents états obtenus à un temps écoulé. Or pour pouvoir étudier la diffusion de défauts, ou leur stabilité en fonction de la température du système et du temps, il est nécessaire de réaliser des simulations temporelles.

Pour cela, on utilise des méthodes de Monte-Carlo cinétique (*Kinetic Monte-Carlo*, KMC). Ces méthodes utilisent un autre algorithme que les MC, qui leur permettent de simuler le temps. Cet algorithme prend en compte uniquement les mouvements physiques possibles pour passer d'un état du système à un autre. Il est alors possible de leur associer un temps, et donc de suivre l'évolution temporelle du système.

Le KMC que nous utilisons est basé sur l'algorithme de Bortz-Kalos-Lebowitz (BKL)[13]. L'algorithme BKL est schématisé figure 1.4. On part d'un état initial, une liste des événements partant de cet état est créée. Ensuite, on sélectionne un événement au hasard, on actualise le système et le temps de simulation, ainsi que la liste des mouvements possibles. Cette dernière partie est itérée jusqu'à avoir atteint le temps de simulation désiré.

Cet algorithme se base sur la théorie de l'état de transition (TST) : elle statue que pour une réaction thermiquement activée, la cinétique de la réaction est définie par la température et par la barrière énergétique à franchir. Cette barrière, appelée énergie d'activation, correspond à l'énergie du point col du

chemin d'énergie minimale. Le taux de réaction k est définie par :

$$k \propto e^{-\Delta E/(k_B \times T)}$$

Dans notre cas de KMC sur réseau, nous supposons que les atomes sont prisonniers d'un piège avec plusieurs sorties j , de barrière énergétique ΔE_i^j . Ces atomes vibrent à une fréquence ν_0 . À chaque vibration, ces atomes essaient de sortir de leur piège. La probabilité de transition d'un état i vers un état j est définie par la TST : $p_{i \rightarrow j} = \max(1, e^{-\Delta E_i^j/(k_B \times T)})$. En définissant $\beta = \frac{1}{k_B \times T}$, le taux de sortie est donc :

$$\tau_{i \rightarrow j} = \nu_0 \times e^{-\beta \times \Delta E_i^j}$$

Dans le cas où certains mouvements sont dégénérés, c'est à dire menant à des configurations équivalentes avec les mêmes énergies, il est possible de calculer le taux global de transition entre ces états dégénérés. Avec g le nombre d'états dégénérés, la probabilité de sortie est multipliée par g , et le taux de sortie devient :

$$\tau_{i \rightarrow j} = \nu_0 \times g \times e^{-\beta \times \Delta E_i^j}$$

L'algorithme BKL est plus simple que celui de Metropolis. Cependant, son implémentation est plus complexe et requiert plus d'informations quant au système. Voici le détail de l'algorithme étape par étape :

1. Fixer le temps initial $t = t_0$. Choisir un état de départ e_i ;
2. Établir la liste taux de transition $\tau_{i \rightarrow j}$, de l'état i vers l'ensemble des autres états j ;
3. Calculer la fonction cumulative du taux de transfert : $T_i, k = \sum_j^k \tau_{i \rightarrow j}$ où k varie de 1 à N_i , le nombre de mouvements permettant la sortie de i . On a alors T_{i, N_i} le taux total de sortie de l'état i ;

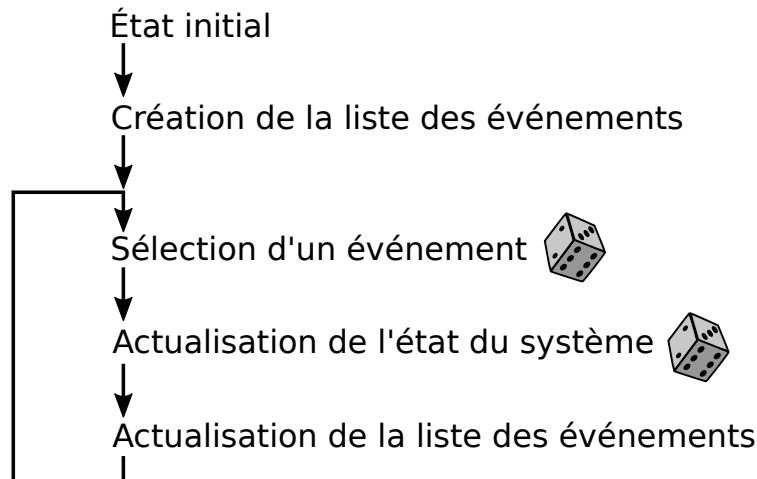


FIGURE 1.4 – Schéma de principe de l'algorithme BKL. La boucle est itérée *ad nauseam*. L'étape marquée d'un dé correspond à l'usage d'un nombre aléatoire.

4. Obtenir un nombre pseudo-aléatoire uniforme $a \in]0; 1]$;
5. Trouver le mouvement j tel que $T_{i,j-1} < a \times T_{i,N_i} \leq T_{i,j}$;
6. Effectuer l'événement j ;
7. Actualiser le temps : $t = t - \ln(b)/T_{i,N_i}$, avec la variable aléatoire uniforme $b \in]0; 1]$;
8. Itérer à partir de l'étape 2.

Ce mode opératoire met en avant plusieurs conditions d'utilisations du BKL. La première et la plus importante est qu'il est nécessaire de connaître l'ensemble des mouvements entre tous les micro-états existants. Ainsi, s'il n'est pas nécessaire de connaître la fonction de partition du système entier, il est nécessaire de connaître tous les taux de transition. Si certains taux ne sont pas connus, le calcul de T_{i,N_i} va être faux, et donc il va y avoir une erreur sur le calcul du temps.

De plus, chaque pas de KMC est plus complexe que les pas de MC. De nombreux calculs supplémentaires sont requis, ainsi que le parcours de la liste des mouvements possibles. Créer et parcourir cette liste sont coûteux en temps de calcul, ce qui limite la performance du KMC dans des systèmes à l'équilibre. Ainsi, si les valeurs recherchées sont des constantes thermodynamiques où le temps n'intervient pas, un Metropolis sera plus performant.

Les algorithmes BKL comme Metropolis permettent de réaliser plusieurs simulations en parallèle. En effet, l'hypothèse ergodique permet de réaliser de nombreuses simulations en parallèle, ce qui est équivalent à lancer une seule simulation pour un temps plus élevé. Ces méthodes sont facilement parallélisables car chaque simulation est indépendante des autres. Ces méthodes sont dites *embarrassingly parallel*, et ne nécessitent pas l'usage de super-calculateurs. En effet, le calcul peut être distribué sur une grille d'ordinateurs, car seuls les résultats de la simulation ont besoin d'être récupérés[95].

Les méthodes MC et KMC nous permettent donc de simuler des systèmes macroscopiques. Cependant, pour obtenir une bonne précision, il est nécessaire de réaliser des calculs coûteux en terme de temps de calcul. Il est de plus difficile de dépasser les 10^5 atomes présents en simulation. Or, dans le cas du silicium, les défauts peuvent être présents à des concentration de 10^{-6} voire moins[23, 89]. Il faut donc utiliser des modèles continus, qui seront basés sur les résultats des MC et KMC.

1.3.3 Les modèles continus

La DFT nous permet d'obtenir les configurations des défauts, ainsi que les énergies associées. En utilisant ces données, nous pouvons construire des modèles MC et KMC qui nous donnent les diagrammes de phase des défauts, leur cinétique, leur diffusion. Il est cependant impossible de reproduire des expériences directement en MC ou KMC : les concentrations en défauts sont trop faibles, les durées trop longues.

Pour combler cette lacune, nous utilisons la troisième méthode de notre méthode multi-échelles : les méthodes continues. La description atomique est donc supprimée, pour être remplacée par une description continue de la matière. Le coût en mémoire pour décrire l'espace est donc réduit à son minimum.

L'objectif est le même dans toutes les méthodes continues : exprimer les lois qui régissent la matière avec des équations aux dérivées partielles, qui doivent ensuite être résolues.

Concernant les équations de la matière, elles sont nombreuses. Elles se rapportent à tous les domaines et sont à la base de nombreux autres : équations de Maxwell en électromagnétisme, de Navier-Stokes pour la mécanique des fluides, celle de Fourier en transport thermique... Selon le problème auxquels nous nous intéressons, différentes équations existent.

Les solutions à ces équations ne sont dans le cas général pas connues. Plusieurs méthodes existent, l'essor de l'informatique ayant permis de développer des techniques de résolution numérique. Ces techniques consistent à discrétiser l'espace-temps afin de pouvoir résoudre point par point ces équations[73].

Puisque nous nous intéressons au comportement des défauts dans les matériaux, plusieurs équations nous intéressent plus particulièrement. Il y a tout d'abord la première et la seconde loi de Fick. La première énonce que le flux de particules diffusantes est proportionnel au gradient de la concentration. La seconde loi énonce que la variation de concentration des espèces est opposée à l'intégrale du flux sortant. Ces deux lois permettent de calculer la variation de la concentration en espèces en fonction de la diffusion de celles-ci.

L'équation de réaction permet de calculer la variation des concentrations des espèces, en fonction des vitesses de réaction. Les divers défauts présents dans les matériaux peuvent former des complexes, dont la vitesse de diffusion varie en fonction des défauts et complexes formés.

Dans le cas du silicium, ces trois équations permettent de simuler la variation de concentration des espèces au sein d'un matériau en fonction du temps. Il faut cependant connaître leur vitesse de diffusion et de réaction, ainsi que les constantes d'équilibre de ces réactions. Ces données sont donc l'objectif de nos simulations MC et KMC. Les données obtenues seront plus spécifiquement utilisées pour construire un set d'équations de réactions limitées par diffusion.

Dans le cas des batteries, nous nous intéressons à la diffusion du lithium dans le graphite, mais également aux changements de phases qui s'opèrent dans les composés d'intercalation. Notre objectif est donc d'obtenir des informations sur la diffusion du lithium, ainsi que sur la vitesse de propagation des phases.

Concernant la résolution de ces équations, nous utiliserons la fonction ODE du logiciel Scilab[17]. Elle permet de résoudre des équations aux dérivées partielles, tout en optimisant le temps de calcul en choisissant entre diverses méthodes (implicites ou explicites) en fonction de la raideur des équations. Elle évite ainsi de devoir préconditionner le problème. Les temps de résolution sont de l'ordre de la minute, temps CPU, pour les problèmes que nous avons résolus, ce qui permet de simuler à bas coût un grand nombre de conditions initiales.

Enfin, ce logiciel est libre et utilisable par l'ensemble de la communauté scientifique. D'autres logiciels permettent de remplir les mêmes fonctions, et peuvent être utilisés selon les préférences de chacun. Notre troisième méthode est donc légère et utilisable par tout scientifique le désirant.

Nous avons présenté, dans cette partie, un ensemble de méthodes numériques qui nous permettent de construire une modélisation multi-échelles. Nous choisissons tout d'abord le matériau et le type de défaut à simuler. La DFT nous permet d'obtenir les configurations et les énergies de ces divers défauts. Dans un second temps, les simulations MC et KMC nous permettent d'obtenir les caractéristiques macroscopiques des défauts. Enfin, des sets d'équations aux

dérivées partielles permettent d'exprimer l'évolution du matériau en fonction du temps. Ces équations sont solubles avec un faible coût de ressources.

Notre méthode multi-échelles remplit donc l'ensemble du cahier des charges que nous avons fixé. Dans les deux chapitres suivants, nous allons présenter les divers développements au niveau des algorithmes ou des logiciels qui ont été nécessaires à la réalisation de ce travail.

Chapitre 2

Comment paralléliser un Monte-Carlo ?

Le chapitre précédent présentait les différentes méthodes que nous allons utiliser dans ce travail. Les principales méthodes que j'ai utilisées sont les MC et KMC. Plusieurs développements ont été requis pour mener ce travail à bien.

Un premier développement a été centré sur l'accélération du KMC. En effet l'algorithme BKL permet de simuler l'évolution temporelle d'un système. Il est cependant rapidement limité par la taille du système, qui rend certains calculs fastidieux. À l'heure du calcul parallèle, nous allons présenter deux méthodes permettant d'exploiter plusieurs cœurs de calcul afin d'accélérer la simulation.

La première méthode est de scinder le système en plusieurs sous-espaces, qui pourront être simulés de façon parallèle. La seconde méthode possible est de simuler plusieurs systèmes identiques, puis d'échantillonner ceux offrant la meilleure convergence.

Nous allons dans un premier temps mettre en évidence les limites de l'algorithme que nous utilisons, celui de BKL. Ensuite, nous présenterons la méthode de simulation par domaines, avec ses avantages et inconvénients. Enfin, nous terminerons par la méthode d'échantillonnage.

2.1 Le Monte-Carlo cinétique et ses limites

Nous avons présenté l'algorithme BKL, dont nous nous servons pour calculer l'évolution temporelle d'un système. Il permet d'obtenir les caractéristiques de la diffusion des défauts, ainsi que leur stabilité en fonction de la température et du temps.

Cet algorithme souffre cependant de deux défauts majeurs. Ces deux défauts sont liées au temps de calcul d'un pas de BKL. Lors d'un pas, il est nécessaire d'actualiser la liste des mouvements possibles et de tirer un événement aléatoire de cette liste.

Ces deux étapes peuvent prendre un temps considérable en fonction de la taille du système ou de la distance d'interaction entre les sites du réseau. Nous allons expliciter ici les causes de ce ralentissement, en commençant par l'influence de la taille du système, puis celle du nombre de voisins de chaque site.

2.1.1 Complexité en fonction de la taille du système

Les simulations BKL permettent de simuler la cinétique de systèmes. Notre objectif étant de simuler des systèmes macroscopique, l'idéal serait d'atteindre un nombre d'atomes de l'ordre de 10^{23} . Cette taille de système est cependant de nos jours inaccessible, tout d'abord à cause du coût en mémoire que cela engendre. Si l'ensemble des informations concernant un atome ne nécessitait qu'un octet, il faudrait quand même 10^{13} disques durs d'un téraoctet pour stocker l'ensemble des informations sur le système. Il est cependant possible de stocker des systèmes de l'ordre de 10^6 à 10^9 atomes.

De façon identique, il est possible de stocker de l'ordre de 10^6 à 10^9 mouvements. Si l'on considère que chaque atome peut se déplacer vers chacun de ses sites premiers voisins, on peut donc imaginer stocker de 10^5 à 10^8 atomes.

La contrainte principale n'est pas liée à l'espace de stockage des atomes ou des mouvements, mais à la sélection des mouvements. Nous avons dit précédemment qu'il fallait choisir de façon aléatoire un mouvement dans la liste des mouvements possibles du système.

Le choix de ce mouvement doit être aléatoire, mais la probabilité de sélection d'un mouvement doit être proportionnel à son taux de réaction. Il faut donc parcourir cette liste à chaque pas de BKL afin de sélectionner ce mouvement.

La liste en elle-même n'est pas triée en fonction de la probabilité de chaque mouvement. Heureusement, le mouvement est sélectionné par rapport à la probabilité cumulative T_i, k , où i est le micro-état en cours, et k le nombre de mouvements dont la probabilité a été cumulée. Cette probabilité étant cumulative, elle est triée pour tout le tableau lors de sa construction.

Les algorithmes les plus performants pour isoler une valeur dans une liste triée sont de complexité $O(\log N_i)$, pour la recherche par dichotomie[20], N_i étant le nombre de mouvements possibles sortant de l'état i .

Ainsi, la complexité d'un pas de BKL est de $O(\log N_i)$. Cependant, la taille du système influe aussi sur le nombre de pas de BKL que nous devons utiliser. Prenons comme exemple la détente d'un gaz vers un état d'équilibre. Si la taille du système est doublée, il y aura deux fois plus d'atomes à déplacer. Dans ce cas, la complexité de l'algorithme BKL devient en $O(n \log n)$.

La taille du système est donc un élément important dans un BKL : un système de taille plus importante prendra plus de temps à simuler, et ce pour deux raisons :

- chaque pas de BKL va demander plus de temps de calcul ;
- il faudra plus de pas de BKL pour arriver à convergence.

Il est à noter que l'algorithme de Metropolis ne souffre pas des mêmes effets de la taille du système. Si doubler la taille du système double de façon équivalente le nombre d'atomes à déplacer vers leur état stable, cela n'a pas d'influence sur le temps d'une étape. En effet, les atomes à déplacer sont sélectionnés de façon aléatoire mais équiprobable. Il faut donc trouver un atome dans une liste numérotée, ce qui prend le même temps quelque soit la taille de cette liste.

La taille du système, et donc le nombre de mouvements possibles, a également un impact fort sur une autre étape du BKL. Il est nécessaire à chaque pas de simulation de déterminer tous les mouvements possibles au sein du système, ainsi que d'en calculer la probabilité. Doubler la taille du système double le nombre de mouvements possibles, et donc le temps de calcul de cette étape. La complexité est donc de $O(n)$ pour cette étape.

Cependant, à chaque pas de BKL seule une partie du système est modifiée. En effet, dans le cas de mouvements d'atomes, seule la zone voisine des atomes qui ont bougé change entre deux pas de calcul. Afin d'éviter de recalculer l'ensemble des mouvements possibles, il suffit d'actualiser la liste des mouvements qui peuvent se produire à proximité du dernier mouvement. Cette solution est détaillée dans la partie suivante.

2.1.2 Complexité en fonction du nombre de voisins

Afin d'éviter de recalculer l'ensemble des mouvements possibles à chaque étape, nous allons seulement recalculer les mouvements qui peuvent avoir été influencés par l'événement qui s'est produit à l'étape précédente. Il faut cependant déterminer la taille de cette zone d'atomes dont les mouvements doivent être recalculés, ainsi que le coût de calcul que cela occasionne.

Afin de pouvoir identifier la taille de cette zone, il faut d'abord définir la portée des interactions au sein d'un KMC. Notre algorithme est sur réseau, nous allons donc nous concentrer sur ce cas là. Cependant, le raisonnement est équivalent en l'absence de réseau.

Un réseau est constitué d'un ensemble de sites. Afin de pouvoir identifier dans quelle configuration se trouve un défaut, ou un complexe, il est nécessaire de pouvoir étudier son environnement. L'environnement d'un défaut va être défini par son voisinage : le nombre d'atomes avec qui il est voisin, et donc qui peuvent avoir une influence sur sa configuration et son énergie. Le voisinage le plus réduit est un atome qui ne se voit que lui-même. Le voisinage le plus étendu est l'ensemble du système. Cela veut dire qu'un atome peut avoir de l'influence sur l'état d'un autre atome quelle que soit la distance les séparant.

La première option ne permet pas de définir d'interaction entre les atomes. Au contraire, la seconde n'a pas de sens physique dans notre cas, puisque les autres atomes vont écranter l'effet que deux défauts pourraient avoir entre eux, en relaxant vers leur position d'équilibre.

Le voisinage que nous utilisons est défini en nombre de voisins. Par exemple, un voisinage au premier voisin permet de modéliser une interaction entre deux atomes sur des sites immédiatement voisins. Augmenter le nombre de voisins permet donc de reproduire des phénomènes avec une portée plus longue.

Lors d'un événement impliquant le déplacement d'un atome, il est nécessaire de recalculer les mouvements possibles dans un volume de trois voisinages autour d'un des atomes impliqués. Ce volume de trois voisinages est dû à la modification qu'ont les atomes troisièmes voisins de la perception de leurs mouvements vers les seconds voisins, qui sont en contact avec les sites modifiés par l'événement.

La figure 2.1 illustre ce raisonnement. Cet exemple utilise un réseau carré à deux dimensions, avec un voisinage aux premiers voisins. Le mouvement implique deux sites : A et B. À la fin du mouvement, le site B n'est donc plus le même. Le site C, troisième voisin du site A, peut avoir un mouvement vers B, représenté en vert. À la fin de ce mouvement, le défaut qui se trouve en C aurait comme voisin l'atome du site qui se trouvait en A. Son environnement a changé, il est donc nécessaire de recalculer le mouvement correspondant.

Ainsi, le nombre de sites dont le mouvement doit être recalculé est proportionnel au cube de la distance d'interaction du modèle en cours. La complexité de l'étape d'actualisation des mouvements est donc $O(\text{portée}^3)$, où la portée est

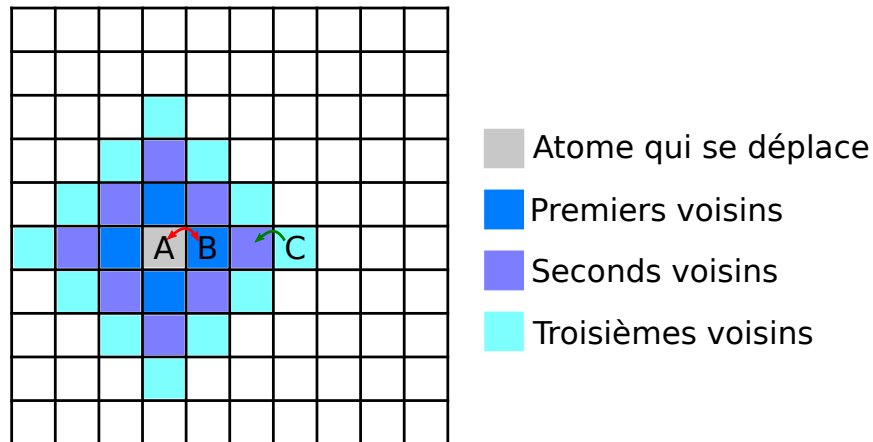


FIGURE 2.1 – Schéma d'un réseau 2D, avec les voisinages. L'atome du site A se déplace avec le site B (flèche rouge). Le site C voit un de ces mouvements possiblement impacté (flèche verte), car il aura un autre voisin qu'avant le mouvement AB.

la distance maximale d'interaction entre les atomes. Il est donc important de réduire cette distance au minimum possible afin d'accélérer les simulations.

Ainsi, deux effets ont de l'importance sur la vitesse de la simulation BKL. La première dépend du nombre d'atomes du système, donc des conditions initiales de la simulation. La seconde quant à elle dépend du modèle utilisé et non des conditions initiales de la simulation. Dans la section suivante, nous allons voir comment il est possible de modifier l'algorithme afin de contourner la difficulté sur le nombre d'atomes du système.

2.2 BKL en domaines

Nous venons de voir que la taille d'un système a une forte influence sur la durée d'une simulation BKL. Il est cependant nécessaire de pouvoir simuler des systèmes de plus en plus grands, de façon à pouvoir analyser des phénomènes plus globaux.

Réaliser des simulations avec des boîtes plus grandes permet de se rapprocher de l'expérience dans le cas d'une concentration en défauts très faible. Mesurer la croissance d'une phase requiert d'avoir une boîte capable de propager un front de phase, par exemple.

Nous allons présenter ici une des solutions possibles pour augmenter la taille de la boîte de simulation : la parallélisation en domaines. Après avoir présenté la découpe en domaines, nous allons nous intéresser à la méthode synchrone. Enfin, la gestion des conflits en bordure des domaines sera traitée.

2.2.1 La parallélisation en domaines

Un élément important de la simulation aujourd'hui est la possibilité de répartir les calculs sur divers processeurs. Le calcul distribué permet de réaliser des calculs plus rapidement (en temps d'exécution), en contrepartie d'un usage de plusieurs processeurs en simultané.

Nous avons vu précédemment qu'il était possible de lancer plusieurs simulations MC ou KMC en parallèle afin d'améliorer la précision des mesures. Dans le cas d'un MC, effectuer n simulations d'un nombre de pas N_p , aux conditions initiales indépendantes, est équivalent à simuler un système durant $n \times N_p$ pas, grâce au principe d'ergodicité.

Cependant, cet algorithme n'est valable que pour un système à l'équilibre. Dans le cas d'un système hors-équilibre, cet algorithme n'est pas applicable. Il faut donc chercher un autre moyen de profiter du calcul distribué. La difficulté est que le BKL est par essence un algorithme séquentiel, ce qui rend difficile toute parallélisation.

Nous avons montré dans la partie précédente qu'un élément déterminant dans le temps de calcul de la simulation est la taille totale du système. Afin de paralléliser un KMC, il a été choisi de découper le système en domaines, qui seront chacun simulé par un BKL. On obtient donc un ensemble de simulations d'une taille réduite qui évoluent en parallèle.

Chaque domaine suit donc sa propre simulation BKL. Chaque domaine est entouré d'autres domaines, qui évoluent à leur tour. Cependant ces domaines ne sont pas indépendants. Des particules peuvent passer de l'un à l'autre, et les changements de configurations en bordure des domaines ont un effet sur les autres domaines.

Il est donc nécessaire d'actualiser les données sur le voisinage des domaines chaque fois qu'elles sont modifiées. Cependant, dans un BKL, l'évolution de temps est dépendante de l'ensemble des mouvements possibles du système. En effet, l'incrément temporel à chaque pas de BKL est une variable aléatoire, dépendante du taux de réaction total du domaine. Scinder le système en plusieurs domaines crée donc un algorithme parallèle asynchrone, ce qui peut créer des problèmes. Chaque domaine possède son propre temps de simulation, et l'ensemble de ces temps crée l'horizon des temps simulés.

Il est donc possible d'avoir deux systèmes a et b , voisins, qui sont à deux temps différents. Supposons que $t_a < t_b$. Si une particule passe du domaine a au b , il serait nécessaire de faire retourner le domaine b à son état à t_a afin de faire rentrer cette particule avant de relancer la simulation dans le domaine b . Il faut donc sauvegarder tous les états possibles de tous les systèmes entre leur état actuel et leur état au temps le plus faible du système. L'espace requis de sauvegarde est donc de plus en plus conséquent en fonction de la rugosité de l'horizon des temps simulés.

Les problèmes dus à la rugosité de l'horizon des temps simulés ont été déjà étudiés par G. Korniss *et al.*[49] Ils ont ainsi mis en avant l'importance du contrôle de cette rugosité, mais aussi noté les ralentissements que cela peut impliquer, car le contrôle de l'état de rugosité de l'horizon des temps simulés requiert d'importantes communications entre les processeurs[48].

2.2.2 Méthode synchrone

Les KMC peuvent donc être décomposés en sous-domaines, chacun traité par un processeur et un algorithme BKL afin d'accélérer les simulations. Cependant, les domaines sont alors asynchrones, ce qui entraîne une forte perte du temps de calcul.

Il faut donc trouver un moyen de synchroniser les domaines, afin de supprimer ce problème. Une solution a été trouvée par Y. Shim et J. G. Amar, qui proposent un algorithme semi-rigoureux synchrone[91]. Le principe est de proposer un événement nul, dont la probabilité va varier d'un domaine à l'autre, de façon à synchroniser le temps de simulation. L'horizon de simulation devient parfaitement plat, avec un coût en ressources mineur.

L'événement nul consiste à conserver le système dans le même état durant un pas de KMC. C'est un artifice mathématique qui fait apparaître la probabilité qu'il n'y ait aucun événement durant un pas de KMC. Ce raisonnement est comparable aux algorithmes avec rejet utilisés par les KMC avant l'émergence de l'algorithme BKL. Ce changement n'entraîne donc aucune erreur dans le calcul du KMC.

L'algorithme proposé est le suivant :

1. Fixer le temps initial $t = t_0$. Choisir un état de départ e_i ;
2. Scinder cet état en N_D domaines d'état $e_{i,D}$;
3. *Distribué* : pour chaque domaine D , établir la liste des taux de transition $\tau_{i \rightarrow j,D}$, de l'état $e_{i,D}$ vers l'ensemble des autres états $e_{j,D}$;
4. *Distribué* : calculer la fonction cumulative du taux de transfert : $T_i, k, D = \sum_j^k \tau_{i \rightarrow j,D}$ où k varie de 1 à N_i, D , le nombre de mouvements permettant la sortie de i, D . On a alors $T_{i,N_i,D}$ le taux total de sortie de l'état $e_{i,D}$;
5. Déterminer le taux maximum $max_D(T_{i,N_i,D})$;
6. *Distribué* : rajouter un événement nul de taux $max_D(T_{i,N_i,D}) - T_{i,N_i,D}$;
7. *Distribué* : obtenir un nombre pseudo-aléatoire uniforme $a_D \in]0; 1]$;
8. *Distribué* : trouver le mouvement j tel que

$$T_{i,j-1,D} < a_D \times max_D(T_{i,N_i,D}) \leq T_{i,j,D}$$

9. *Distribué* : effectuer l'événement j ;
10. Actualiser le temps : $t = t - \ln(b)/max_D(T_{i,N_i,D})$, avec la variable aléatoire uniforme $b \in]0; 1]$;
11. Si un événement a entraîné la modification du voisinage d'un domaine D , il faut actualiser le domaine en fonction ;
12. Itérer à partir de l'étape 3.

Ainsi, la création d'un événement nul permet de synchroniser le temps simulé pour l'ensemble des domaines. Il n'est donc plus possible de créer des événements qui agissent sur d'autres domaines à un temps antérieur à leur temps simulé.

Cet algorithme induit une perte de temps de calcul, puisque certains pas de BKL ne serviront qu'à la réalisation d'un événement nul. Cette perte en temps de calcul est cependant largement compensée par les économies en mémoire liées à la sauvegarde des états antérieurs, et aux coût de calcul des étapes rendues inutiles par un retour dans le temps.

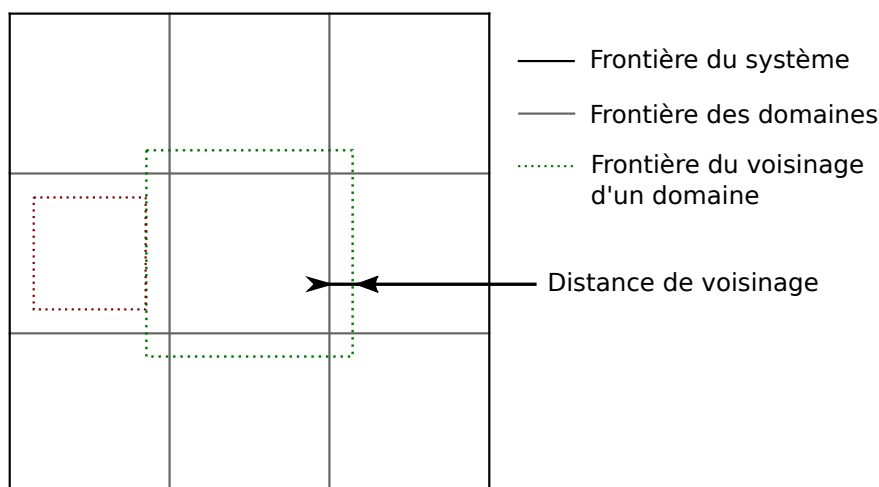


FIGURE 2.2 – Schéma d'un système 2D, avec le voisinage d'un domaine représenté en vert. La distance entre la frontière du voisinage et le domaine est la distance d'interaction du système. La zone rouge représente la surface d'un domaine où les événements n'ont pas d'effets sur les voisins.

Un point intéressant à discuter est la création des domaines. Idéalement, plus un domaine est restreint, plus l'algorithme procédera rapidement au calcul d'un pas de cet algorithme. La seule limite est le nombre de processeurs disponibles. Cependant, nous avons vu que les domaines ont besoin de connaître l'état de leur voisinage afin de calculer les configurations à leur bordure.

Un domaine est constitué d'une portion du système total. La figure 2.2 présente un découpage en domaines (en gris) dans un système 2D (en noir). Chaque processeur est en charge d'un domaine, mais il doit contenir toutes les informations du voisinage (en vert) afin de pouvoir calculer les configurations des atomes à la frontière du domaine.

Or à chaque pas de cet algorithme, il faut actualiser le voisinage du domaine s'il y a eu une modification dans cette région d'un domaine voisin. Ceci requiert une communication inter-processus, qui est coûteuse en temps. Il faut limiter au maximum la communication entre les processeurs. Il est donc intéressant de maximiser le rapport volume du domaine hors voisinage (en rouge) par rapport au volume du voisinage d'un domaine, pour permettre qu'un maximum d'événements n'aient aucun impact sur les voisinages, et donc ne nécessitent pas de transfert de données inter-processeurs.

Cette méthode est présentée comme étant semi-rigoureuse car, si les particules présentent dans le système n'interagissent pas, il est rigoureux et aucun problème ne survient. Les cas où l'algorithme n'est plus rigoureux sont détaillés ci-après.

2.2.3 La gestion des conflits

Nous venons de voir un algorithme BKL synchrone en domaines, grâce à l'ajout d'un événement nul. Cependant, si les particules interagissent, il peut

exister des conflits aux bordures des domaines.

Un conflit apparaît quand deux particules ont un mouvement qui, dans le même pas de Monte-Carlo, vont finir leur mouvement dans le même voisinage. Ces deux particules peuvent alors interagir de plusieurs façon différentes.

S'il n'y a pas d'interaction, il ne peut pas y avoir de conflit. Une autre possibilité est qu'il y ait effectivement une interaction, mais qui ne modifie pas la barrière énergétique des deux mouvements. C'est le cas si les particules sont stabilisées quand elles sont à proximité l'une de l'autre. Une autre possibilité est qu'il y ait une énergie de répulsion. Dans ce cas, l'un des deux mouvements deviendrait moins probable. Enfin, il est possible que réaliser les deux mouvements soient impossibles. Ce cas peut se produire quand deux atomes occupent la même lacune par exemple.

Le seul cas nécessitant un traitement impératif est celui du mouvement impossible. Dans le cas de mouvements rendus moins probables, il est possible que les mouvements se soient opérés simultanément. Le prochain pas du BKL va alors éloigner ces particules avec une probabilité très élevée, donc sans créer d'erreur notable dans la simulation.

Un des premiers traitements proposés est de créer une priorité selon les domaines. Dans ce cas, chaque domaine se voit à tour de rôle proposé une priorité plus ou moins élevée. Dans le cas d'un conflit, le mouvement issu du domaine avec la plus haute priorité est réalisé, le second est annulé.

Cette solution pose deux problèmes. Le premier est qu'elle n'est pas rigoureuse : chaque mouvement a une chance sur deux d'être annulé en cas de conflit, ce qui ne permet pas de remplir les conditions de la balance détaillée dans le cas général.

Le second cas peut être plus problématique : dans certains cas particulier, il est possible de créer une boucle infinie qui va déplacer un défaut d'un domaine à l'autre, en fonction de l'alternance de priorité.

Ces cas sont illustrés par la figure 2.3. Les deux premiers cas comparent les algorithmes BKL et en domaines, dans le cas d'un système 1D à quatre sites. L'arbre des possibilités est présenté avec les probabilités associées. Le troisième cas est celui d'une boucle infinie. L'alternance des priorités entraîne la suppression automatique d'un des deux mouvements possibles. La lacune ne fait alors plus que des aller-retours autour de la frontière des domaines.

Le système est un système 1D, périodique, avec quatre sites et contient trois particules :

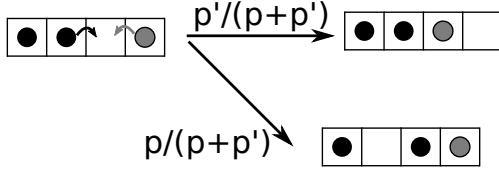
- deux particules noires, de taux de mouvement p ;
- une particule grise, de taux de mouvement p' .

Le seule interaction entre les particules est qu'elles ne peuvent pas être plus d'une par site.

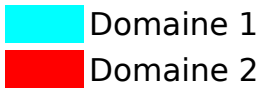
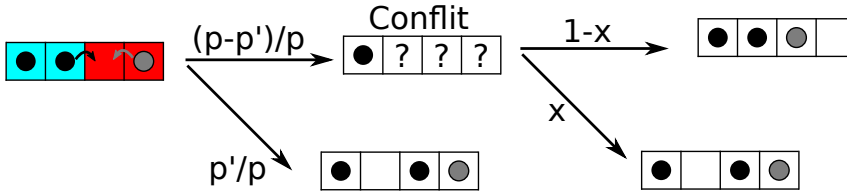
Dans le cas du BKL, l'ensemble des mouvements possible donne un taux de réaction de $p + p'$. La probabilité de mouvement de la sphère grise est de $\frac{p'}{p+p'}$, celle de la sphère noire de $\frac{p}{p+p'}$.

Dans le cas des domaines, supposons que $p > p'$. On a alors un taux de réaction de p pour tous les domaines. La probabilité de déplacer la sphère noire est de 1, celle de déplacer la sphère grise de $\frac{p'}{p}$. Si la sphère grise est déplacée par le domaine rouge, il y a conflit : les deux particules ne peuvent pas se superposer. Pour gérer le conflit, nous donnons la priorité à la sphère grise avec une probabilité x .

Algorithme BKL



Algorithme en domaines



Domaines avec priorités :

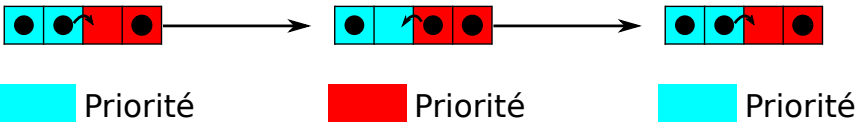


FIGURE 2.3 – Schéma d’un système 1D, avec deux types de particules : deux noires, avec des probabilités de mouvement de p , et une grise avec une probabilité de mouvement de p' . Deux algorithmes sont présentés : un BKL et un en domaines avec deux domaines. L’ensemble des mouvements possibles ainsi que les probabilités associées sont présentés. Le troisième schéma présente une boîte avec deux domaines, trois particules noires et une lacune. La priorité alterne entre les deux domaines, créant une boucle infinie.

Calculons la probabilité de déplacer la sphère grise :

$$p(\text{grise}) = \frac{p'}{p} * x$$

Or $p(\text{grise}) = \frac{p'}{p+p'}$ d’après le BKL. Il faut donc donner la priorité à la sphère grise avec une probabilité de $x = \frac{p}{p+p'}$. Si le mouvement de la sphère grise est peu probable relativement à la sphère noire, l’algorithme en domaine avec priorité va grandement sous-estimer la diffusion de la sphère grise.

Il a été montré que, pour des domaines de taille suffisante, l’erreur générée par une gestion des conflits par priorité par domaine tend vers 0[65]. Cepen-

dant les problèmes de boucles, ainsi que la dispersion importante de l'erreur en fonction de la disparité des probabilités n'ont pas été traités, et la méthode proposée n'est pas rigoureuse. C'est pourquoi nous proposons un système de priorité aléatoire.

Donner la priorité de façon aléatoire permet de résoudre le problème de boucle infinie. Avec un système à trois sphères noires, la lacune va effectuer des aller-retours autour de la frontière entre les domaines. Choisir la priorité de façon aléatoire permet de résoudre ce problème. La lacune aura une chance sur deux de se déplacer à gauche à chaque pas, quelle que soit sa position. On retrouve bien les résultats du BKL.

Ce résultat peut être étendu au cas général. Soit un système avec deux domaines A et B, avec chacun un taux de réaction totale de T_A et T_B . Chacun contient un atome a_A et a_B , avec des probabilités de se déplacer vers un site conflictuel p_A et p_B . L'algorithme BKL donne les probabilités de transition suivantes :

$$\begin{aligned} \text{particule } a_A \quad p(\text{mouvement de } a_A) &= \frac{p_A}{T_A+T_B} \\ \text{particule } a_B \quad p(\text{mouvement de } a_B) &= \frac{p_B}{T_A+T_B} \end{aligned}$$

Supposons $T_A > T_B$. On obtient :

$$p(\text{mouvement de } a_A) = \frac{p_A}{T_A} * \left(1 - \frac{p_B}{T_A}\right)$$

La probabilité de mouvement de l'atome A est donc celle du mouvement de A s'il n'y avait pas d'interaction, minorée par la probabilité d'un conflit avec B.

$$p(\text{mouvement de } a_B) = \frac{p_B}{T_A} * \left(1 - \frac{p_A}{T_A}\right)$$

$$p(\text{conflit}) = \frac{p_A p_B}{T_A^2}$$

En cas de conflit, on donne la priorité à l'atome a_B avec une probabilité x . On obtient :

$$p(\text{mouvement de } a_B) = \frac{p_B}{T_A} * \left(1 - \frac{p_A}{T_A}\right) + \frac{p_A p_B}{T_A^2} * x$$

Or $p(\text{mouvement de } a_B) = \frac{p_B}{T_A+T_B}$ dans un BKL, soit : $x = \frac{p_A T_B + p_A T_A + T_A T_B}{p_A (T_A T_B)}$
 Cette probabilité résout le conflit avec les mêmes résultats que l'algorithme BKL. On retrouve également le résultat du cas particulier énoncé ci-dessus, avec $p_A = T_A = p$ et $p_B = T_B = p'$.

Nous venons de présenter ici une méthode de résolution des conflits qui permet d'obtenir un algorithme BKL parallélisable en utilisant les domaines. Cette version est de plus rigoureuse avec une erreur nulle, quelles que soient la variabilité des probabilités de mouvement et la taille des domaines. Cependant, implémenter cette méthode est coûteux en temps de développement, et nous avons choisi d'utiliser une autre méthode. La partie suivante présente cette méthode : celle de l'échantillonnage.

2.3 Méthode d'échantillonnage

Les algorithmes d'échantillonnages sont une classe d'algorithmes *embarrassingly parallel*. Ils consistent à simuler un grand nombre de systèmes, puis à

choisir celui qui est le plus proche de la convergence. Ils permettent d'accélérer la convergence d'un système en utilisant la fluctuation statistique des algorithmes stochastiques.

Nous allons d'abord présenter le principe de l'échantillonnage, ainsi que les diverses méthodes utilisées. Dans un deuxième temps, l'implémentation de cette méthode dans un BKL sera présentée. Enfin, nous concluons sur les corrections à apporter afin de récupérer des données sans biais d'échantillonnage.

2.3.1 Le principe

L'échantillonnage est une méthode utilisée principalement en dynamique moléculaire[5]. L'idée de base est de réaliser plusieurs simulations, de sélectionner celle qui est la plus proche d'un point de convergence désiré, puis de recommencer à partir de ce nouveau point de départ.

Il existe de nombreux algorithmes différents pour réaliser un échantillonnage. Tous ont la même fonction : accélérer la simulation d'événements rares. Les méthodes sont principalement dérivées de l'échantillonnage de flux vers l'avant (*Forward Flux Sampling*, FFS).

Afin de pouvoir réaliser un FFS, il est nécessaire de définir une direction de réaction, puis un sens. Ceci est réalisé par le biais d'un paramètre d'ordre λ qui permettra de mesurer la progression de chaque simulation par rapport à l'état final désiré. Par exemple, si l'on souhaite réaliser une intercalation, λ peut être la concentration en intercalants au sein du système.

Plusieurs simulations sont ensuite réalisées : elles constitueront le panel parmi lequel l'échantillonnage sera effectué. Ces simulations peuvent être distribuées sur un ensemble de processeurs, et ne nécessitent pas d'être réalisées en simultané à la différence d'un BKL en domaines. Une fois la "meilleure" simulation sélectionnée, un nouveau panel sera créé en partant de cette simulation. Le processus sera ensuite itéré jusqu'à convergence.

L'algorithme détaillé contient donc les étapes suivantes :

1. Sélection d'un paramètre d'ordre λ , qui mesure l'avancement de la simulation. Il faut déterminer λ_0 , l'ordre initial du système, et λ_{final} , l'ordre recherché ;
2. Création d'un ensemble de N valeurs $\lambda_i, i \in [0; N]$, avec $\lambda_{i-1} < \lambda_i < \lambda_{\text{final}}$;
3. Création d'un état initial e_0 d'ordre λ_0 ;
4. *Distribué* : lancement de M simulations à partir de l'état e_{j-1} d'ordre λ_{j-1} , où j est le pas d'échantillonnage en cours ;
5. *Distribué* : calcul des $\lambda_k, k \in [1; M]$. Arrêt des simulations dès que $\max_k(\lambda_k) \geq \lambda_j$;
6. Itération à partir de l'étape 4. Arrêt de la simulation après N itérations ;
7. Corriger le temps de simulation.

L'étape 4 nécessite de réaliser plusieurs simulations à partir d'un même état e_{j-1} . Le but de l'échantillonnage est d'utiliser la variabilité des processus stochastiques. Il est donc nécessaire d'utiliser une méthode qui ne soit pas déterministe. L'algorithme BKL est donc un bon candidat, puisque la sélection aléatoire des mouvements va faire diverger les différentes simulations.

La dernière étape consiste à corriger le temps de simulation. En effet, puisque nous allons sélectionner les simulations ayant le plus progressé, il va y avoir un biais dans le temps de simulation qu'il faut corriger par un traitement statistique.

Nous allons maintenant présenter notre implémentation de l'échantillonnage, adaptée pour pouvoir l'utiliser avec notre logiciel de BKL sur réseau.

2.3.2 Implémentation avec un BKL

Le principe reste le même : réaliser plusieurs simulations, qui vont former un panel d'échantillonnage. Une fois l'échantillonnage réalisé, on réitère avec le nouvel état atteint.

Cet algorithme a été utilisé pour accélérer la convergence de l'intercalation du lithium dans le graphite. Nous avons défini dans ce cas la concentration de lithium dans notre échantillon comme paramètre d'ordre λ . Les paramètres d'ordre de toutes les simulations vont être sauvegardés dans une matrice $L = (\lambda_{l,m})_{1 \leq l \leq N, 1 \leq m \leq M}$, où M est le nombre de simulations par panel d'échantillonnage et N le nombre total d'échantillonnages réalisés.

L'algorithme que nous avons utilisé était le suivant :

1. Le paramètre d'ordre λ est la concentration en lithium de notre système. On débute donc avec $\lambda_0 = [Li]_{\text{initiale}}$;
2. On définit un objectif d'ordre λ_{final} pour arrêter la simulation ;
3. Création d'un état initial e_0 d'ordre λ_0 ;
4. *Distribué* : lancement de M simulations BKL à partir de l'état e_{j-1} d'ordre λ_{j-1} , où j est le pas d'échantillonnage en cours. On obtient les états finaux des simulations $e_{j,k}$, $k \in [1; M]$;
5. *Distribué* : calcul des λ_k , $k \in [1; M]$;
6. Sauvegarde de l'état ayant le plus progressé $e_j = e_{j,k'}$, avec $\lambda_{k'} = \max_k(\lambda_k)$, $k \in [1; M]$. Remplissage de la ligne j de la matrice $L = (\lambda_{l,m})_{1 \leq l \leq j, 1 \leq m \leq M}$;
7. Itération à partir de l'étape 3. Arrêt de la simulation si $\lambda_{k'} \geq \lambda_{\text{final}}$;
8. Corriger le temps de simulation (la correction dans notre cas est détaillée dans la partie suivante).

Dans cette implémentation, nous ne fixons pas à l'avance la liste des λ_i intermédiaires. Ceci nous permet de réaliser des simulations à temps simulé constant au lieu de se focaliser sur le paramètre d'ordre. De plus, comme chaque simulation contient environ la même concentration en atomes capables de se déplacer, le temps de calcul est très proche pour chaque simulation BKL au sein d'une étape. Avoir des temps de calcul similaires permet, lors des calculs sur un supercalculateur, de pouvoir optimiser les réservations des CPU ainsi que de pouvoir prédire avec une faible erreur le temps réel que va nécessiter l'ensemble des échantillonnages.

Il est à noter que cette méthode permet d'accélérer la convergence de la simulation, et donc de réduire le temps de calcul. Malheureusement elle ne permet pas de supprimer les problèmes liés à la taille du système que nous avons évoqués précédemment, ce qui est accompli par l'algorithme en domaines.

Cette implémentation permet de ne sauvegarder qu'un seul état pour chaque échantillonnage. C'est un gain en mémoire très intéressant lorsque l'on va réaliser

un échantillonnage parmi un panel de l'ordre d'une centaine de simulations. On conserve cependant la paramètre d'ordre de chaque simulation, ce qui nous permettra de corriger le temps de simulation. Nous allons maintenant détailler comment corriger le temps simulé après l'échantillonnage.

2.3.3 Correction du temps échantillonné

Lors de l'échantillonnage, chaque simulation BKL du panel simule un temps Δt . La concentration finale obtenue après N échantillonnages est donc obtenue avec un temps simulé total de $N \times \Delta t$.

Cependant, puisque nous avons artificiellement accéléré la simulation par l'échantillonnage, ce temps total simulé ne correspond pas au temps simulé auquel le système convergerait après une simulation BKL sans échantillonnage. Il faut donc corriger ce temps de simulation, en calculant le temps moyen t_{moyen} correspondant sans échantillonnage.

Chaque échantillonnage a été réalisé avec un panel de M simulations, chacune ayant simulé un temps Δt . Après N échantillonnages, on a obtenu un état e_N avec un paramètre d'ordre $\lambda_N \geq \lambda_{\text{final}}$. Nous avons donc une matrice de paramètres d'ordres $L = (\lambda_{i,m})_{1 \leq i \leq N, 1 \leq m \leq M}$, qui contient l'ensemble des paramètres d'ordre de toutes les simulations BKL réalisées.

La première étape est de créer une liste de N paramètres d'ordre. Cette liste va permettre de trier l'ensemble des simulations dans une matrice de transition entre différents états intermédiaires dont le paramètre d'ordre est connu. On construit le vecteur tri_i , $i \in [0, N + 1]$ suivant :

$$tri_i = \frac{\lambda_{i-1} + \lambda_i}{2}, \quad i \in [1, N], \quad tri_0 = \lambda_0, \quad tri_{N+1} = \lambda_N$$

Ce vecteur permet ensuite de classer les résultats des simulations parmi $N + 1$ états intermédiaires. Il est alors possible d'extraire de L une matrice T de taille $(N + 1) \times (N + 1)$ qui contient les taux de transition entre les différents états $e_{tri_{i-1} \leq \lambda < tri_i}$, $i \in [1, N + 1]$. Cette matrice contient à chaque colonne j le taux de transfert de l'état $e_{tri_{j-1} \leq \lambda < tri_j}$ vers l'ensemble des autres états $e_{tri_{i-1} \leq \lambda < tri_i}$, $i \in [1, N + 1]$.

$$T_{i,j} = \sum_{k=1}^N \delta_{tri_{i-1} \leq L_{j,k} < tri_i}, \quad i \in [1, N + 1], j \in [1, N]$$

Comme la simulation est arrêtée dès que le paramètre d'ordre atteint λ_{final} , on considère que lorsque le système atteint l'état final il y reste. La dernière colonne de la matrice est donc $T_{i,N+1} = \delta_{i,N+1}$.

Cette matrice contient des taux de transition. On obtient la matrice des probabilités de transition P entre les états avec la formule suivante : $P = T/M$, où M est le nombre de simulations que contient le panel.

Nous avons une probabilité de transition entre tous les états possibles entre λ_0 et λ_{final} . Ces probabilités de transitions étant obtenues pour un Δt constant, on peut retrouver le temps moyen mis entre un état initial $e_{tri_{i-1} \leq \lambda < tri_i}$ et un état final $e_{tri_{j-1} \leq \lambda < tri_j}$ par la formule suivante :

$$\langle t_{i,j} \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} k \times \Delta t \times v_{\text{final}}^T P^k v_{\text{initial}}, \quad i, j \in [1, N + 1]^2$$

Où $v_{\text{initial}}(k) = \delta_{i,k}$ et $v_{\text{final}}(k) = \delta_{j,k}$.

Cette méthode permet de corriger l'erreur induite sur le temps de simulation par l'échantillonnage, ainsi que de calculer le temps moyen mis pour transiter entre deux états pour chaque valeur possible de λ .

La méthode d'échantillonnage est maintenant complète. Nous avons présenté dans ce chapitre deux méthodes permettant d'accélérer les calculs BKL. La première est centrée sur un découpage en domaines, mais nécessite une implémentation plus compliquée. La seconde, plus simple à mettre en place, ne permet pas de supprimer complètement le problème de la complexité élevée de l'algorithme BKL en fonction de la taille du système.

Certains problèmes ne sont cependant toujours pas solubles avec ces méthodes. Ces deux méthodes sont centrées sur une évolution macroscopique du système, et donc un traitement macroscopique. Nous allons voir dans la partie suivante comment traiter un problème récurrent dans les BKL : les bassins énergétiques.

Chapitre 3

Les solutions aux bassins énergétiques

Nous avons vu dans le chapitre précédent deux méthodes permettant d'accélérer les simulations BKL : le découpage en domaines du système, et l'échantillonnage sur plusieurs simulations. Ces deux méthodes ont cependant quelques inconvénients, dont un qui est intrinsèque au BKL. En effet ces deux méthodes ne modifient pas le comportement du BKL, et conserve donc certaines de ses faiblesses.

Si nous simulons le comportement d'un seul défaut, par exemple, découper le système en domaines ne permet aucun gain. Seul le cœur contenant le défaut va réaliser des événements non-nuls, les autres cœur ne réaliseront que des événements nuls et les communications entre les cœurs vont ralentir la simulation.

De façon comparable, l'échantillonnage permet d'augmenter de quelques ordres de grandeur le nombre de configurations étudiées, mais à la condition que les simulations soient décorréliées de leur état initial. Cette corrélation est souvent induite par les bassins énergétiques.

Or, dans le cas de nos simulations concernant le silicium et ses défauts ponctuels, ces deux cas sont rencontrés simultanément. Il faut donc mettre au point une autre solution, qui permette de se soustraire à ces deux limites.

Nous allons dans une première partie expliciter ce qu'est un bassin énergétique, ainsi que les difficultés créées lors d'un BKL par ces bassins. Nous allons également présenter les solutions existantes et leurs limites dans le cas des défauts du silicium.

La seconde partie est consacrée à la solution que nous proposons dans le cas de bassins énergétiques dont l'existence est connue avant la simulation BKL. En regroupant certains micro-états du modèle physique, il est possible de créer un KMC événementiel. Dans ce cas, les mouvements qui ralentissent les simulations BKL seront supprimés afin de ne conserver que les événements qui nous intéressent, dans notre cas les mouvements diffusifs.

La dernière partie présente une méthode de création d'états fictifs, qui permet de contourner deux problèmes inhérents à notre logiciel de KMC : le mouvement limité à deux sites, ainsi que l'influence de la taille du voisinage sur la vitesse de calcul. Nous allons démontrer sous quelles conditions ces états n'induisent pas d'erreur, puis présenter notre implémentation.

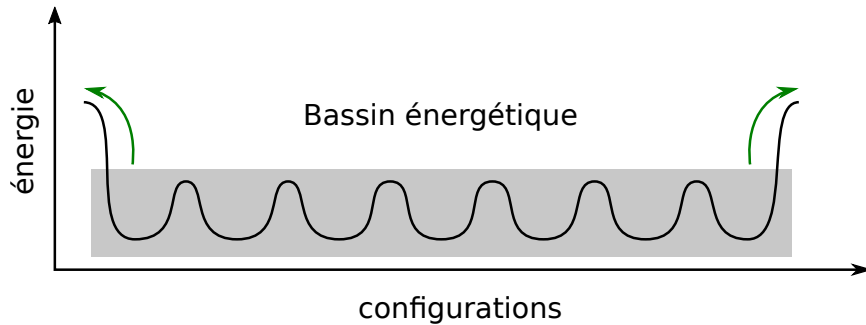


FIGURE 3.1 – Schéma d'un bassin énergétique. Plusieurs mouvements sont possibles à l'intérieur du bassin, représenté en gris, tous à faible coût par rapport au coût de sortie du bassin, en vert.

3.1 Le problème des bassins énergétiques

Les solutions présentées précédemment ne permettent pas de résoudre l'ensemble des problèmes qui peuvent apparaître lors d'une simulation BKL. Un problème récurrent observé dans ce cas là est l'existence de super-bassins énergétiques[18]. Ces bassins sont une zone du système où les particules bougent à un faible coût, sans pour autant créer de modifications notables dans le système.

L'algorithme BKL passe alors un nombre de pas considérable à calculer des mouvements inutiles. Plusieurs solutions existent déjà, qui consistent principalement à traiter ces bassins comme un seul état afin de ne calculer que les mouvements de sortie[51, 32, 72].

Nous allons commencer par décrire le comportement d'un BKL dans un bassin énergétique. Une fois ce problème clairement identifié, nous allons présenter les solutions existantes. Enfin, nous montrerons leurs limites dans le cadre de nos modèles physiques.

3.1.1 Définition d'un bassin énergétique

Un bassin énergétique est défini comme une zone de l'espace des configurations où les divers mouvements sont réalisés avec une faible énergie. La notion de faible est ici primordiale, nous allons donc détailler son sens. L'énergie d'un mouvement est faible quand il est très fortement probable par rapport aux mouvements de sortie du bassin[18].

Le schéma d'un bassin est représenté figure 3.1. Le bassin est représenté en gris, les mouvements de sortie du bassin par les flèches vertes. Le bassin étant une zone plus stable que le reste des configurations possibles du système, le système va très probablement arriver dans un de ces états.

Une fois que le système est dans un de ces états, il va se déplacer au sein de ce bassin. Un bassin énergétique est donc défini par rapport aux probabilités de sortie, et non par rapport à l'énergie de la configuration. Il faut donc tenir compte des différences énergétiques entre les états, mais également des barrières énergétiques entre tous les états de sortie du bassin et de la température.

Température (K)	300	600	900	1200
$p(\text{sortie})$	4×10^{-9}	6×10^{-5}	2×10^{-3}	8×10^{-3}

TABLE 3.1 – Chances de sortie par rapport à celles de migrer au sein d’un bassin énergétique de $0,5 \text{ eV}$ en fonction de la température.

Si l’on imagine un mouvement d’un coût de $0,45 \text{ eV}$ par exemple, et une différence énergétique de $0,5 \text{ eV}$ entre le bassin et les configurations extérieures, le rapport des probabilités de sortie par rapport à celles de migrer dans le bassin, en fonction de la température, est donnée par le tableau 3.1. Ainsi en fonction de la température, on va sortir en moyenne en un millier de pas ou en plusieurs milliards.

Ainsi, une même barrière de sortie peu ou non créer un bassin, selon que l’on peut en sortir en une centaine de pas, ce qui est tolérable, ou en plusieurs milliards, voire plus, ce qui rend toute simulation impossible.

Il est donc peu probable de sortir du bassin. Ceci va biaiser l’échantillon, qui sera constitué seulement de mouvements au sein de ce bassin. L’espace des configurations sera mal échantillonné, il sera donc impossible de calculer une moyenne correcte sur cette simulation. Or les méthodes Monte-Carlo sont basées sur le principe d’ergodicité, qui n’est théoriquement valable que pour des moyennes exactes, et utilisable dans le cas de moyennes raisonnablement exactes.

De plus, si l’objectif est de simuler l’évolution du système durant un temps donné, il va falloir un nombre très grand de pas de simulations. En effet, au sein du BKL, le pas de temps est incrémenté en fonction des taux des divers mouvements. Or, les taux de mouvements étant élevés au sein d’un bassin du fait de l’énergie de barrière faible, le pas de temps va être très réduit.

Il est donc nécessaire de trouver des méthodes qui permettent de résoudre le problème des bassins énergétiques. Plusieurs méthodes sont présentées dans la partie suivante.

3.1.2 Solutions existantes

Afin de faire face aux problèmes posés par les bassins énergétiques, plusieurs modifications ont été proposées. Ces solutions sont des modifications de l’algorithme initial qui permettent de prendre en compte ces bassins différemment du reste du système, dans un BKL[51, 32], ou pour des simulations de dynamique moléculaire [72].

La majorité de ces algorithmes fonctionne en deux temps : tout d’abord, il cherchent à identifier le bassin énergétique. Ils proposent ensuite des mouvements alternatifs permettant de sortir du bassin. L’aspect primordial de ces solutions est la détection des bassins.

À chaque étape de BKL, la liste des mouvements possible de la configuration en cours du système est créée. Analyser ces différents mouvements est une des possibilités. Il est possible de fixer une valeur d’énergie en-dessous de laquelle les mouvements sont considérés comme étant potentiellement dans un bassin. La principale limite de cette solution est que les mouvements à faible coût énergétique peuvent être nombreux, et forcer à étudier de nombreuses configurations. Il y a de plus des systèmes où seule l’énergie de liaison des différents états va changer, et non l’énergie de barrière.

Afin de contourner ce problème, il est possible d'analyser directement l'évolution du système de façon globale. On peut définir un temps minimal Δt_{\min} , en dessous duquel on considère que l'évolution du système est trop lente. Si durant plusieurs mouvements, l'évolution reste trop lente, alors on définit l'état en cours comme membre d'un bassin[32].

Il faut dans un second temps identifier clairement les états membre de ce bassin. On construit alors la liste des états de ce bassin ainsi que les mouvements associés qui le parcourent, généralement durant l'exploration du bassin. On obtient alors une carte de tous les états localisées sur le premier état identifié du bassin[101].

Une fois la carte complète, il faut identifier les mouvements "lents", ou peu probables, qui vont faire sortir le système du bassin. Il faut déterminer le temps moyen de sortie du super bassin $\langle t_{\text{sortie}} \rangle$, ce qui peut être fait de diverses façons[32]. On choisit alors aléatoirement un de ces mouvements lents, et l'on force le système à sortir du bassin. Le temps est ensuite incrémenté de $\langle t_{\text{sortie}} \rangle$.

Ce type de solution est performante, car elle permet de calculer les super-bassins au fur et à mesure de leur apparition. Il n'est donc pas nécessaire de les identifier avant. Par contre, elle nécessite de garder en mémoire suffisamment d'états de système pour pouvoir identifier les super-bassins. De plus, on passe un temps certain à calculer les temps moyens de sortie et à établir la carte du bassin.

3.1.3 Les limites dans notre cas

Nous venons de voir une solution fréquemment utilisée pour résoudre le problème des bassins énergétiques. Cette solution consiste dans un premier lieu à identifier les bassins, puis à forcer leur sortie.

Cependant, cette solution a des limites qui, dans certains cas, la rendent peu efficace. La première limite est que dans certains cas, il y a des mouvements internes au bassin qui nous intéressent. C'est le cas du complexe formé par la lacune et l'oxygène dans le silicium, un complexe étudié en détail plus loin dans cette thèse.

Un bassin peut contenir, parmi un ensemble de mouvements qui ne font pas progresser la simulation, un mouvement important qui crée de la diffusion ou un autre phénomène, cette solution devient inadéquate. Il faudrait pouvoir reconnaître ce mouvement spécifique, et l'identifier comme un des mouvements de sortie, même s'il entraîne une transition entre deux états du bassin.

Si les simulations KMC sont réalisées avec de grands écarts de température, il faut également définir une règle pour la construction du bassin qui ne dépend pas de celle-ci. Or, avec une température plus élevée, nous avons vu que les barrières énergétiques peuvent créer un bassin, ou n'avoir que peu d'importance.

La sélection d'un Δt_{\min} peut être une solution, mais il se pose alors un autre problème. À haute température, si les concentrations en défauts sont faibles (ce qui est le cas dans nos échantillons de silicium), il peut y avoir plusieurs milliers de pas avant que deux défauts se rencontrent.

Pour reprendre l'exemple de la lacune et de l'oxygène, la lacune diffuse à faible coût tant qu'elle n'a pas rencontré d'oxygène. Or, avec une concentration relative de 10^{-5} , il va y avoir beaucoup de mouvements à faible coût qui ne sont pourtant pas associés à un bassin. Il y a alors le risque que l'algorithme détecte l'ensemble de la simulation comme un bassin, ce qui est impossible.

L'avantage principal que nous avons est que nous traitons des défauts ponctuels, dont les interactions sont connues grâce aux calculs DFT. La concentration en défaut migrants étant très faible, il n'y en a généralement qu'un par simulation. Toutes les configurations possibles sont donc dénombrables et suffisamment peu nombreuses pour être traité analytiquement.

Ce cas précis a déjà été évoqué, et la meilleure solution proposée consiste à intégrer ces cas particuliers au préalable comme bassins connus dans l'algorithme[32]. Cependant, puisque tous les cas particuliers sont connus, nous avons choisi de les intégrer directement au sein du modèle physique au lieu de modifier l'algorithme.

C'est pourquoi nous avons modéliser le regroupement d'états, qui nous permet de remplacer les bassins par un seul état physique dont le comportement est prévu à l'avance.

3.2 Le regroupement d'états

Nous avons vu dans la partie précédente une solution pour gérer le problème des bassins énergétiques. Cependant cette solution est peu adaptée à notre cas particulier. C'est pourquoi, au lieu de modifier l'algorithme du BKL afin de traiter ces cas, nous allons modifier le modèle de notre système.

Les bassins sont traités en calculant le temps moyen de sortie, et en forçant ensuite le système à sortir du bassin. Nous nous sommes inspiré de cela en créant des modèles où les bassins sont supprimés, grâce à un regroupement des états internes aux bassins. Il ne reste alors que les mouvements pertinents, qui mènent à la diffusion des espèces ou à la sortie du bassin.

Nous allons dans un premier temps présenter la loi d'Arrhenius, qui est à la base du regroupement des états. Dans un second temps, nous allons présenter la méthode de calcul pour obtenir les informations pertinentes du regroupement des états. Enfin, nous expliquerons l'importance du traitement des états dégénérés.

3.2.1 Loi d'Arrhenius

La loi d'Arrhenius décrit tout phénomène dont l'activation est déclenchée par agitation thermique. Éditée en 1889 sur la base d'observations empiriques, elle s'applique principalement en chimie mais trouve également sa place dans tous les domaines où l'agitation thermique est le principal moteur. Si le phénomène est décrit par une barrière à franchir d'énergie E_b , alors la probabilité de franchissement est proportionnelle à $e^{-\beta E_b}$. Si le franchissement est associé à un mécanisme mesurable (la diffusion, par exemple), on peut tracer $\ln(D)$ en fonction de $1/T$, afin de retrouver E_b , l'énergie de barrière effective du système. La loi prédit que la courbe tracée sera une droite affine, de coefficient directeur $-E_b$.

Cette loi s'observe avec le système suivant. Soit un système de $N - 2$ atomes C, avec un premier défaut A immobile, et un second défaut B qui migre avec une barrière de $E_b = 0,3 eV$. L'énergie de liaison entre A et B est de $\Delta E = 1 eV$. On simule la diffusion de B en fonction de la température et du nombre d'atomes N.

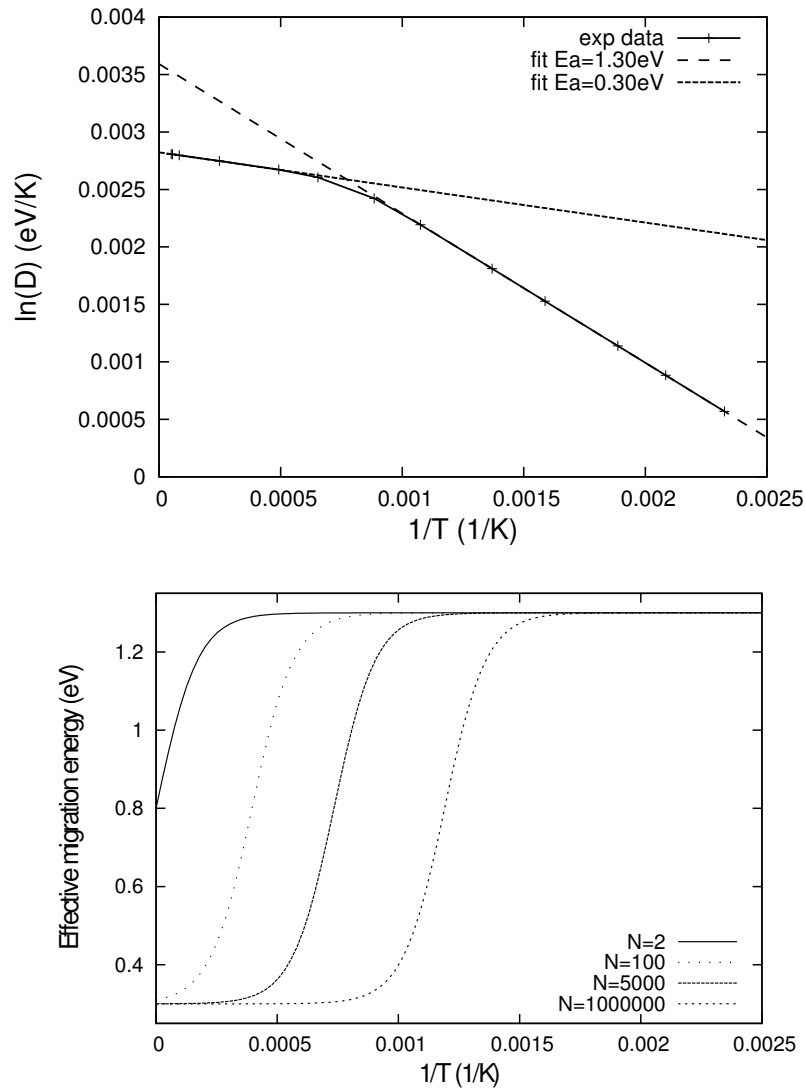


FIGURE 3.2 – *Haut* Tracé de $\ln(D)$ en fonction de $1/T$, pour l'atome B. On observe deux régimes : un à basse température et l'autre à haute température. *Bas* Tracé de l'énergie effective de migration \tilde{E}_b en fonction de $1/T$, pour différents nombres d'atomes N considérés.

La figure 3.2 présente le logarithme de la diffusion de B en fonction de l'inverse de la température, ainsi que l'évolution de l'énergie effective de migration de B pour diverses concentrations. On observe que le système se comporte bien selon une loi d'Arrhenius par morceaux. Deux domaines sont présents avec chacun leur énergie effective de migration E_b à hautes températures et $E_b + \Delta E$ à basse température. La concentration en A et en B a un impact sur la température de transition entre ces deux énergies.

À haute température, sortir du piège se fait en peu de temps étant donnée la forte énergie thermique. Le piège étant fortement dilué dans un milieu empli de C, l'atome B ne "voit" plus le piège. Le temps de sortie est très réduit, B diffuse donc majoritairement dans un milieu constitué uniquement de C avec une énergie d'activation E_b .

À basse température, le temps de sortie est bien supérieur au temps passé à diffuser entre des atomes C. Le phénomène impactant le plus la diffusion est alors la sortie de B du complexe A-B, avec une énergie $E_b + \Delta E$.

Pour retrouver ce comportement, on suppose que la diffusion d'un système est égale à la diffusion de l'ensemble des micro-états du système, moyenné par leur probabilité d'occupation. On a donc :

$$D = \sum_l p(e_l) * D(e_l)$$

Où l est un micro-état du système, $p(e_l)$ est la probabilité d'être dans l'état l , et $D(e_l)$ le facteur de diffusion associé à cet état.

Nous cherchons à obtenir \tilde{E}_m l'énergie de migration effective correspondant à l'énergie d'activation d'une migration, et m l'ensemble des micro-états atteignables depuis l . $e_{l \rightarrow m}$ est la transition entre les états l et m de barrière énergétique $E_f^l + E_b^{l \rightarrow m}$. Avec :

$$\tilde{E}_m = -\frac{\partial \ln(D)}{\partial \beta} \text{ et } D(e_l) = \sum_m e^{-\beta E_b^{l \rightarrow m}}$$

On peut alors dérouler le calcul suivant :

$$\begin{aligned} \tilde{E}_m &= -\frac{\partial \ln(D)}{\partial \beta} = -\frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial \beta} \\ &= -\sum_l \frac{D(e_l)}{D} \frac{\partial p(e_l)}{\partial \beta} - \sum_l \frac{p(e_l)}{D} \frac{\partial D(e_l)}{\partial \beta} \end{aligned}$$

Avec :

$$\begin{aligned} p(e_l) &= \frac{e^{-\beta E_f^l}}{\sum_l e^{-\beta E_f^l}} \\ \text{soit} \\ \frac{\partial p(e_l)}{\partial \beta} &= -E_f^l p(e_l) + \frac{e^{-\beta E_f^l} \times \sum_l E_f^l e^{-\beta E_f^l}}{(\sum_l e^{-\beta E_f^l})^2} \\ &= p(e_l) \left[\frac{\sum_l E_f^l e^{-\beta E_f^l}}{\sum_l e^{-\beta E_f^l}} - E_f^l \right] \end{aligned}$$

On calcule le second terme :

$$\begin{aligned} \sum_l \frac{p(e_l)}{D} \frac{\partial D(e_l)}{\partial \beta} &= \sum_l \frac{p(e_l) \frac{\partial D(e_l)}{\partial \beta}}{\sum_l p(e_l) D(e_l)} \text{ or } \frac{\partial D(e_l)}{\partial \beta} = \sum_m -E_b^{l \rightarrow m} e^{-\beta E_b^{l \rightarrow m}} \\ &= \sum_l \frac{\sum_m -E_b^{l \rightarrow m} e^{-\beta (E_b^{l \rightarrow m} + E_f^l)}}{\sum_{l,m} e^{-\beta (E_b^{l \rightarrow m} + E_f^l)}} \end{aligned}$$

On calcule le premier terme :

$$\begin{aligned}
\sum_l \frac{D(e_l)}{D} \frac{\partial p(e_l)}{\partial \beta} &= \sum_l \frac{D(e_l)}{\sum_l p(e_l) D(e_l)} p(e_l) \left[\frac{\sum_l E_f^l e^{-\beta E_f^l}}{\sum_l e^{-\beta E_f^l}} - E_f^l \right] \\
&= \sum_l \frac{\sum_m e^{-\beta E_b^{l \rightarrow m}}}{\sum_l \frac{e^{-\beta E_f^l}}{\sum_l e^{-\beta E_f^l}} \sum_m e^{-\beta E_b^{l \rightarrow m}} \sum_l e^{-\beta E_f^l}} \frac{e^{-\beta E_f^l}}{\sum_l e^{-\beta E_f^l}} \left[\frac{\sum_l E_f^l e^{-\beta E_f^l}}{\sum_l e^{-\beta E_f^l}} - E_f^l \right] \\
&= \sum_l \frac{\sum_m e^{-\beta(E_b^{l \rightarrow m} + E_f^l)}}{\sum_{l,m} e^{-\beta(E_b^{l \rightarrow m} + E_f^l)}} \left[\underbrace{\frac{\sum_l E_f^l e^{-\beta E_f^l}}{\sum_l e^{-\beta E_f^l}}}_{E_f^f} - E_f^l \right]
\end{aligned}$$

Ce terme est constant, on le sort de la somme qui va se réduire à 1

$$= \frac{\sum_l E_f^l e^{-\beta E_f^l}}{\sum_l e^{-\beta E_f^l}} - \sum_l \frac{\sum_m e^{-\beta(E_b^{l \rightarrow m} + E_f^l)}}{\sum_{l,m} e^{-\beta(E_b^{l \rightarrow m} + E_f^l)}} [E_f^f]$$

$$\begin{aligned}
\tilde{E}_m &= \sum_l \frac{\sum_m e^{-\beta(E_b^{l \rightarrow m} + E_f^l)}}{\sum_{l,m} e^{-\beta(E_b^{l \rightarrow m} + E_f^l)}} [E_b^{l \rightarrow m} + E_f^l] - \frac{\sum_l E_f^l e^{-\beta E_f^l}}{\sum_l e^{-\beta E_f^l}} \\
&= \sum_{l,m} (E_f^l + E_b^{l \rightarrow m}) * p(e^{l \rightarrow m}) - \sum_l E_f^l \times p(e_l)
\end{aligned}$$

Où $e^{l \rightarrow m}$ est l'état barrière d'énergie $E_f^l + E_b^{l \rightarrow m}$.

L'énergie de migration effective d'un système peut s'écrire généralement sous la forme suivante :

$$\tilde{E}_m = \sum_{l,m} (E_f^l + E_b^{l \rightarrow m}) * p(e_{l \rightarrow m}) - \sum_l E_f^l * p(E_f^l) \quad (3.1)$$

Nous avons donc obtenu une équation qui permet de calculer l'énergie effective de migration de n'importe quel défaut en fonction de ses interactions avec les autres défauts. À partir de cette équation, nous pouvons en déduire qu'il est possible de réduire un bassin énergétique à une énergie effective. Cette énergie effective, de migration ou de séparation, va nous permettre de reproduire la physique des bassins en supprimant tous les mouvements inutiles. Nous décrivons ce processus dans la partie suivante.

3.2.2 Calcul des temps moyens

Grâce à la loi d'Arrhenius, nous avons montré qu'il est possible de décrire les événements thermiquement activés par un seul paramètre : une énergie effective. Nous avons montré qu'il est possible de calculer directement cette énergie effective en fonction de la température.

Si nous voulons calculer le comportement associé à un mouvement particulier au sein d'un bassin, ou pour sortir d'un bassin, il faut donc un seul paramètre. Cet unique paramètre descriptif est confirmé par le fait que les événements au sein d'un KMC obéissent à une loi de probabilité exponentielle [13, 33]. Cette loi reproduit bien le comportement sans mémoire d'une chaîne de Markov, ce qui est conforme à notre BKL.

Au sein d'un BKL, le taux d'un mouvement d'énergie E est donné par $\nu_0 e^{-\beta E}$, où $\beta = 1/k_B \times T$. Le temps moyen de sortie est donc $\langle t_{\text{sortie}} \rangle = 1/\nu_0 e^{-\beta E}$ pour un mouvement. Cette formule exprime donc la relation qu'il y a entre le temps moyen mis pour effectuer un mouvement et l'énergie effective de ce mouvement.

Nous allons donc calculer les temps moyens pour les mouvements importants, afin de pouvoir en déduire les énergies effectives grâce à la formule ci-dessus. Soit un système dans un micro-état l . Nous voulons calculer le temps moyen $\langle t_a \rangle$ mis pour effectuer un mouvement a .

$$\langle t_a \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} n \times \Delta t_l \times p_a \times p_{l \rightarrow l}^{n-1}$$

Ici p_a est la probabilité de choisir le mouvement a , et Δt_l le temps moyen de sortie de l'état l . $p_{l \rightarrow l}$ est la probabilité de rester dans l'état l . Si a est le seul mouvement permettant de sortir de l'état l , on a alors $p_{l \rightarrow l} = \bar{p}_a$.

On obtient alors :

$$\begin{aligned} \langle t_a \rangle &= \sum_{n=1}^{\infty} n \times \Delta t_l \times p_a \times p_{l \rightarrow l}^{n-1} \\ &= \Delta t_l \times p_a \times \sum_{n=1}^{\infty} n \times p_{l \rightarrow l}^{n-1} \\ &= \Delta t_l \times p_a \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\partial}{\partial p_{l \rightarrow l}} p_{l \rightarrow l}^n \\ &= \Delta t_l \times p_a \times \frac{\partial}{\partial p_{l \rightarrow l}} \sum_{n=1}^{\infty} p_{l \rightarrow l}^n \\ &= \Delta t_l \times p_a \times \frac{\partial}{\partial p_{l \rightarrow l}} \frac{p_{l \rightarrow l}}{1 - p_{l \rightarrow l}} \\ &= \Delta t_l \times p_a \times \frac{1}{(1 - p_{l \rightarrow l})^2} \end{aligned}$$

Soit, si $p_{l \rightarrow l} = \bar{p}_a$

$$= \frac{\Delta t_l}{p_a}$$

Le taux de sortie de l par le mouvement a est donc $\langle t_a \rangle = \frac{\Delta t_l}{p_a}$. On a donc supprimé tous les mouvements inutiles, il reste à trouver l'énergie effective correspondante en utilisant $\langle t_a \rangle = 1/\nu_0 e^{-\beta \tilde{E}_a}$.

Si jamais le mouvement a mène à un autre état m , lui aussi dans le bassin, il suffit d'itérer le processus. Si un mouvement b permet de sortir du bassin, on obtient alors :

$$\langle t_{a,b} \rangle = \frac{t_a}{p_b}$$

Dans ce traitement, nous avons considéré un seul mouvement a . Dans un cristal, il existe de nombreux états dégénérés dus à la symétrie du réseau. Nous allons maintenant prendre en compte ces dégénérescences.

3.2.3 Gestion des dégénérescences

Le traitement précédent est identique si l'on considère un ensemble de mouvements A au lieu d'un seul mouvement a . On obtient la même formule $\langle t_A \rangle = \frac{\Delta t_l}{p_A}$ avec $p_A = \sum p_a, a \in A$.

Si un état l possède n mouvements identiques a , qui mènent à m micro-états l' dégénérés, on obtient alors :

$$\langle t_{l \rightarrow l'} \rangle = \frac{\Delta t_l}{n \times p_a}$$

Il faut prêter un soin particulier aux dégénérescences lors de la construction du modèle. En effet, puisque l'on recrée un micro-état l_{group} , nous devons créer l'ensemble des mouvements permettant de passer de l_{group} à l' . S'il existe m états l' , il y aura donc m chemins de l_{group} à l' .

Le temps moyen de sortie sera donc $\langle t_{l_{group} \rightarrow l'} \rangle = 1 / \frac{1}{m \times \nu_0 e^{-\beta E_a}}$. Il faut donc compter attentivement non pas les mouvements possibles entre les états avant groupement, mais les mouvements entre l'état groupé et les états premiers voisins du bassin.

Par exemple, sur un réseau diamant, chaque atome a quatre voisins. Soit un défaut immobile A et un défaut mobile B avec un seul mouvement de site en site voisin. Si l'on regroupe les états A-B et A/B premiers voisins, il y a trois mouvements permettant de passer d'un état premier voisin donné à second voisin, mais douze mouvements permettant de passer de l'état groupé A-B et premiers voisins aux états seconds voisins.

Ces calculs peuvent devenir plus complexes en fonction du réseau lorsque l'on regroupe de plus en plus d'états. Toujours dans un réseau diamant, de second à troisième voisin, il y a soit deux soit trois mouvements possibles, soit vingt-quatre mouvements de l'état groupé A-B, premiers voisins, seconds voisins aux états troisièmes voisins.

Quand nous regroupons des états dégénérés, nous supposons que leur probabilité d'occupation est égale. En effet leur regroupement fait que l'information de la position exacte du système entre les divers micro-états est perdue. Cependant, puisque nous nous trouvons dans un bassin, il se passe un grand nombre de mouvements entre les divers micro-états avant de pouvoir sortir du bassin. Ainsi, l'approximation quant à l'équiprobabilité d'occupation des états est fondée quand les états sont dégénérés, c'est à dire avec les mêmes énergies et barrières énergétiques.

Nous venons ici de montrer comment obtenir les temps moyens de n'importe quel mouvement au sein d'un bassin. Il est alors possible de calculer le temps de sortie d'un bassin, mais aussi le temps correspondant à n'importe quel mouvement important interne au bassin. Il est donc possible de recréer des états regroupés dans notre modèle, qui ne prennent en compte que les mouvements importants que nous avons identifié.

3.3 Le mouvement obligatoire

Nous avons vu dans la partie précédente qu'il peut être intéressant de regrouper des états afin de supprimer des bassins énergétiques. Leur suppression nous permet d'explorer des échelles de temps plus grandes en supprimant la majorité des mouvements qui ne font pas progresser la simulation.

Certains des mouvements pour sortir des bassins peuvent mener à des états où plus de deux sites sont concernés par l'événement de sortie. De plus, il peut s'agir de sites éloignés si l'on a regroupé les états d'un grand voisinage. Or, nous avons montré qu'il est très coûteux d'augmenter la taille du voisinage, ce qui alourdirait considérablement la simulation uniquement pour gérer ces cas là.

Notre logiciel de KMC est limité à deux sites en interaction. Il fallait donc choisir entre pouvoir réaliser des mouvements à trois sites, voire plus, ou trouver une autre méthode. Cette autre méthode doit permettre de traiter des mouvements à plus longue portée, ainsi que des mouvements à plus de deux sites.

Pour cela, nous avons choisi de créer des états fictifs, qui force le système à exécuter une suite précise de mouvements menant à l'état final désiré. Ainsi, par une combinaison de mouvements à deux sites, il est possible de réaliser des mouvements à 3 sites ou plus.

Nous allons tout d'abord présenter la création de ces états fictifs, et démontrer qu'ils sont compatibles avec un BKL. Dans un second temps, nous allons détailler l'implémentation dans l'algorithme BKL ainsi que le surcoût de calcul engendré.

3.3.1 BKL et balance détaillée

Nous souhaitons donc pouvoir créer des états fictifs, qui n'ont aucun sens physique afin de pouvoir réaliser des événements qui ne se limitent pas à la portée du voisinage, ou qui impliquent plusieurs sites.

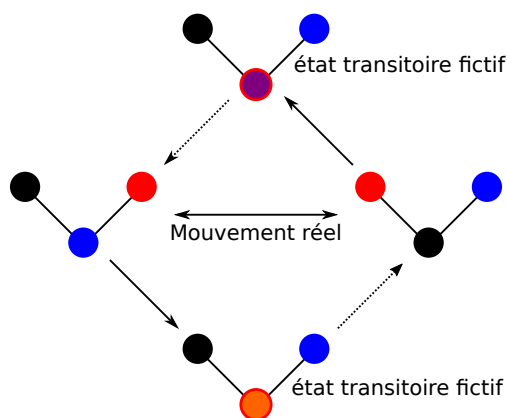


FIGURE 3.3 – Trois atomes différents échangent leur position de façon réversible. La création des états fictifs, en bas et en haut, permet de réaliser cet événement en deux mouvements, chacun n'impliquant qu'un seul site.

Un exemple de ces états est décrit figure 3.3. Trois atomes différents répartis sur trois sites doivent échanger leur position. L'événement physique est représenté en haut, l'état fictif est représenté en bas. L'événement implique trois sites.

En créant l'état transitoire orange, dont le seul mouvement possible est de s'échanger avec l'atome noir à gauche, il est possible de réaliser ce mouvement en

deux fois, avec seulement deux sites interagissant à chaque pas. Il faut cependant créer un second état transitoire, l'état violet qui s'échange avec l'atome bleu de droite, pour pouvoir réaliser le mouvement inverse.

De façon équivalente, cet événement ne nécessite qu'un voisinage aux premiers voisins, alors que l'échange se produit au second voisin. Il est ainsi possible de doubler la portée des mouvements en créant ces états fictifs.

L'idée de ces états étant présentée, nous allons montrer qu'ils sont compatibles avec les simulations Monte-Carlo. L'algorithme BKL fait partie de la famille des chaînes de Markov. Ceci signifie que l'algorithme de calcul n'a pas de mémoire : le calcul du pas $n + 1$ de BKL ne nécessite que de connaître l'état du système au pas n .

Les chaînes de Markov permettent de décrire tout système obéissant à la balance détaillée. Cela signifie qu'à l'équilibre, pour tout état k du système, la probabilité p_k d'occuper l'état k et les taux de transition $\tau_{l,k}$ de l'état k vers l'état l suivent l'équation suivante :

$$\tau_{l,k} \times p_k = \tau_{k,l} \times p_l$$

Or la création de ces états fictifs brise la balance détaillée. Dans l'exemple présenté, $\tau_{orange,gauche} \times p_{gauche} \neq \tau_{gauche,orange} \times p_{orange} = 0$, puisqu'il est impossible de passer de l'état orange à celui de gauche.

Nous allons montrer que sous certaines conditions, la balance détaillée est retrouvée. Soit un système contenant un ensemble de micro-états physiques l . On a défini un ensemble de micro-états fictifs l' . Notons $l'' = \{l, l'\}$. Pour le système avec états fictifs, les taux fictifs sont notés τ^f , et τ^r pour les taux du système réel. L'équation maîtresse définit alors l'évolution de la probabilité p_k d'occupation de l'état k :

$$\frac{\delta p_k}{\delta t} = \sum_{l'' \neq k} \tau_{l'',k}^f p_k - \tau_{k,l''}^f p_{l''}$$

On décompose la somme sur l'' en une somme sur les états physiques et une sur les états fictifs :

$$\frac{\delta p_k}{\delta t} = \sum_{l \neq k} \tau_{l,k}^f p_k - \tau_{k,l}^f p_l + \sum_{l' \neq k} \tau_{l',k}^f p_k - \tau_{k,l'}^f p_{l'}$$

Si l'on définit les probabilités et les taux des états fictifs avec l'équation suivante :

$$\tau_{l,l'}^f p_{l'} + \tau_{l',k}^f p_k = \tau_{l,k}^r p_k$$

Les sommes se réduisent alors et on obtient directement :

$$\frac{\delta p_k}{\delta t} = \sum_{l \neq k} \tau_{l,k}^r p_k - \tau_{k,l}^r p_l$$

On retrouve ainsi l'équation maîtresse du système réel, et donc la balance détaillée. Or, la balance détaillée est une condition suffisante pour pouvoir traiter un système à l'équilibre avec une simulation MC. Afin de simplifier les calculs, nous définissons $p_{l'} = 0$, ce qui permet de respecter la définition choisie des taux. On a alors $\tau_{l',k}^f = \tau_{l,k}^r$ où l' est le micro-état fictif permettant de transiter de k à l .

Nous venons de montrer que le rajout des états fictifs n'influe par sur la simulation, à condition de définir correctement les taux et probabilité liant les états fictifs aux états réels. Nous allons maintenant expliciter l'implémentation que nous avons choisie pour respecter ces conditions.

3.3.2 Implémentation

Nous avons montré dans la partie précédente que les micro-états fictifs permettaient de créer des événements plus complexes que ceux gérés par notre logiciel de KMC, tout en préservant la balance détaillée. La seule condition est qu'il faut que la probabilité de se trouver dans ces états soit nulle.

Afin de réaliser cela, nous avons choisi de ne pas incrémenter le temps lorsque l'on traite un mouvement obligatoire résultant d'un état fictif. Il faut donc être capable de détecter les états fictifs. Nous fixons comme condition qu'un mouvement de sortie d'un état fictif doit avoir une barrière énergétique et une différence d'énergie nulle avec l'état physique auquel il mène. Ainsi, nous pouvons les détecter au sein du BKL.

L'algorithme BKL devient alors :

1. Fixer le temps initial $t = t_0$. Choisir un état de départ e_i ;
2. Établir la liste taux de transition $\tau_{i \rightarrow j}$, de l'état i vers l'ensemble des autres états j . Si lors de la création, un mouvement obligatoire est détecté ($E_b = 0$ et $\Delta E = 0$), la valeur *MvtObligatoire* est mise à "vraie" ;
3. Si la valeur *MvtObligatoire* est vraie, on réalise le mouvement obligatoire. *MvtObligatoire* est mise à "faux". On retourne ensuite à l'étape précédente.
4. Calculer la fonction cumulative du taux de transfert : $T_i, k = \sum_j^k \tau_{i \rightarrow j}$ où k varie de 1 à N_i , le nombre de mouvements permettant la sortie de i . On a alors T_{i, N_i} le taux total de sortie de l'état i ;
5. Obtenir un nombre pseudo-aléatoire uniforme $a \in]0; 1]$;
6. Trouver le mouvement j tel que $T_{i, j-1} < a \times T_{i, N_i} \leq T_{i, j}$;
7. Effectuer l'événement j ;
8. Actualiser le temps : $t = t - \ln(b)/T_{i, N_i}$, avec la variable aléatoire uniforme $b \in]0; 1]$;
9. Itérer à partir de l'étape 2.

Ainsi, s'il n'y a pas de mouvement obligatoire, chaque pas de KMC ne nécessite que deux tests de conditions supplémentaire. De plus, la réalisation du mouvement obligatoire est bien plus économe en calcul que la réalisation du reste des étapes.

Maintenant que nous pouvons traiter ces états, nous allons observer les changements de complexité que ces états peuvent induire. Pour un événement à plusieurs sites, il faut un mouvement obligatoire supplémentaire par site en plus de 2. L'ordre de grandeur du nombre de pas requis pour réaliser la simulation n'est pas changé.

Nous avons vu qu'il est également possible réaliser des mouvements avec une portée doublée par rapport au voisinage du modèle. Un voisinage aux premiers voisins permet de traiter des mouvements aux seconds voisins. La complexité du BKL en fonction du voisinage est cubique. Diviser par deux la distance du

voisinage permet de gagner un facteur 8 sur la simulation. Cependant, il faut alors deux pas de KMC pour réaliser ces mouvements. Le gain final est toujours d'un facteur 4, ce qui est une bonne accélération du BKL.

Le rajout des états fictifs a donc un impact faible sur les performances du BKL, voire un impact positif. Cette technique est donc utilisable à grande échelle, à condition de construire des modèles adaptés, en prenant en compte la condition $\tau_{l,l'}^f p_{l'} + \tau_{l',k}^f p_k = \tau_{l,k}^r p_k$.

Nous pouvons avec ces états fictifs traiter le problème des bassins énergétiques, en profitant du fait qu'ils ont été calculé par DFT et donc qu'ils sont traitables analytiquement lors de la création du modèle.

3.3.3 Conclusion

Nous avons ici construit une méthode de simulation multi-échelles. Basée sur des calculs à l'échelle atomique grâce à la DFT, elle utilise les méthodes MC et KMC pour extraire les paramètres pertinents qui ont un effet à l'échelle macroscopique. La dernière étape consiste à utiliser ces paramètres pour construire un modèle continu, soluble à bas coût et sans logiciel dédié.

Cette méthode de travail est applicable à n'importe quel système cristallin que la DFT peut traiter. Notre objectif étant de traiter les défauts ponctuels du silicium et l'intercalation du lithium dans le graphite, nous avons de plus proposé divers développements de l'algorithme BKL afin de pouvoir simuler des basses températures et des temps longs.

Nous avons ensuite étudié deux modifications du BKL qui permettent de profiter du calcul distribué. La première est l'algorithme de BKL par domaines. Le système est scindé en plusieurs domaines, et chaque domaine est traité par une simulation BKL. Il faut que les simulations interagissent pour traiter les événements qui influent sur plusieurs domaines à la fois.

Nous avons également proposé une méthode de gestion des conflits qui peuvent survenir aux frontières des domaines, lorsque deux événements se produisent alors qu'ils sont incompatibles. Notre solution propose un traitement rigoureux de ces conflits, ce qui n'avait pas encore été proposé.

L'implémentation d'un BKL en domaines requérant beaucoup de travail de développement, nous avons proposé une méthode d'échantillonnage inspirée des simulations de dynamiques moléculaires. Plusieurs simulations sont réalisées en parallèle en exploitant le calcul distribué, afin de créer un panel d'états au sein duquel nous choisissons la simulation la plus convergée.

Ces méthodes d'échantillonnage permettent d'accélérer les événements rares, mais le temps simulé est alors incorrect. Nous avons également montré une méthode de calcul permettant de corriger l'erreur induite par l'échantillonnage.

Enfin, Nous avons étudié une solution au problème des bassins énergétiques, qui sont fréquemment rencontrés dans les BKL. La solution que nous proposons est adaptée aux systèmes que nous traitons, c'est-à-dire des systèmes au sein desquels les bassins sont connus lors de la création du modèle du KMC.

L'ensemble des méthodes de calcul ainsi que les développements que nous avons réalisés ont été présentés dans ces chapitres. Nous allons maintenant utiliser le cadre de la simulation multi-échelles pour traiter deux problèmes :

- la simulation de défauts ponctuels dans le silicium ;
- la simulation du processus d'intercalation du lithium dans le graphite.

Deuxième partie

Défauts dans le silicium

Le silicium est un matériau étudié depuis de nombreuses années. D’abord le silex pour les outils, puis sous forme de verre de silice, ce n’est qu’en 1854 qu’une synthèse de silicium cristallin sera réalisée. Une fois acquise la compréhension de cette nouvelle classe de matériau qu’étaient les semi-conducteurs, c’est un nouveau champ de science qui est apparu. En micro-électronique, les nombreuses années de recherche ont permis de développer des techniques de pointe quant à la purification du silicium, mais aussi pour sa fonctionnalisation et sa gravure. Il est ensuite apparu une seconde utilisation : les panneaux photovoltaïques. Utilisant dans un premier lieu les restes de la fabrication de processeurs, le volume de silicium requis pour le photovoltaïque dépasse aujourd’hui ce que la filière processeur peut fournir.

Il faut donc être capable de fournir un important volume de silicium, à un degré de pureté suffisant pour faire du photovoltaïque et à bas coût. Plusieurs options sont envisageables. Tout d’abord rechercher de nouvelles méthodes de purification, moins chères et moins polluantes. Cependant la purification du silicium est étudiée depuis de nombreuses années et peu de nouvelles technologies sont apparues. Une seconde solution est de neutraliser les défauts impliqués, plutôt que de les éliminer.

En effet, certains défauts sont actifs optiquement et électroniquement. Cependant, d’autres complexes, composés des mêmes atomes ou lacunes mais structurés différemment, sont inactifs. L’objectif est donc de concevoir des matériaux où les défauts ne sont pas moins nombreux, mais moins nocifs pour les caractéristiques clés du matériau : c’est l’ingénierie des défauts. Améliorer les performances des matériaux sans avoir à augmenter leur pureté permet de réduire les coûts de façon significative.

Cette partie présente l’exploitation de diverses méthodes, de l’*ab initio* au modèle continu, pour traiter des défauts ponctuels dans le silicium. Trois chapitres vont se succéder :

- le centre VO ;
- l’affinité, l’attraction et barrières longues distances ;
- les recuits longues durées avec de multiples défauts.

Chaque partie sera à la fois composée des résultats et développement de la simulation, ainsi que d’une analyse de ces résultats par rapport aux expériences. Dans l’ensemble de cette partie, divers défauts vont être étudiés.

Dans un premier temps, les défauts sont décrits grâce aux résultats de calculs *ab initio* en DFT. Ces premiers résultats permettent d’établir un paysage énergétique, qui sera ensuite utilisé lors de simulations KMC. Les KMC vont permettre d’expliquer les phénomènes macroscopiques, observés expérimentalement. Ces méthodes sont cependant coûteuses, ce qui ne permet pas d’étudier plus d’un ou deux défauts à la fois.

Dans une dernière étape, les connaissances acquises sur les comportements de ces défauts sont utilisées afin de construire un modèle physique qui va permettre de simuler leur comportement et leurs interactions. Ce modèle, basé sur la loi d’action de masse cinétique, nous a permis de simuler à bas coût plusieurs dizaines de défauts et leurs interactions, pour une durée de quelques années. Cette méthode ouvre donc la porte à des calculs à bas coût du vieillissement du silicium photovoltaïque, en partant de calculs théoriques ou d’expériences.

Chapitre 4

Le centre VO

Le silicium de qualité photovoltaïque est en majorité issu d'un tirage Czochralski. L'inconvénient principal de cette méthode est qu'elle implique une forte concentration en oxygène[75]. L'oxygène va alors se regrouper avec d'autres défauts pour former divers complexes tels que VO_n , où n est un entier supérieur ou égal à 1. D'autres complexes peuvent se former, tels que ceux responsables de la LID (Light Induced Degradation)[14] et dont les mécanismes et les structures ne sont toujours pas clairement identifiés.

La diffusion de l'oxygène ainsi que les diverses interactions possibles avec d'autres défauts sont deux éléments primordiaux dans la compréhension de ces phénomènes. L'oxygène interstitiel ayant une énergie de migration très élevée, l'oxygène diffuse en général par le biais d'autres impuretés[76, 80]. La diffusion de VO a déjà été étudiée dans le cadre de recuits isochrones ou isothermes[7, 83, 61].

Nous allons dans un premier temps analyser des résultats DFT, ce qui va nous permettre d'identifier les différents mouvements et énergies associés. En partant de ces résultats nous pourrions établir un modèle de diffusion pour réaliser des simulations KMC. Ces simulations vont nous permettre d'obtenir la cinétique de ce complexe. Une fois la cinétique d'un complexe composé d'une lacune et d'un oxygène analysée, il sera alors possible de nous intéresser à de plus gros complexes, contenant plusieurs oxygènes.

4.1 DFT et modèle énergétique

Nous avons démarré notre étude à partir de diverses configurations et énergies obtenues par *ab initio*, plus précisément par DFT. Les calculs *ab initio* ont été réalisés lors d'une précédente thèse[97] sur laquelle sont basés mes travaux.

4.1.1 Structure de VO

L'oxygène dans le silicium se localise spontanément en position interstitielle tel que montré figure 4.1. La figure du haut présente la position de l'atome d'oxygène entre deux siliciums en position interstitielle. Celle du bas présente le centre A, un défaut composé d'une lacune dans le silicium et d'un oxygène.

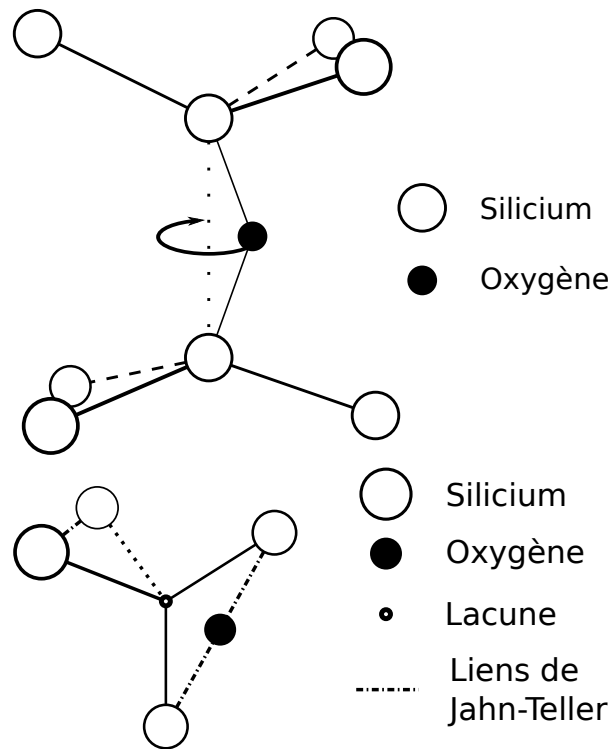


FIGURE 4.1 – *Haut* : Schéma de la position de l’oxygène dans du silicium. L’oxygène peut se fixer sur n’importe quelle liaison sans préférence de direction. *Bas* : Schéma d’un centre A. Les liaisons pendantes du silicium forment des liens de Jahn-Teller où l’oxygène se fixe.

Une lacune dans le silicium laisse les 4 atomes de silicium voisins avec chacun un électron libre, ne créant aucune liaison. Les atomes de silicium autour de la lacune vont se relaxer, de façon à se rapprocher deux à deux. Ce rapprochement permettra aux électrons libres de se rapprocher et d’ainsi diminuer leur énergie, c’est l’effet de Jahn-Teller. L’espace entre les atomes se rapprochant suite à cet effet est appelé lien de Jahn-Teller.

Dans le cadre de VO , l’oxygène va se fixer sur un des liens de Jahn-Teller de la lacune, en réduisant la distorsion induite par cette relaxation et donc en stabilisant le système. Grâce à la symétrie centrée sur la lacune, les liens peuvent se former dans les trois directions possibles (VO_x , VO_y , VO_z), de façon équivalente énergétiquement. Cette dégénérescence peut être levée par une contrainte mécanique appliquée au cristal. Les contraintes vont rapprocher ou éloigner les atomes impliquées dans les liens de Jahn-Teller, instaurant une préférence pour certains liens. En l’absence de contrainte externe, lorsque les différentes configurations possibles sont dégénérées, le complexe lacune oxygène peut se réorienter. Ainsi il est possible de passer de VO_x à VO_y ou VO_z avec un faible coût énergétique (de l’ordre de $0,4 \text{ eV}$ [104]).

Différentes réactions avec VO ont déjà été identifiées. Les principales déjà

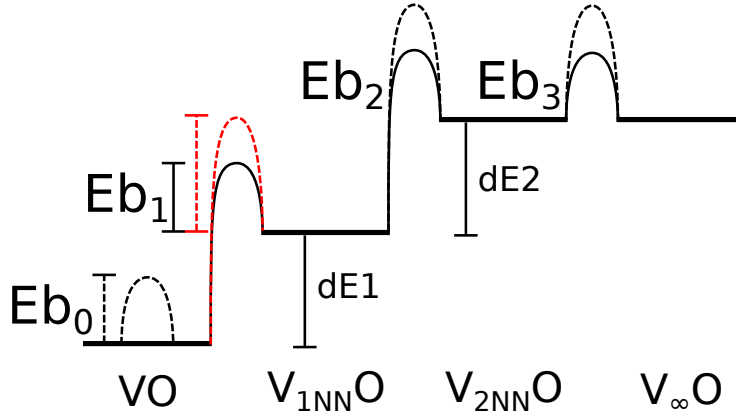


FIGURE 4.2 – Schéma des différents niveaux d'énergie d'un centre A. Les barrières en pointillés correspondent à un mouvement de l'oxygène, celles en traits plein à un mouvement de la lacune. Le nouveau mouvement identifié est en rouge.

étudiées[61] sont rappelés ci-dessous :

- $VO + Si_i \leftrightarrow O_i$ Annihilation de centres A par un silicium interstitiel ;
- $VO + O_i \leftrightarrow VO_2$ Création du complexe VO_2 ;
- $2VO \leftrightarrow V_2O_2 \leftrightarrow VO_2 + V$ idem ;
- $VO \leftrightarrow V + O_i$ Séparation du centre A, formant une lacune et un oxygène.

L'étude de cette partie portera sur la migration de VO . Puisque nous nous concentrons exclusivement sur VO , nous ne prendrons pas en compte les réactions menant à un complexe comprenant plus d'un oxygène. La seule réaction connue menant à cette diffusion est donc la séparation de VO . Les autres réactions seront étudiées plus en détail dans le chapitre sur les recuits de longue durée, car elles impliquent d'autres espèces ou des températures plus élevées.

La réaction avec des atomes de silicium interstitiels ne se produit pas lors des recuits, car leur durée de vie est suffisamment faible pour qu'ils aient disparu à la fin de l'irradiation. Une seule réaction de VO semble donc nous intéresser : la dissociation de VO en lacune et oxygène séparés. Ce mouvement est dû à une migration de la lacune qui se dissocie de l'oxygène. Les positions atomiques durant cette dissociation sont connues. La figure 4.2 présente les divers états possibles avec un oxygène et une lacune. Ce schéma comporte les différents niveaux énergétiques ainsi que les mouvements les reliant. Il explicite notamment les notations que nous utiliserons par la suite :

- VO est le complexe formé, $V_{iNN}O$ est la configuration où V et O sont espacés de i siliciums ;
- dE_i est la différence énergétique entre l'état $V_{i-1NN}O$ et $V_{iNN}O$;
- Eb_i est la barrière énergétique du mouvement autour du silicium $i^{\text{ème}}$ voisin, soit menant de $V_{iNN}O$ à $V_{(i-1)NN}O$.

4.1.2 Mouvements au sein de VO

La figure 4.3, en haut, présente le mécanisme déjà identifié de diffusion de VO : celui en anneau. La lacune se dissocie de l'oxygène et diffuse ensuite sur

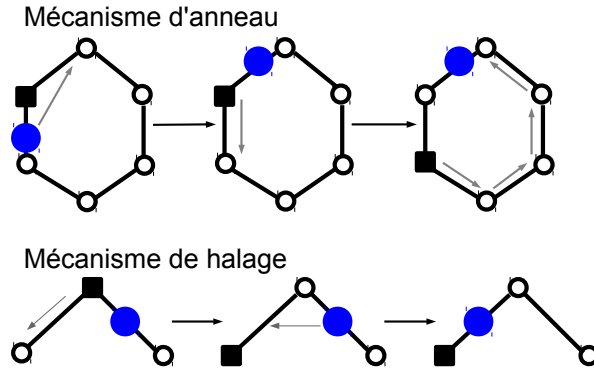


FIGURE 4.3 – *Haut* : Schéma de la diffusion par mécanisme en anneau. L'ensemble des mouvements menant à une diffusion du centre VO est présenté en trois étapes : l'oxygène change de lien de Jahn-Teller, puis la lacune se dissocie et migre sur un anneau de silicium pour revenir de l'autre côté de l'oxygène. *Bas* : Schéma de la diffusion par mécanisme de halage. La lacune migre en position $V_{1NN}O$, puis l'oxygène rejoint la lacune pour reformer VO .

un anneau de silicium pour ensuite rejoindre l'oxygène par un autre côté. Ce mécanisme est déjà identifié et associé à une énergie de diffusion effective de $dE_1 + dE_2 + E_b = 0,48 + 1,02 + 0,45 = 1,95eV$. L'efficacité de ce mécanisme va également dépendre grandement des concentrations respectives de V et de O . Si la concentration en oxygène est très élevée, la lacune a une grande probabilité de retourner sur un oxygène après dissociation. Dans le cas contraire, la lacune va diffuser au sein du silicium sans créer de migration d'oxygène. Ainsi ce moyen de diffusion ne va pas toujours être efficace.

La création/dissociation de VO a été étudiée par DFT. Les calculs ont été réalisés avec le code BigDFT[37]. La fonctionnelle d'échange-corrélation choisie est celle de l'approximation PBE[81]. La boîte est cubique et contient 215 atomes de silicium (216 siliciums - 1 lacune) et un oxygène, avec des conditions aux bords périodiques. La base a été choisie pour obtenir une précision de $1meV$ sur les énergies, l'optimisation géométrique a été faite jusqu'à avoir des forces inférieures à $2meV/\text{Å}$. L'ordre de grandeur des erreurs est donc de quelques dizaines de meV.

Lors du calcul par DFT de l'énergie associée à ces mouvements, nous avons découvert un second mouvement permettant de passer de VO à $V_{1NN}O$. L'énergie de ce mouvement est présentée en rouge sur la figure 4.2. Ce mouvement consiste en un mouvement de l'oxygène qui va alors se séparer de la lacune. L'oxygène va quitter un lien de Jahn-Teller pour se fixer entre un des siliciums du lien et un de ses trois voisins.

Les énergies associées aux différentes configurations sont présentées dans le tableau 4.1. Ces énergies sont toutes du même ordre de grandeur. Notamment, le coût énergétique pour dissocier complètement la lacune et l'oxygène est plus élevé que le nouveau mouvement découvert. L'absence de dissociation du complexe, ainsi que l'énergie plus basse font de ce mouvement un excellent candidat

Configuration	VO	VO_{1NN}	VO_{2NN+}		
Énergie	4,0	4,48	5,5		
Notation	/	dE1	dE2		
Valeur	/	0,48	1,02		
Barrières		Eb ₀	Eb ₁	Eb ₂	Eb ₃
Énergie pour l'oxygène		0,37	1,02	2,38	2,38
Énergie pour la lacune		/	0,42	0,3	0,3

TABLE 4.1 – Paysage énergétique de lacunes et d'oxygènes au sein de silicium, calculé par *ab initio*. Les énergies sont en eV, le premier tableau représente les états stables et le second les cols énergétiques.

pour expliquer la diffusion du centre A à basse température.

Le nouveau mouvement (diffusion de l'oxygène de VO à $V_{1NN}O$) fait apparaître un nouveau mécanisme possible pour la migration du complexe VO (figure 4.3 en bas). En effet, il peut dorénavant produire une migration de la lacune, puis une migration de l'oxygène qui va alors rejoindre la lacune. Le centre VO a alors changé de site : c'est un mécanisme de halage. Le plus cher de ces deux mouvements est la migration de l'oxygène à une hauteur de $1,5eV$. Ce mouvement étant moins cher que celui de diffusion par anneau, il est probable qu'il soit plus fréquent.

Maintenant que les divers mouvements ont été identifiés, il est possible de réaliser une simulation KMC pour obtenir la cinétique de ce défaut.

4.2 Diffusion à basse température

Pour étudier la diffusion du centre VO nous avons utilisé deux mesures : la diffusion de l'oxygène et celle de la lacune. Il est attendu qu'à basse température les deux vont être très liées, car le centre n'a pas l'énergie requise pour se dissocier. Cependant à haute température VO ne devrait plus être suffisamment stable par rapport à l'énergie thermique, et les deux espèces devraient diffuser de manière indépendante.

Le paysage énergétique complet est connu, il reste à construire un modèle permettant de réaliser la simulation. Il faudra ensuite implémenter ce modèle contenant les différentes configurations dans une simulation KMC pour obtenir le comportement cinétique de ce complexe.

4.2.1 La nécessité du mouvement obligatoire

Le logiciel que nous utilisons est un KMC sur réseau. Un réseau est composé de deux éléments : le réseau cristallin, qui contient les informations sur les positions des atomes et le voisinage, ainsi que les espèces chimiques qui se situent sur les sites. Le réseau silicium est un réseau de type diamant, soit un cubique face centré (CFC) de paramètre de maille $a = 0,35710 \text{ nm}$ avec un motif composé de deux atomes : un en $(0;0)$ et un en $(a/4; a/4; a/4)$. Le réseau diamant est donc composé de deux sous-réseaux CFC translattés de $(a/4; a/4; a/4)$.

Chaque atome de silicium aura donc 4 voisins. Cependant selon l'appartenance au sous réseau, les quatre voisins ne seront pas situés aux mêmes positions.

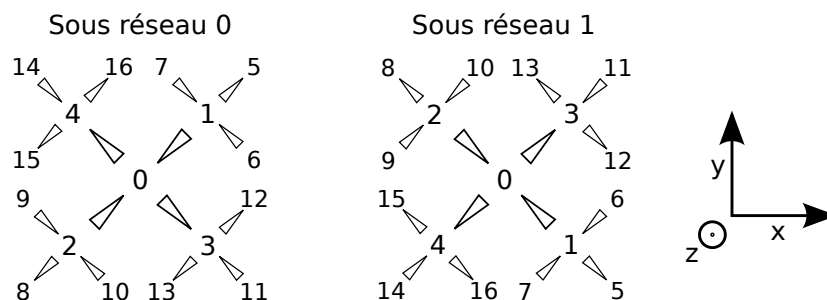


FIGURE 4.4 – Schéma de la numérotation du voisinage retenue pour le réseau de silicium. La représentation des liens indique la position verticale des atomes, en fonction de la convention de Cram : le coté élargi du lien indique l'atome en avant du plan.

Afin de pouvoir simplifier le modèle, il est intéressant de numéroter le voisinage qui permettra d'avoir les mêmes structures, et ce peut importe le sous-réseau. La numérotation choisie est montrée figure 4.4. Cette représentation indique la position des sites de silicium et le numéro qui leur est attribué. La position des sites est représentée dans l'espace grâce à la convention de Cram : l'atome du coté élargi du lien est le plus haut. Cette représentation sera conservée par la suite.

Une fois les sites explicités, il faut définir les différents types d'atomes présents. Pour les atomes localisés sur site, cela ne pose aucune difficulté. Cependant l'oxygène se situe entre deux silicium comme montré figure 4.1. Plutôt que de définir un réseau supplémentaire constitué des sites possibles pour les atomes d'oxygène, nous avons rajouté un type silicium+oxygène. Pour un atome de silicium, il y a quatre configurations possibles : l'oxygène peut se trouver entre chacun des quatre voisins. Cependant grâce au voisinage choisi, il est possible de réduire le nombre de positions à 2. En effet, un oxygène sur la liaison 0-3 ou 0-4 du sous-réseau 0 est équivalent à un oxygène sur la liaison 0-2 ou 0-1, respectivement, du sous réseau 1.

Une fois tous les types défini, il reste un problème. En effet la structure de données du logiciel MC_Sim ne permet pas de réaliser des mouvements à trois sites. Cependant, comme montré figure 4.5, certains mouvements impliquent 3 sites. La création du centre VO , à partir de l'état $V_{1NN}O$, par migration de la lacune, implique 3 sites. Un mouvement à trois sites étant irréalisable avec notre logiciel, nous passons par un état transitoire, qui ne doit pas modifier la cinétique.

Nous utilisons alors le mouvement obligatoire tel que présenté précédemment. Nous construisons un état transitoire qui permet de réaliser non pas un mouvement à trois sites, mais deux mouvements à deux sites. L'état transitoire créé génère une exception dans le code, ce qui force le prochain mouvement à être la disparition de cet état transitoire. Ce mouvement ne modifie pas le temps de la simulation et respecte donc la cinétique.

Nous venons de créer le modèle physique permettant de réaliser une simulation KMC. La prochaine étape consiste à mettre en concurrence l'ensemble des mouvements obtenus afin de mesurer la diffusion de VO et l'influence du nouveau mécanisme de halage.

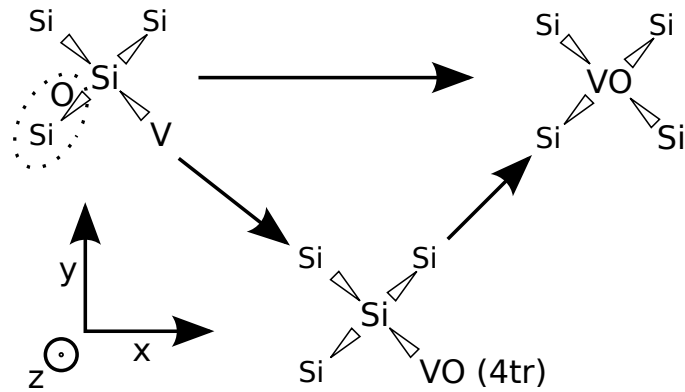


FIGURE 4.5 – Schéma du mouvement de la lacune pour former un centre A. À gauche, l'état initial montre la lacune, le silicium qui va devenir le centre A et celui (entouré en pointillé) qui porte l'information de la présence de l'oxygène. Le chemin du bas montre le découpage en deux mouvements. L'indice (4tr) montre que l'espèce est transitoire, et donne la direction vers laquelle elle doit migrer.

4.2.2 La mise en évidence du halage

Une fois le modèle physique créé, nous simulons la diffusion d'un oxygène et une lacune à 510K. Cette première expérience a pour but de montrer que les deux mécanismes sont apparents, et donc que le modèle nécessite de prendre en compte ces deux mécanismes.

Le premier résultat obtenu est montré figure 4.6. Cette figure présente les

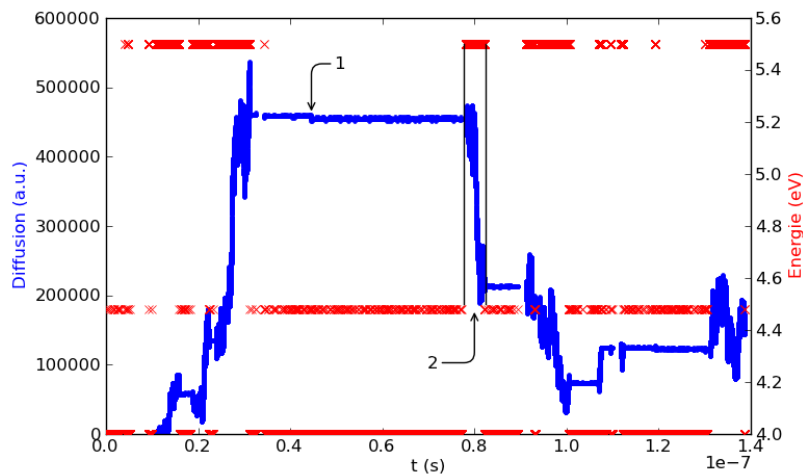


FIGURE 4.6 – Cette figure montre l'évolution de la diffusion de la lacune et de l'énergie du système en fonction du temps.

variations d'énergie du système et la diffusion de la lacune en fonction du temps. Deux phénomènes apparaissent. Le premier est qu'il peut effectivement y avoir diffusion de VO sans dissociation. L'indice 1 montre en effet une diffusion de la lacune sans que l'énergie ne dépasse $4,48 \text{ eV}$. Il y a donc diffusion par mécanisme de halage car il n'y a pas dissociation du complexe VO . Le second indice met lui en évidence le phénomène de diffusion en anneau. L'énergie est haute et la lacune diffuse rapidement. C'est lorsqu'elle va se regrouper avec l'oxygène qu'aura lieu la diffusion du centre.

On voit donc que deux mécanismes sont possibles. Ils vont entrer en concurrence en fonction des températures, ainsi que des concentrations des éléments respectifs. En effet, la nécessité d'avoir dans un cas la dissociation du complexe et dans l'autre son association peut mener à penser que chaque type de diffusion va avoir une plage de température d'efficacité.

4.2.3 Comportement en température et loi d'Arrhenius

Une fois les différents mouvements possibles mis en évidence, nous pouvons atteindre notre objectif : étudier le comportement migratoire du complexe en fonction de la température. Nous allons donc définir le système que nous allons simuler pour pouvoir l'analyser.

Les simulations sont réalisées dans une boîte de $12 \times 12 \times 12 \times 8 = 13824$ siliciums, avec 32 simulations de 500 000 pas. La boîte contient une lacune ainsi qu'un oxygène interstitiel. Les deux espèces impliquées diffusent de façon normale. La diffusion normale est caractérisée par la possibilité de modéliser la diffusion avec l'équation suivante : $D_T^2 = \alpha_T \times t$, où D_T est l'éloignement par rapport à sa position initiale de l'atome, t le temps et α_T le coefficient de diffusion. Ces valeurs dépendent de T , la température.

On peut donc extraire un coefficient de diffusion α_T des simulations grâce à une régression linéaire. En faisant varier la température, le coefficient de diffusion varie aussi. La diffusion est un phénomène activé par l'énergie thermique, on peut donc utiliser la loi d'Arrhenius pour extraire l'énergie d'activation. L'objectif est de pouvoir trouver une énergie effective de migration. Une fois cette énergie trouvée, cela permettra de l'utiliser dans le cadre de modèles macroscopiques et d'accéder à une plus grande échelle de simulation.

La figure 4.7 montre le tracé de la diffusion de la lacune et de l'oxygène en fonction de l'inverse de la température dans deux cas différents. Le premier est le cas avec les deux mécanismes de diffusion, le second est lorsque VO est indissociable. Comparer ces deux expériences pourra mettre en avant l'apport de la diffusion en anneau.

On peut scinder la courbe 4.7 en 4 parties distinctes en fonction de la gamme de température. La gamme de température simulée est très vaste, s'étendant de la température ambiante à plusieurs dizaines de milliers de Kelvin. Bien que cette partie ne soit pas physique car supérieure à la température de fusion (1687 K), elle reste pertinente car permet de contrôler le modèle. En effet, la diffusion des différentes espèces doit converger à une température infinie. De plus, l'objectif final est de construire un modèle macroscopique. Obtenir des données supplémentaires permettra de s'assurer une meilleure correspondance entre la cinétique atomique et notre modèle macroscopique.

La gamme I se situe à très hautes températures (plus de 5000K) pour ce type de concentrations. La lacune et l'oxygène sont séparés, et l'oxygène diffuse avec

une énergie de 2.38 eV correspondant à la diffusion d'un site interstitiel à l'autre. Ce mouvement apparaît à si haute température à cause de son coût énergétique prohibitif. On peut cependant observer deux phénomènes à cette température : le premier est la convergence attendue de la diffusion de l'oxygène et de la lacune à température infinie. En effet, avec une énergie thermique illimitée, chaque particule va diffuser à chaque étape de calcul. En second, on peut remarquer que la diffusion de VO lié ne converge pas avec les deux premières. Ceci est dû au fait qu'il faille au minimum deux mouvements pour obtenir une diffusion du centre : un de la lacune et une autre de l'oxygène. À haute température, ces deux mouvements étant équiprobables, on peut déduire que le nombre moyen de mouvements requis pour obtenir la diffusion du centre est de deux. Il est donc logique que le coefficient de diffusion soit plus faible.

La région II se situe à moins hautes températures (de 1700K à 500K). La lacune et l'oxygène sont presque toujours séparés, mais l'oxygène n'a pas assez d'énergie pour diffuser seul. Il en résulte une diffusion assistée par la lacune, mais qui ne reste que très peu à proximité de l'oxygène, et ne peut donc pas mettre en place le mécanisme de halage. D'où une énergie de migration presque nulle.

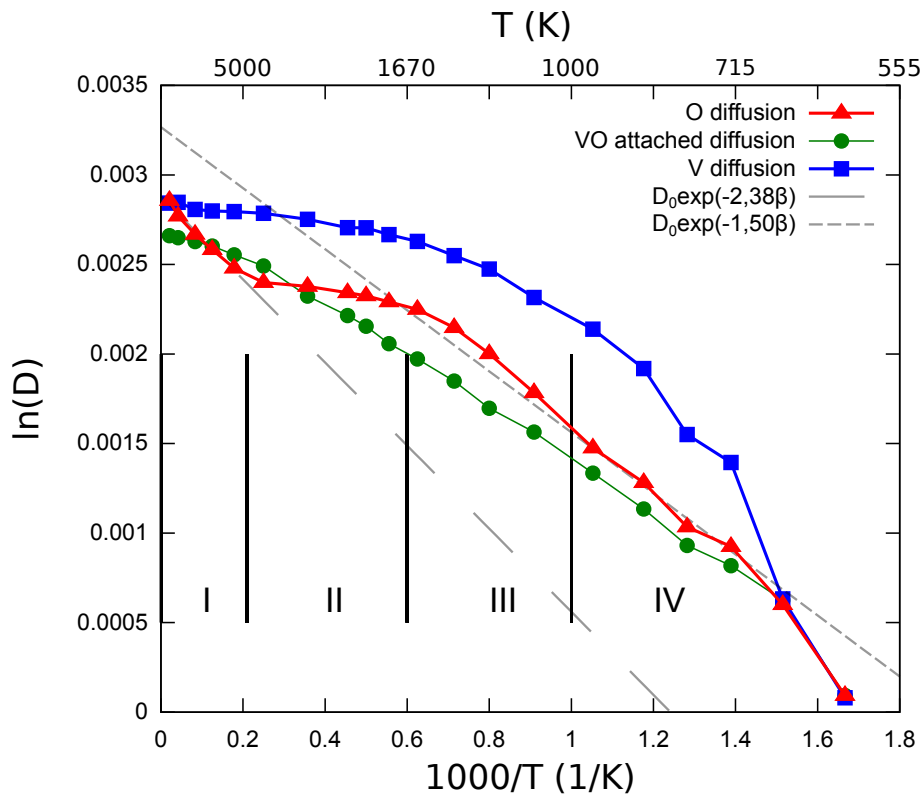


FIGURE 4.7 – Le logarithme de la diffusion est tracé en fonction de l'inverse de la température. Ce tracé permet de retrouver facilement la loi d'Arrhenius, caractérisé par un comportement linéaire en fonction de l'inverse de la température.

La phase III fait apparaître un phénomène particulier. Elle est identifiable par la hausse de l'énergie effective de diffusion (la courbe de diffusion dépasse l'asymptote des basses températures). Ceci voudrait dire qu'une interaction entre les deux mécanismes (halage et anneau) accélère la diffusion.

Aux plus basses températures (moins de 1000K) se situe la phase IV, où l'énergie de migration est de 1.5eV. Cette migration correspond à la diffusion de l'oxygène et de la lacune ensemble, par le mécanisme suivant : le silicium diffuse, en déplaçant la lacune, puis l'oxygène se déplace pour reformer le complexe VO. La diffusion peut également se produire dans l'ordre inverse. Le complexe diffuse donc grâce au mécanisme de halage.

Cependant, un problème apparaît dans la partie supérieure de la courbe dans la partie IV. La diffusion de l'oxygène est régulière et se comporte bien selon une loi d'Arrhenius mais celle de la lacune s'effondre. Elle finit par rejoindre la diffusion de l'oxygène. Or, si la lacune et l'oxygène diffusent à la même vitesse, cela veut dire que le centre VO ne se dissocie pas. Le problème est que l'hypothèse ergodique nous indique qu'une moyenne temporelle équivaut à une moyenne dans l'espace des phases. Comme il existe des états dans lesquels le centre VO est dissocié, ces états devraient induire une plus grande diffusion de la lacune. Ce postulat n'étant pas respecté, cela implique que les moyennes ne sont pas réalisées sur un assez grand temps, et ne sont donc pas utilisables.

Nous avons dans cette partie identifié plusieurs phases lors de la migration de VO en fonction de la température. Cependant, les mesures effectuées sous 1000 K ne sont pas fiables, car les moyennes ne sont pas exactes. Il faut donc comprendre pourquoi les moyennes ne sont pas exactes ainsi qu'un nouveau modèle ou algorithme qui permette de contourner ce problème.

4.2.4 Convergence et regroupement des états

Les moyennes ne sont pas exactes car effectuées sur un temps trop court. Elles pourraient converger si la simulation durait plus longtemps que les 500 000 pas choisis, de façon à explorer suffisamment de configurations pour avoir un échantillon représentatif. On peut estimer combien de pas seraient nécessaires. Il faut pour cela calculer le ratio du nombre de pas utilisés pour les différents types de mouvement, afin de s'assurer que tous seront bien représentés. À 300K, lorsque VO est groupé, le ratio entre le nombre de mouvements de diffusion de la lacune par rapport à ceux de rotation du centre VO est de :

$$\frac{e^{-\beta(Eb_{1V}+dE1)}}{e^{-\beta Eb_0}} \approx 10^{-19}, \text{ avec : } Eb_{1V} = 0,42 \text{ eV}, dE1 = 0,48 \text{ eV}, Eb_0 = 0,37 \text{ eV}$$

Et ce pour les deux mouvements les plus fréquents. Il est donc impensable d'assister à une diffusion de VO à des température proches de l'ambiante, puisque nous ne simulons que la rotation du centre.

Il est statistiquement impossible avec le modèle actuel de réaliser des simulations KMC à des températures normales d'utilisation du silicium. Afin de supprimer ces étapes, il faut regrouper les états du complexe VO. Ceci va permettre de supprimer les mouvements inutiles comme les rotations de VO, qui ne changent rien à la diffusion et à la structure du problème.

Comme démontré précédemment, il faut supprimer les mouvements entre les états dégénérés qui ne créent pas de diffusion. On note $VO_{\vec{x}}$ la structure VO où les liens de Jahn-Teller sont perpendiculaires à la direction \vec{x} . Le second indice

indique sur lequel des deux liens se situe l'oxygène. Ici $VO_{\vec{x},a}$, $VO_{\vec{x},b}$, $VO_{\vec{y},a}$, $VO_{\vec{y},b}$, $VO_{\vec{z},a}$, $VO_{\vec{z},b}$ sont des états reliés par un mouvement, la rotation de l'oxygène au sein du complexe VO , lors duquel le centre VO ne diffuse pas. Ces mouvements ainsi que les différentes configurations directement reliées à VO sont présentées figure 4.8. La figure de gauche présente les mouvements et états du modèle complet. La figure de droite présente les mouvements et états une fois les états VO regroupés.

Il apparaît que le nombre d'états auxquels un état VO est relié a changé entre les deux modèles. Or la progression moyenne du temps à chaque pas de KMC vaut $\langle \Delta T \rangle = 1/\nu_0 Z$, où $Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$ pour l'ensemble des mouvements

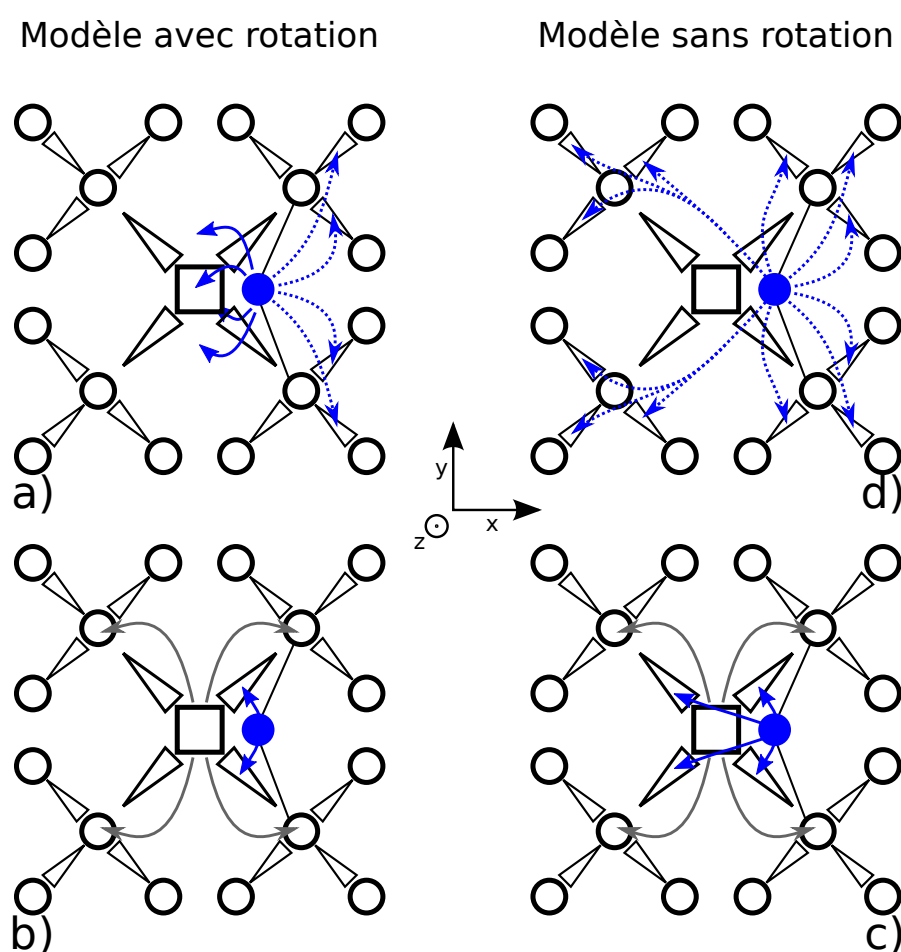


FIGURE 4.8 – a) Schéma de l'ensemble des mouvements de l'oxygène reliant l'état $VO_{x,a}$ à $VO_{y,a}$, $VO_{y,b}$, $VO_{z,a}$ et $VO_{z,b}$ en trait plein, aux états VO_{1NNO} en pointillés. b) Schéma de l'ensemble des mouvements de la lacune reliant l'état $VO_{x,a}$ aux états VO_{1NNO} . c) Schéma de l'ensemble des mouvements de l'oxygène reliant l'état VO_{groupe} aux états VO_{1NNO} . d) Schéma de l'ensemble des mouvements de la lacune reliant l'état VO_{groupe} aux états VO_{1NNO} .

i. Le nombre de mouvements possibles étant passé de 10 pour le modèle complet à 24 pour le modèle sans rotation, la cinétique est faussée. Nous avons donc défini un coefficient g , indiquant la dégénérescence des mouvements. Ainsi en définissant $g_i = 5/8$, pour l'ensemble des mouvements de VO à $VO_{1NN}O$, et $Z = \sum_i g_i \exp(-\beta E_i)$, nous conservons la cinétique du système réel.

Nous avons donc introduit un coefficient correcteur g afin de prendre en compte la dégénérescence des mouvements induite par le regroupement des états VO . Une fois cette correction faite, nous avons donc un modèle ayant la même cinétique que précédemment mais ne calculant plus la rotation du centre. Cela nous permet donc de gagner un facteur proche de $\frac{e^{-\beta(E_{b1V} + dE1)}}{e^{-\beta E_{b0}}}$, soit 10^{19} à 300 K .

Ce modèle permet de réaliser des simulations à basse température avec une diffusion observable mais supprime une information du système. Il est dorénavant impossible de dire sur quel lien se trouve l'oxygène. Il faut contrôler l'impact de cette modification.

Certaines directions de diffusion sont favorisées en fonction de l'orientation du centre. Il est plus probable que l'oxygène continue de diffuser dans la même direction car il n'a pour cela pas besoin de se réorienter. Cette différence est infinitésimale et on peut considérer que le centre se réoriente tellement de fois (de l'ordre de 10^{19} à 300K) entre chaque diffusion qu'il perd toute corrélation avec la direction de diffusion précédente. Notre nouveau modèle permet donc de restituer pleinement le comportement du centre A.

Le regroupement des états nous permet de simuler le comportement de VO aux basses températures. La courbe présentée figure 4.9 présente une simulation faite dans les conditions précédentes, avec le nouveau modèle. Elle présente quatre expériences :

- Le modèle complet, avec les états dégroupés, où V et O sont éloignés au début de la simulation (appelé "degroupe_distant" sur la figure) ;
- Le modèle complet, avec les états dégroupés, où V et O forment le complexe VO au début de la simulation (appelé "degroupe_join" sur la figure) ;
- Le modèle complet, avec les états groupés, où V et O sont éloignés au début de la simulation (appelé "groupe_distant" sur la figure) ;
- Le modèle complet, avec les états groupés, où V et O forment le complexe VO au début de la simulation (appelé "groupe_join" sur la figure).

Lorsque les rotations ne sont pas supprimées, on observe une divergence de la diffusion de l'oxygène en fonction des conditions initiales. Ceci montre bien que les moyennes précédentes n'étaient pas fiables.

Concernant le modèle où les états VO sont groupés, on observe bien le même comportement que sur la figure 4.6 à hautes températures, c'est à dire quand le complexe est dissocié. Le comportement aux basses températures ne dépend pas des conditions initiales, les moyennes sont donc fiables. Maintenant que les basses températures sont atteignables, on voit apparaître un domaine de température où l'énergie de diffusion effective est de 1.47 eV sur la figure 4.9.

Nous n'analyserons donc que le comportement du modèle groupé, présenté figure 4.10. Cette figure n'affiche que la diffusion du modèle groupé, en fonction des conditions initiales (V et O dissociés ou sous forme du centre A). Le nombre de pas a été augmenté jusqu'à $4\,000\,000$ de pas par point, avec toujours 32 simulations.

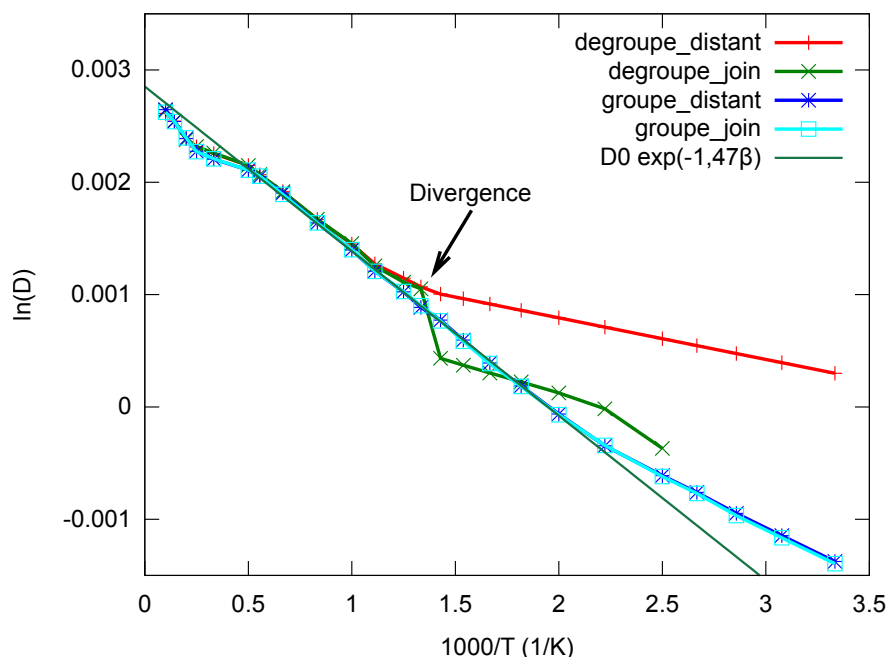


FIGURE 4.9 – Cette figure montre l'évolution de la diffusion de l'oxygène en fonction de l'inverse de la température. Elle permet de retrouver l'énergie effective de migration. La divergence des courbes à basse température montre la sensibilité des moyennes à l'état initial, ce qui montre que les moyennes ne sont pas fiables. Quatre conditions initiales sont utilisées : les modèles complets et VO groupé, ainsi que la lacune et l'oxygène séparés ou formant le complexe VO .

Au dessus de 650 K l'énergie effective de migration varie, pour se stabiliser de 1000 K à 650 K à $1,47\text{ eV}$, c'est la phase I. En dessous de 650 K apparaît une phase notée II avec une énergie effective de migration de $0,92\text{ eV}$. Cette énergie correspond à l'énergie de migration d'une lacune de VO à $V_{1NN}O$. Lorsque la lacune passe à $V_{1NN}O$, l'oxygène diffuse du lien de Jahn-Teller, localisé sur le site de la lacune dans notre KMC à un site premier voisin de la lacune occupé par un silicium. Cela signifie que la seule diffusion observée est celle de la lacune au sein du complexe VO , aucune diffusion du complexe n'est observée.

Cette phase provient elle aussi d'un problème de convergence. Bien que la diffusion de l'oxygène soit identique pour les deux départs possibles (VO ou V et O dissociés), la figure 4.10 met en évidence une erreur. Il y a de nouveau une divergence en fonction des conditions initiales, cette fois à propos de la diffusion de la lacune. Cela signifie que dans le cas du départ groupé, la lacune ne se sépare jamais de l'oxygène. L'espace des phases n'est donc pas correctement échantillonné, puisque les configurations où V et O sont séparés n'est jamais observée.

En comparant les résultats des figures 4.9 et 4.10, la température à laquelle l'énergie effective de migration devient $0,92\text{ eV}$ est légèrement plus basse, aux alentours de 650 K au lieu de 700 K au préalable. Cependant il convient de noter qu'il a fallu pour cela multiplier par 8 le nombre de pas de calculs et donc d'autant le temps de calcul. Réussir à traiter avec un KMC des comportements

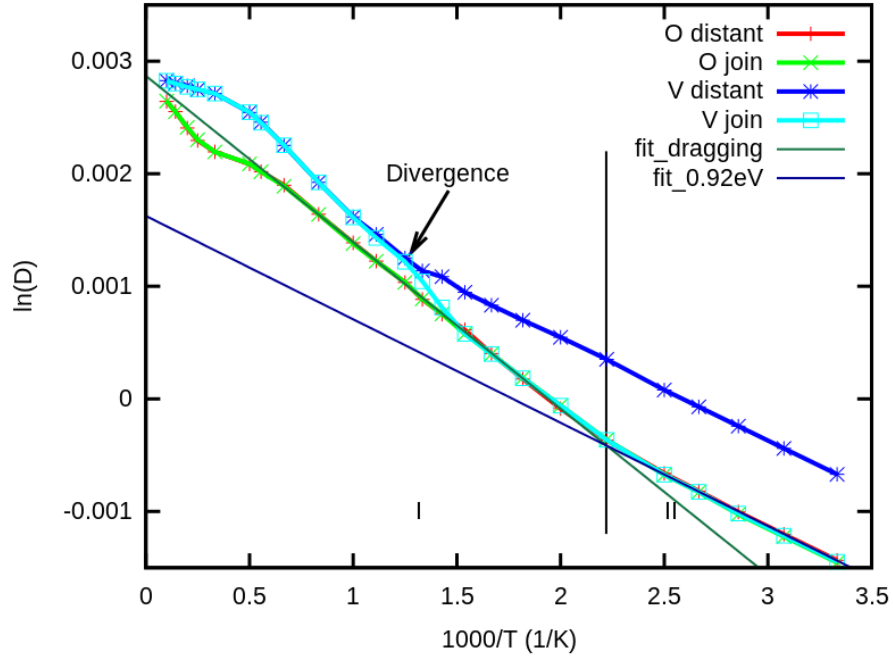


FIGURE 4.10 – Cette figure se concentre sur le modèle regroupé, mais présente en plus de la diffusion de l’oxygène celle de la lacune. La diffusion de la lacune diverge en dessous de 800 K en fonction des conditions initiales.

à température ambiante est donc toujours irréalisable. Il va falloir trouver une autre méthode qui permette de vérifier le comportement à basse température et que nous pourrions comparer avec les résultats du KMC.

Nous avons dans cette partie simplifié notre modèle KMC, en regroupant des états dont les mouvements n’avaient pas d’incidence sur la diffusion. Cependant il apparaît qu’il n’est toujours pas possible de descendre aux températures proches de l’ambiante. Il va donc falloir trouver une façon de reproduire le comportement du système lacune-oxygène dans le silicium pour toutes températures.

4.3 VO , VO_2 , VO_n

Nous avons dans la partie précédente étudié la migration de VO . Nous avons également atteint les limites de la seule simulation KMC, à partir des résultats de DFT. Nous allons dans cette partie simuler la réaction qui permet à VO de former des complexes contenant plus d’oxygène (VO_2 par exemple).

Afin d’atteindre notre objectif, nous allons appliquer un traitement analytique au système lacune-oxygène dans le silicium, afin de pouvoir créer un modèle non plus atomistique mais événementiel. Notre simulation KMC traitera alors VO comme une seule entité et permettra d’atteindre les gammes de températures expérimentales.

4.3.1 Traitement analytique

Pour pouvoir simuler la cinétique de formation de VO_2 , il est nécessaire de pouvoir traiter la diffusion de l'oxygène et de la lacune à toutes températures. Nous allons utiliser un KMC événementiel, il faut donc définir les événements pris en compte. Il ne va y avoir plus que deux événements possibles avec un centre VO : sa dissociation, ou sa diffusion. On ne traite plus les multiples mouvements qui mènent à ses événements. Encore une fois, cela va nous permettre de réduire le nombre d'itérations KMC avant d'obtenir une diffusion de VO .

Il faut pour cela être capable d'obtenir l'énergie effective de migration du centre VO pour toutes températures. Le problème va alors être abordé analytiquement. Grâce aux résultats précédents il va être possible de contrôler les résultats analytiques.

Pour obtenir cette énergie, il faut tout d'abord définir certains termes. Soit D la diffusivité totale d'un système, cette diffusivité est la moyenne de la diffusivité $D(e_l)$ de tous les états e_l d'énergie l du système, pondéré par leur probabilité d'occupation $p(e_l)$. Pour rappel, nous avons montré que l'énergie effective de migration \tilde{E}_m peut se calculer ainsi :

$$\tilde{E}_m = \sum_{l,m} (E_f^l + E_b^{l \rightarrow m}) * p(e_{l \rightarrow m}) - \sum_l E_f^l * p(E_f^l)$$

Avec $p(e^{l \rightarrow m})$ la probabilité de passer de l'état l à l'état m , et E_f^l l'énergie de l'état l . $E_f^l + E_b^{l \rightarrow m}$ est donc l'énergie totale du mouvement de l à m .

Nous venons d'obtenir la formule permettant de calculer l'énergie de migration effective d'un système. Nous allons l'appliquer au complexe lacune-oxygène au sein du silicium. Il faut tout d'abord expliciter l'ensemble des mouvements possibles. Ces mouvements sont récapitulés dans le schéma 4.11 avec leur énergie associée.

Le mouvement a), une migration de la lacune entre VO et $V_{1NN}O$, peut se produire avec les quatre siliciums premiers voisins de la lacune, et n'entraîne pas de diffusion de l'oxygène.

Le mouvement b), une rotation de l'oxygène au sein du complexe VO , peut se produire avec les 4 positions voisines de l'oxygène au sein de VO , et n'entraîne pas de migration de l'oxygène.

Le mouvement c), une migration de l'oxygène entre VO et $V_{1NN}O$, peut se produire avec les deux liaisons Si-Si les plus proches, entraînant une migration de l'oxygène.

Le mouvement d), une migration de la lacune entre $V_{1NN}O$ et $V_{2NN}O$, peut se produire avec les 3 atomes de silicium voisins qui l'éloignent de l'oxygène. Ce mouvement ne crée pas de migration de l'oxygène en lui-même, mais la lacune va alors diffuser très rapidement, et provoquer une diffusion d'un oxygène lorsqu'elle se réassociera avec pour former un centre VO . Il est donc comptabilisé comme menant à une diffusion de l'oxygène.

Le mouvement e), une migration de l'oxygène entre $V_{1NN}O$ et $V_{2NN}O$, concerne la diffusion d'un atome d'oxygène de $V_{1NN}O$ à $V_{2NN}O$, et peut se produire avec 3 liaisons Si-Si voisines. Bien qu'il fasse diffuser l'oxygène, son coût prohibitif ($2,38 + 1,02 = 3.40$ eV) fait qu'il ne se réalise pas. Il n'est donc pas pris en compte, ne modifiant pas le résultat.

En plus de ces mouvements, il y a la diffusion de la lacune au sein du silicium, d'énergie $0,45$ eV, déjà pris en compte avec le mouvement d). Cette migration

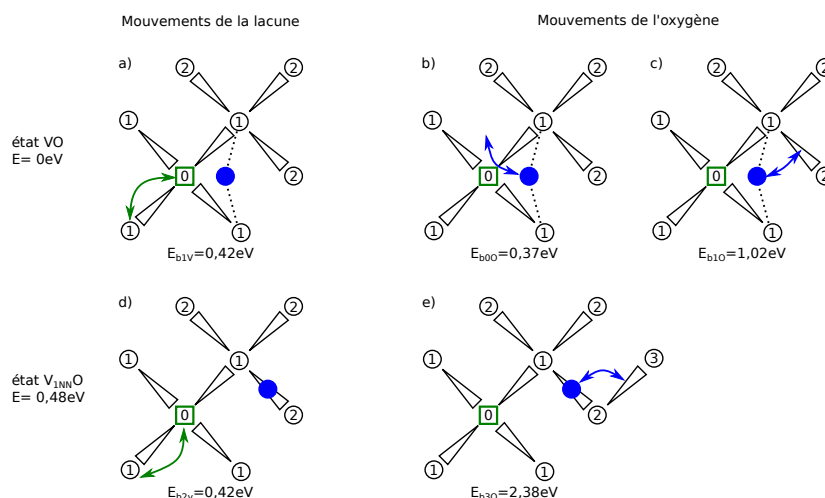


FIGURE 4.11 – Schéma des différents mouvements possible de la lacune et de l'oxygène au sein du silicium, et leur énergie associée. a) Destruction-crétion de VO par migration lacunaire. b) Rotation de l'oxygène au sein de VO. c) Destruction-crétion de VO par migration de l'oxygène. d) Migration lacunaire entre $V_{1NN}O$ et $V_{2NN}O$. e) Migration de l'oxygène entre $V_{1NN}O$ et $V_{2NN}O$.

n'a d'effet sur la migration de l'oxygène que lors de la création de VO. Enfin, il y a la diffusion de l'oxygène interstitiel au sein du silicium, d'une énergie de 2,38 eV. Ce mouvement est identique au mouvement e), mais réalisé en dehors de la présence de lacune.

Il faut de plus dénombrer les différents états existants. Pour une position donnée de l'oxygène, il a un état VO lié qui se forme à partir des deux siliciums les plus proches de l'oxygène, six positions de la lacune où elle serait première voisine et $n-8$ positions où la lacune est deuxième voisine ou plus, n étant le nombre total d'atome de silicium de la boîte.

Avec les valeurs des mouvements explicitées précédemment, l'énergie de migration effective \tilde{E}_m de VO est donnée par l'équation :

$$\tilde{E}_m = \frac{2(Eb_{1O} + dE1)e^{-\beta(Eb_{1O} + dE1)}}{Z_b} + \frac{3(Eb_{2V} + dE1 + dE2)e^{-\beta(Eb_{2V} + dE1 + dE2)}}{Z_b} + \frac{(n-8)(Eb_{3O} + dE1 + dE2)e^{-\beta(Eb_{3O} + dE1 + dE2)}}{Z_b} - \frac{6dE1e^{-\beta dE1} + (n-8)(dE1 + dE2)e^{-\beta(dE1 + dE2)}}{2 + 6e^{-\beta dE1} + (n-8)e^{-\beta(dE1 + dE2)}}$$

où $Z_b = 2e^{-\beta(Eb_{1O} + dE1)} + 3e^{-\beta(Eb_{2V} + dE1 + dE2)} + (n-8)e^{-\beta(Eb_{3O} + dE1 + dE2)}$, avec les notations données dans le tableau 4.1 et la figure 4.11 pour Eb_i et dE_i et avec n le nombre de sites dans la boîte.

L'énergie effective de migration de l'oxygène, en présence de lacune et en fonction de la température, est tracée figure 4.12 avec les énergies effectives obtenues par simulation. Cette courbe reproduit les divers stades observés à la figure 4.10.

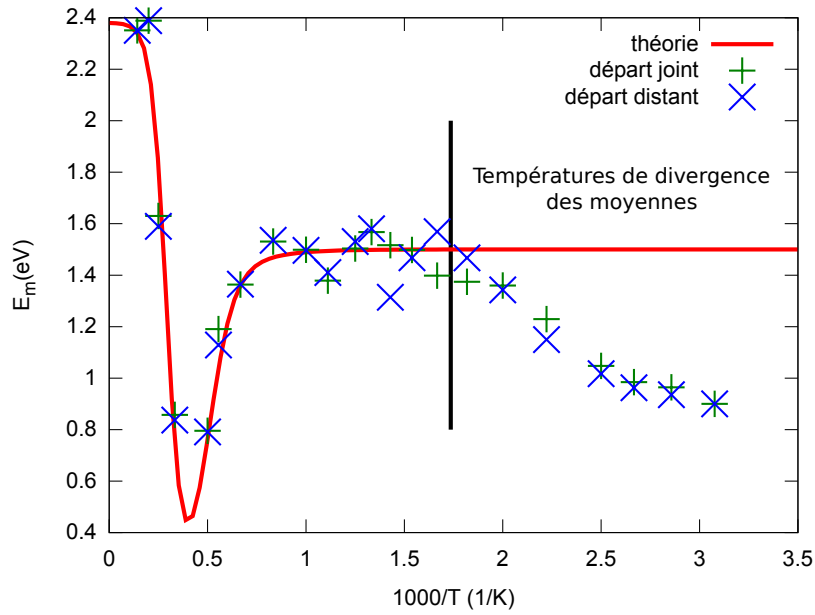


FIGURE 4.12 – Tracé de l'énergie de migration effective obtenue analytiquement et par expérience numérique. Les températures inférieures à 650 K ne correspondent pas au modèle théorique, mais concernent les simulations dont la moyenne n'est pas fiable.

La première phase, à très haute température, représente la diffusion de l'oxygène interstitiel par lui-même. La seconde phase correspond à un abaissement de l'énergie de migration effective. Ceci signifie que la diffusion de l'oxygène varie moins en fonction de la température. Dans cette phase l'énergie thermique n'est pas suffisante pour que O_i diffuse de lui-même. La diffusion est alors le résultat du mécanisme d'anneau et de la diffusion grâce aux lacunes. L'énergie thermique étant déjà suffisante pour séparer la lacune et l'oxygène, la température a peu d'impact sur la dissociation. Enfin la troisième phase aux basses température comporte le mécanisme de halage mis en évidence précédemment.

Aux plus basses températures (en dessous de 650 K), les résultats de la simulation s'éloignent du modèle analytique. Cependant cet écart était prévu puisqu'il concerne la partie où le calcul des moyennes n'a pas pu s'effectuer correctement à cause du nombre de pas requis qui n'est pas atteint. Le modèle analytique offre une très bonne reproductibilité des résultats expérimentaux, et permet donc de calculer les énergies aux basses températures.

4.3.2 Formation de VO_2

Maintenant qu'il est possible d'étudier la diffusion du complexe VO , nous allons analyser sa cinétique, ainsi que la formation de VO_2 . En effet, dans un cadre pratique, la concentration en oxygène est largement supérieure à celle des lacunes. Les centres VO vont alors diffuser et rencontrer d'autres oxygènes lors de leur diffusion. C'est ainsi que se forment les complexes VO_2 , VO_3 , etc. Il est possible d'étudier les différents complexes possibles par simulation KMC.

Il faut alors prendre en compte des mouvements supplémentaires possibles : la création de VO_2 et plus, par diffusion de la lacune, de l'oxygène. Cependant ces mouvements n'ont pas été calculés par DFT. Il est donc impossible de savoir quelles sont les énergies associées. Cependant, la formation de VO n'est limitée que par le temps que met la lacune à rencontrer l'oxygène. En nous plaçant dans le cadre des réactions limitées par la diffusion[84], nous allons supposer que lorsque VO rencontre un autre oxygène, VO_2 se forme instantanément.

Il est donc possible de réaliser l'étude de la création de VO_2 . Une fois VO_2 créé, il n'est plus possible que les simulations KMC reproduisent de manière fiable les mouvements de VO_2 . En effet, les mouvements des migrations de l'oxygène au sein de VO_2 ne sont pas connus, et empêchent donc de pouvoir créer un modèle KMC complet.

Nous allons simuler la réaction $VO + O \rightarrow VO_2$ au sein du silicium, qui est déjà étudiée expérimentalement [59]. Nous avons reproduit une expérience menée précédemment [62]. Il s'agit de simuler la transition de VO à VO_2 lors de recuit isochrones de 20 minutes par étapes de 10°C dans du silicium irradié. La concentration en oxygène est de $9,6 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$, et celle des lacunes n'est connue qu'au travers de la concentration du complexe VO , soit $2,4 \times 10^{16}$.

Dans ce modèle, nous définissons les mouvements suivants :

- migration de la lacune : $0,45\text{ eV}$;
- migration de l'oxygène : $2,38\text{ eV}$;
- destruction de VO : $1,80\text{ eV}$;
- migration de VO : $1,47\text{ eV}$;
- création de VO_2 si VO et O sont premiers voisins.

Seules les espèces V , O , VO et VO_2 existent. Nous choisissons de ne pas prendre en compte ni V_2 ni O_2 puisque leur concentration expérimentale n'est pas connue. Avec des mouvements simplifiés, nous obtenons un KMC événementiel qui permet de réduire le nombre de pas de calculs requis pour faire diffuser l'oxygène. Il est ainsi possible de simuler 20 minutes de recuit dès 300 K .

L'objectif est de reproduire la cinétique de transition entre les deux défauts VO et VO_2 dans un cas simple, sans autre élément pouvant créer des défauts ou des interactions supplémentaires. Les temps de chauffe et de refroidissement des échantillons sont négligés.

La figure 4.13 présente à la fois les résultats expérimentaux et les résultats des simulations. La température de transition de la simulation correspond à celle de l'expérience, à 20 K près. La différence notable est que le ratio de conversion de VO à VO_2 est de $0,46$ expérimentalement [59] alors que la simulation produit un ratio de 1. En effet dans la simulation il n'y a aucun défaut autre que l'oxygène. VO ne peut donc que devenir VO_2 , car il n'y a qu'une lacune par boîte et ne peut donc pas former des complexes à base de V_2 .

Le KMC nous fournit la bonne température de transition et apporte donc la preuve que le mouvement de halage est bien présent dans la diffusion de VO . Cependant, l'absence d'autres défauts ne permet pas de conclure sur les taux de transition d'un espèce à l'autre. Il faudrait rajouter des défauts inconnus, qui agiraient comme des puits à lacunes. De cette façon, il serait possible de déduire du taux de transformation de VO à VO_2 une approximation de la concentration de sites capables de piéger une lacune. Cependant, réaliser cette étude serait très coûteuse en temps de calculs puisqu'il faudrait faire varier cette concentration et réaliser de nombreuses simulations pour chaque valeur. D'autres techniques sont requises pour pouvoir étudier rapidement et à moindre coûts cette concentration.

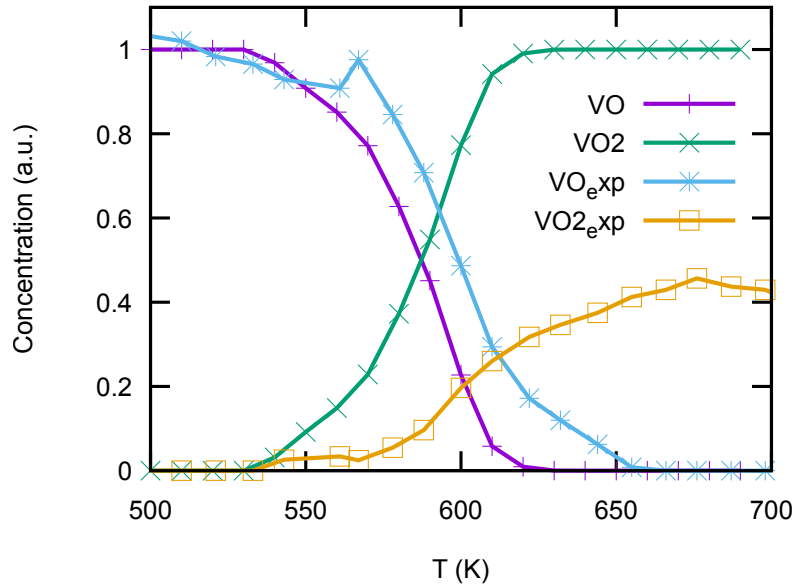


FIGURE 4.13 – Tracé de la transition entre VO et VO_2 lors de recuits isochrones.

Un autre objectif est de pouvoir étudier les défauts d'ordre supérieur tels que VO_3 ou VO_4 . Pour étudier ces défauts avec un KMC, l'ensemble du paysage énergétique est requis. Or il est difficile de calculer toutes les barrières énergétiques et toutes les configurations. Ces calculs nécessitent d'explorer un grand nombre de configurations différentes par DFT et sont donc coûteuses en temps de calcul. C'est pourquoi nous ne pouvons pas étudier ces défauts là avec le KMC.

Notre étude est donc limitée par les ressources requises par le KMC. L'important nombre de mouvements possibles ainsi que la nécessité de tous les connaître pour pouvoir créer un modèle KMC rend l'exploration des défauts avec plus d'une lacune difficile avec les outils actuels.

Cependant ce chapitre a permis de mettre en avant un nouveau mécanisme, celui du halage de l'oxygène par une lacune dans le silicium. Nous avons pu dans un premier temps montrer son existence dans les plages de températures d'utilisation du silicium. En nous basant sur les résultats KMC, nous avons pu construire un modèle analytique qui permet d'obtenir les énergies effectives de migrations en fonction de la température. Il est donc possible d'étudier non plus le mouvement des atomes, mais le comportement d'un complexe en réalisant des KMC événementiels.

Maintenant que nous avons pu identifier l'impact de la température sur l'énergie effective de migration des complexes, nous allons étudier l'impact du réseau et des interactions à longue distance.

Chapitre 5

Affinité, attraction et barrières

Les défauts n'interagissent pas seulement quand ils sont localisés sur un même site. Nous avons vu précédemment que l'oxygène était stabilisé par la lacune quand ils étaient premiers voisins par exemple. Certains défauts sont stabilisés quand ils sont à une certaine distance les uns des autres, ce qui va avoir une influence sur la diffusion des défauts.

Cette distance d'interaction à laquelle deux défauts se stabilisent est appelée rayon de capture. Le rayon de capture des divers défauts va ainsi avoir une influence sur les concentrations des complexes qui se forment. Les défauts avec le rayon de capture le plus grand devraient attirer plus de défauts migrants et ainsi former plus de complexes. Ce comportement a déjà été identifié expérimentalement[36]. Cet article mesure le rayon de capture de l'oxygène interstitiel et du carbone substitutionnel par rapport à la migration du carbone interstitiel au sein du silicium.

Nous allons ensuite voir que le rayon de capture n'explique pas tout. Une expérience[59] a mis en avant la différence d'attraction entre les lacunes et le plomb ou l'étain au sein du silicium. Cet écart ne s'explique pas par les seuls rayons de capture. Nous allons également étudier l'influence des énergies de migration lorsque les défauts migrants sont au sein du rayon de capture d'autres défauts.

Une fois ces deux paramètres identifiés, nous allons déterminer les paramètres influant sur le comportement des différents défauts, lors de la création, la diffusion et la séparation des complexes. L'objectif est de pouvoir construire un modèle simple qui puisse reproduire la physique des complexes avec le minimum de paramètres empiriques.

5.1 Le rayon de capture : C_iO_i et C_iC_s

Le rayon de capture d'un élément rapporte la distance à laquelle va se créer une attraction entre deux défauts. Ainsi, si deux défauts sont stabilisés quand ils sont seconds voisins ou moins, c'est à dire que l'énergie du système décroît, leur rayon de capture est de deux voisins. Ainsi, si l'on imagine le paysage énergétique, il va se créer un entonnoir autour d'un défaut qui va tendre à

attirer les défauts migrants avec lesquels il a une affinité, c'est à dire qu'ils peuvent former un complexe stable. Le rayon de capture représente le rayon de cet entonnoir.

Nous allons montrer que la profondeur de l'entonnoir est fixée par l'énergie de liaison entre deux défauts, et que cette valeur n'a que peu d'effet sur l'attractivité d'un défaut. Nos simulations montrent que le rayon de capture est dépendant du nombre de sites voisins d'un défaut qui stabilisent les défauts migrants. Nous allons pour cela étudier le comportement de deux complexes qui attirent le même défaut migrant.

5.1.1 Le cas du carbone interstitiel

Un exemple bien connu est la diffusion du défaut C_i , le carbone interstitiel. Lorsqu'il diffuse dans le silicium, il peut former de nombreux défauts. Mais deux sont facilement identifiables : il s'agit de C_iO_i et de C_iC_s [23, 53]. Ces défauts sont stables 20 *min* à 350 *K*. Ils peuvent donc être facilement étudiés et résultent d'une réaction simple. Lors de l'irradiation, des paires de Frenkel sont créées. Les lacunes n'intervenant pas, nous allons les négliger. Le silicium interstitiel (Si_i) est une espèce qui diffuse très rapidement, et ce même à température ambiante[11]. Les Si_i qui diffusent vont alors rencontrer des carbones substitutionnels (C_s). Le silicium va alors prendre la place du C_s et ainsi former des C_i . Cette dernière est également une espèce qui diffuse rapidement. Lors de la diffusion, elle rencontrera deux défauts : de l'oxygène ou des carbones substitutionnels. C'est ainsi que les défauts C_iO_i et C_iC_s se forment.

C_iO_i et C_iC_s sont des défauts très similaires. Formés par la diffusion du même interstitiel : C_i . Leur énergie de liaison est également très proche : 1.29 *eV* pour C_iO_i et 1.28 *eV* pour C_iC_s [15]. Les différentes proportions de C_iO_i et C_iC_s formées vont dépendre des probabilités de rencontre des deux espèces. Cette probabilité dépend de deux facteurs : les concentrations en piège, et le rayon de capture de ces pièges.

Pour mettre en évidence l'importance du rayon de capture, nous avons simulé la diffusion d'un C_i dans une boîte de 8000 siliciums, en présence d'un C_s et d'un O_i . Pour simuler le rayon de capture, le défaut migrant (C_i) est stabilisé à partir d'une certaine distance des défauts fixes. Ces configurations sont rendues plus stables par l'ajout d'une énergie de liaison E_l $1NN$. Nous avons réalisé cette expérience dans 4 cas :

- C_i est stabilisé en premier voisin de C_s et O_i (1) ;
- C_i est stabilisé en premier voisin de C_s (2) ;
- C_i est stabilisé en premier voisin de O_i (3) ;
- C_i n'est pas stabilisé en premier voisin de C_s et O_i (4).

Le paysage complet n'est pas connu, l'énergie de liaison au premier voisin choisie est $E_l/2$, où E_l est l'énergie de liaison du complexe. Faire varier cette énergie de $E_b/4$ à $3 \times E_b/4$ n'entraîne pas de modification des résultats. En effet, une stabilisation supérieure à l'énergie thermique suffit attirer le défaut migrant et à l'empêcher de sortir de l'attraction du défaut fixe. 200 simulations ont été faites pour chaque cas, avec une répartition initiale aléatoire des défauts. La simulation s'arrête lorsque le C_i a formé un complexe. Les simulations ont été réalisées à 300 *K*.

Le tableau 5.1 présente les concentrations relatives respectives des différents complexes formés, dans les quatre cas évoqués ci-dessus. Dans le cas (1), C_s et

Cas	$[C_iC_s]$	$[C_iO_i]$
1	0.41	0.59
2	0.57	0.43
3	0.22	0.78
4	0.39	0.61

TABLE 5.1 – Ce tableau présente les concentrations relatives des deux complexes formés après diffusion de C_i en présence de C_s et de O_i , en fonction de la stabilisation énergétique aux premiers voisins.

O_i ont un rayon de capture de 1 : il y a une stabilisation entre les défauts aux premiers voisins. Dans le cas (4), les deux espèces ont un rayon de capture nul : les défauts ne sont stabilisés que lorsqu'il sont sur le même site. Dans les cas (2) et (3) les rayons de captures sont soit 1 soit 0.

Comme l'on s'y attend dans les cas (2) et (3), le défaut avec le plus grand rayon de capture forme le plus de complexes. L'espèce avec le plus grand rayon de capture attire donc plus de C_i . On peut cependant observer que la situation n'est pas symétrique entre les cas (2) et (3). Inverser les rayons de capture n'a pas inversé les concentrations : $[C_iC_s]=0.57$ avec un rayon de capture de 1 (cas 2), $[C_iO_i]=0.78$ avec le même rayon de capture de 1 (cas 3). Même dans les cas (1) et (4) où les rayons de capture sont identiques, à un voisin et nul respectivement, les concentrations de $[C_iO_i]$ sont plus élevées. Il y a donc un autre élément que la distance de stabilisation qui a un impact.

La seule différence entre les deux défaut O_i et C_i est leur environnement. Les environnements de l'oxygène interstitiel et du carbone substitutionnel sont présentées figure 5.1. L'oxygène étant fixé entre deux sites, le complexe se forme si le carbone se trouve sur l'un de ces deux sites. L'oxygène a six premiers voisins. Le C_s remplace un atome de silicium, le complexe C_iC_s se forme seulement si C_i se situe sur le même site. C_s n'a que quatre voisins.

Ainsi on voit que le rayon de capture ne doit pas être exprimé en tant que distance à partir de laquelle le complexe va se former, mais plutôt en fonction du nombre de sites possibles à partir desquels le complexe va se former. Ceci va permettre de prendre en compte les différences d'environnements observables sur les complexes possibles.

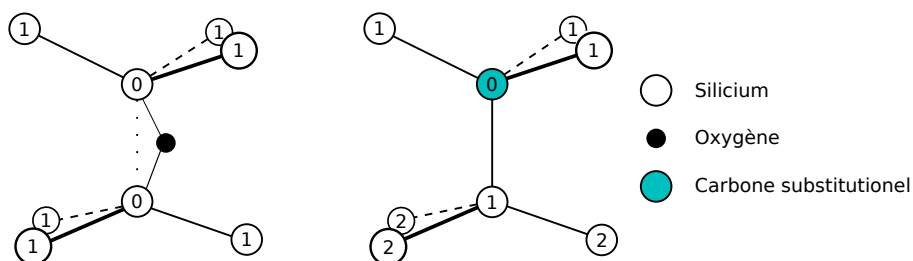


FIGURE 5.1 – Configuration de deux défauts au sein du silicium. *Gauche* : oxygène interstitiel, lié à 2 atomes de silicium et possédant 6 premiers voisins. *Droite* : carbone substitutionnel, remplace un silicium et possède 4 premiers voisins.

5.1.2 Effet de la concentration

Il reste à vérifier si les probabilités de former l'un ou l'autre des complexes dépend bien des concentrations initiales des défauts. Pour cela nous allons nous rapprocher des conditions expérimentales. Les concentrations expérimentales sont de l'ordre de $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour l'oxygène et de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour le carbone substitutionnel [89]. La concentration d'interstitiels est de l'ordre de $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Nous allons faire varier les concentrations d'oxygène et de carbone substitutionnel tout en conservant les ordres de grandeur expérimentaux. La boîte est la même que précédemment, la concentration en oxygène varie de 0 à 10^{18} cm^{-3} pour une concentration en carbone substitutionnel de $2,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Ainsi les simulations utilisent une boîte de 830 595 siliciums avec de 0 à 16 oxygènes interstitiels et 5 carbones interstitiels pour un carbone substitutionnel. La simulation s'arrête dès que le complexe est formé.

La figure 5.2 présente les résultats des simulations pour différentes concentrations à 350 K. Chaque point a été calculé avec 200 simulations. Les courbes théoriques sont obtenues en supposant un taux de formation des défauts :

$$\begin{aligned}\frac{\partial[C_i C_s]}{\partial t} &= R_{C_s} \times D_{C_i} \times [C_s][C_i] \\ \frac{\partial[C_i O_i]}{\partial t} &= R_{O_i} \times D_{C_i} \times [O_i][C_i] \\ \frac{\partial[C_i]}{\partial t} &= -R_{C_s} \times D_{C_i} \times [C_s] - R_{O_i} \times D_{C_i} \times [O_i]\end{aligned}$$

où R_i est le rayon de capture de l'espèce i , présente dans une concentration $[i]$ et avec une vitesse de diffusion D_i . Au vu des concentrations de C_s et de O_i par rapport à celles de C_i , nous les approximons par des constantes en fonction du temps. En intégrant ces équations on obtient alors :

$$\begin{aligned}\int \frac{\partial[C_i C_s]}{\partial t} dt &= \int R_{C_s} \times D_{C_i} \times [C_s][C_i] dt = R_{C_s} \times D_{C_i} \times [C_s] \int [C_i] dt = [C_i C_s]_{t \rightarrow \infty} \\ [C_i O_i]_{t \rightarrow \infty} &= R_{O_i} \times D_{C_i} \times [O_i] \int [C_i] dt \\ [C_i]_{t=0} &= (R_{C_s} \times D_{C_i} \times [C_s] + R_{O_i} \times D_{C_i} \times [O_i]) \int [C_i] dt\end{aligned}$$

or $[C_i]_{t=0} = [C_i O_i]_{t \rightarrow \infty} + [C_i C_s]_{t \rightarrow \infty}$ d'après la loi de conservation. On obtient alors des concentrations finales :

$$[C_i C_s]_{t \rightarrow \infty} = \frac{R_{C_s}[C_s]}{R_{C_s}[C_s] + R_{O_i}[O_i]} \text{ et } [C_i O_i]_{t \rightarrow \infty} = \frac{R_{O_i}[O_i]}{R_{C_s}[C_s] + R_{O_i}[O_i]}$$

Les figures 5.2 présentent l'évolution des concentrations de $C_i O_i$ et de $C_i C_s$ en fonction de la température. La figure a) est réalisée sans interaction aux premiers voisins entre l'oxygène et le carbone interstitiel, la figure b) avec cette interaction qui stabilise C_i . Les rayons de capture sont donc différents et on a pour a) $R_{O_i} = 2$ et pour b) $R_{O_i} = 6$. $R_{C_s} = 4$ pour les deux cas, puisqu'on étudie seulement l'interaction carbone-oxygène. On observe une très bonne reproduction des résultats expérimentaux avec la théorie exposée ci-dessus. Les barres d'erreur ont un intervalle de confiance de 95%.

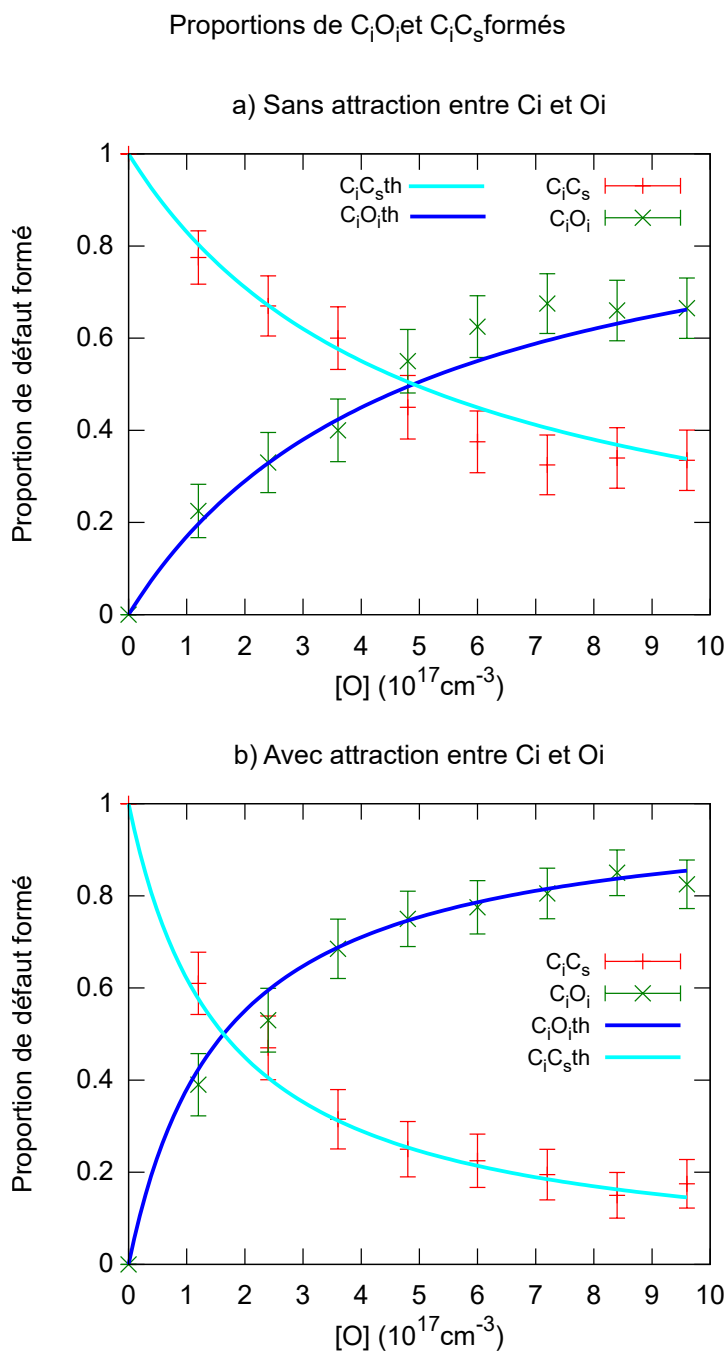


FIGURE 5.2 – Tracé des proportions de C_iO_i et C_iC_s formés après diffusion de C_i , en fonction de la concentration en oxygène, dans le cas a) d'un oxygène sans attraction au premier voisin et b) avec cette attraction.

Le rayon de capture est donc déterminant pour la cinétique, puisqu'il va déterminer l'évolution des concentrations au cours du temps. C'est aussi un élément clé du résultat thermodynamique, puisqu'il contribue à fixer les concentrations une fois l'équilibre atteint.

Lorsque la simulation est lancée pour de telles concentrations, le temps moyen de simulation est de 1 heure pour $N = 200$ simulations lancées sur 16 cœurs. L'ordre de grandeur du temps de calculs est donc de la journée pour obtenir de telles courbes. Il devient dès lors difficile de réduire les barres d'erreur pour de telles concentrations car elles sont proportionnelles à $\frac{1}{\sqrt{N}}$. Il est de plus à noter que l'oxygène est un défaut présent en forte concentration. Observer des défauts plus complexes et faisant intervenir des concentrations plus faibles va être impossible à réaliser par KMC.

Ces simulations ont mis en évidence plusieurs phénomènes. Premièrement l'importance du rayon de capture a été mis en avant. Nous avons ensuite montré que ce rayon devait s'écrire non pas en terme de distance, mais de nombre de sites à partir desquels un défaut peut se former. Enfin, nous avons montré qu'il est possible de prédire les différentes concentrations des défauts avec une loi analytique. Celle-ci requiert les concentrations des différentes espèces présentes ainsi que la connaissance des rayons de capture. Elle se limite cependant à l'étude du rayon de capture et de la micro-structure du défaut, dans le cas d'un seul défaut migrateur.

5.2 Les barrières lointaines : SnV et PbV

Les deux défauts précédemment observés ont des micro-structures différentes. Dans le cas de micro-structures semblables, on peut également observer des écarts entre les différents complexes formés qui ne s'expliquent pas par les différences de concentration. Ceci peut provenir, comme expliqué précédemment, du rayon de capture. Selon la distance à partir de laquelle les défauts sont stabilisés, deux défauts peuvent être plus ou moins attractifs. L'objectif de cette section est de mettre en avant l'existence d'autres paramètres possibles et de déterminer lesquels sont important dans l'attractivité des espèces.

Une expérience récente [59] constitue une preuve que ces autres paramètres existent. En effet, deux défauts sont étudiés dans cet article. Le premier est l'étain et le second le plomb, les deux dans le silicium irradié. Les deux défauts sont comparables : ils occupent tous deux un site substitutionnel, et sont iso-valents au silicium. La seule différence entre ces deux défauts est leur rayon atomique. Les deux défauts ont un rayon atomique supérieur à celui du silicium, celui du plomb étant le plus élevé. Ils devraient donc piéger une lacune, car cela compenserait le volume supplémentaire qu'ils induisent. Il est attendu que le plomb, plus gros, crée une plus forte distorsion du réseau. Ainsi, pour une lacune, le plomb devrait être plus attractif et posséder un rayon de capture supérieur à celui de l'étain.

5.2.1 Cas de l'étain

La figure 5.3 présente les coefficients d'absorption de divers complexes au sein du silicium lors de recuits isochrones de 20 min. Nous allons nous concentrer sur le complexe étain-lacune. Le comportement de l'étain est conforme aux

prévision. L'étain, présent à haute concentration, piège la lacune lors de l'irradiation (à 80 °C). À plus haute température (200 °C) l'étain ne stabilise plus assez la lacune et le complexe *SnV* se dissocie. Les lacunes libérées diffusent de nouveau et se retrouvent piégées par l'oxygène, créant le complexe *VO*.

Le comportement du plomb est différent dans cette expérience. Dans l'échantillon avec plomb, la concentration en *VO* est trois fois supérieure à celle de l'échantillon avec étain après irradiation. De plus il n'y a pas de libération de lacunes à plus haute température. Afin de comprendre ce phénomène des calculs *ab-initio* ont été réalisés pour quantifier les interactions entre *Sn*, *Pb* et *V*. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.2. Nous allons d'abord étudier le complexe *SnV* pour comprendre son comportement et par la suite observer celui de *PbV* afin de trouver les éléments déterminants le rayon de capture.

Les résultats des calculs *ab initio* sont semblables aux résultats expérimentaux : le plomb attire plus fortement la lacune (l'énergie de liaison est plus élevée) et possède un rayon de capture équivalent : au quatrième voisin. À partir de l'énergie de liaison de *SnV* et de *PbV*, on peut calculer la température de dissociation pour des recuits de 20 minutes. Il faut pour cela calculer les temps moyens de séparation de ces espèces.

En utilisant les notations suivantes :

- $\langle t_{sortie\ x,y} \rangle$ temps moyen du groupement d'états x et y ;
- t_x temps de sortie de l'état x ;
- $P_{x \rightarrow y}$ probabilité de transition de l'état x vers l'état y .

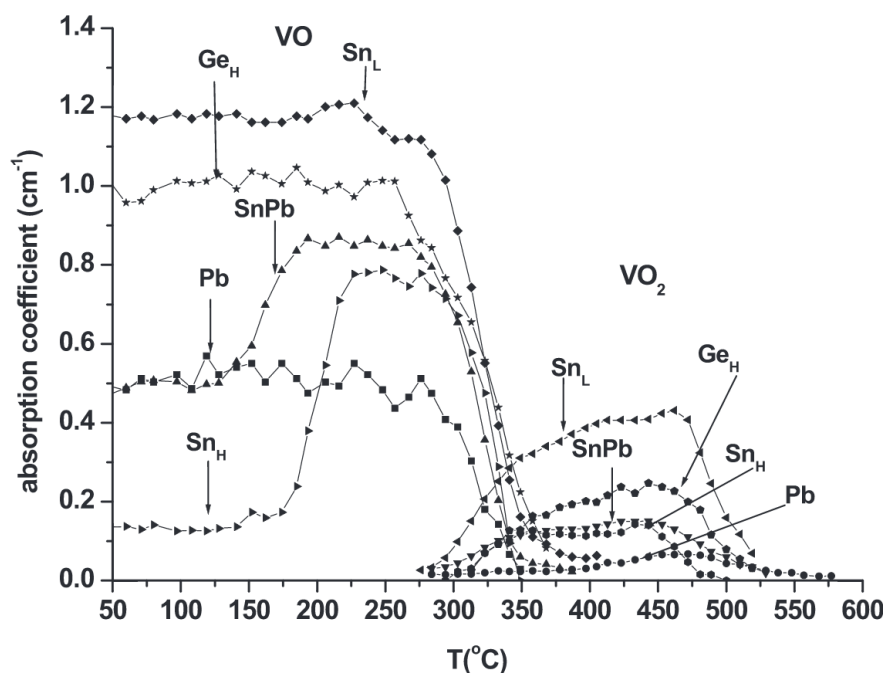


FIGURE 5.3 – Tracé des coefficients d'absorption pour divers défauts au sein du silicium, lors de recuits isochrones. Données extraites de C. A. Londos *et al.* J. Appl. Phys. **114**, 113504 (2013)[59].

Config.	VX (1)	$V_{2NN}X$ (2)	$V_{3NN}X$ (3)	$V_{4NN}X$ (4)	$V_{\infty}X$ (∞)
Sn	0	0.82	1.03	1.13	1.17
Pb	0	0.92	1.19	1.32	1.37

Barrières	$E_{\text{barrière}} 1 \leftrightarrow 2$	$E_{\text{barrière}}$
Sn	0.14	0.45
Pb	0.07	0.45

TABLE 5.2 – Ce tableau présente les énergies associées aux différentes configurations des défauts SnV et PbV . $V_{1NN} - X$ n'existe pas car ce n'est pas une structure stable. La structure $V_{1NN} - X$ relaxe en VX sans barrière intermédiaire. Le numéro entre parenthèse indique sous quel nombre sera représenté l'état dans le développement mathématique à suivre. L'énergie de barrière entre 1 et 2 a été obtenue par DFT, les autres sont celle de migration de la lacune expérimentale.

Le temps moyen correspondant au groupement des états 1 et 2 est obtenu par la formule suivante :

$$\begin{aligned} \langle t_{\text{sortie } 1,2} \rangle &= \sum_{n=1}^{\infty} n \times (t_1 + t_2) \times P_{2 \rightarrow 3} \times (1 - P_{2 \rightarrow 3})^{n-1} \\ &= \frac{t_1 + t_2}{P_{2 \rightarrow 3}} \end{aligned}$$

Le temps de sortie de 1 et 2 est le temps nécessaire pour effectuer n mouvements pondéré par la probabilité d'accéder à l'état 3. Le temps de sortie de l'état 1 est :

$$t_1 = \frac{1}{\nu_0 \times e^{-\beta(Eb_1 + \Delta E_1)}} \times \frac{1}{6}$$

avec ν_0 la fréquence d'essai, soit celle de vibration de l'atome ($10^{13}Hz$), $\beta = (k_B T)^{-1}$, Eb_i l'énergie de barrière entre l'état i et $i+1$ et ΔE_i la différence d'énergie entre l'état i et $i+1$. Il y a 6 mouvements différents qui mènent à l'état 2, c'est pourquoi le temps d'un mouvement est divisé par 6. Ces notations sont conservées dans la suite de l'analyse.

En tenant compte de la structure du silicium et de la position des défauts, il est possible de mesurer les temps de sortie de chaque état. Le temps de sortie d'un état est $1/(\nu_0 Z)$, Z étant la fonction de partition de l'état. Pour l'état 2 il y a un mouvement vers l'état 1 d'énergie Eb_1 et trois mouvements d'énergie $Eb_2 + \Delta E_2$ vers l'état 3. Pour l'état 3, le réseau diamant rend le calcul un peu plus compliqué. La moitié des sites a un mouvement vers l'état 2 et trois mouvements vers l'état 4, l'autre moitié a deux mouvements vers chaque état voisin. Pour l'état 4, 4 sites sur 7 ont un mouvement vers l'état 3, et trois vers l'état 5, et 3/7 sites ont deux mouvements vers chaque état voisin.

On obtient les équations suivantes :

$$\begin{aligned}
t_2 &= \frac{1}{\nu_0 \times (e^{-\beta \times Eb_1} + 3 \times e^{-\beta(Eb_2 + \Delta E_2)})} \\
P_{2 \rightarrow 3} &= \frac{3 \times e^{-\beta(Eb_2 + \Delta E_2)}}{e^{-\beta \times Eb_1} + 3 \times e^{-\beta(Eb_2 + \Delta E_2)}} \\
\langle t_{sortie\ 1,2,3} \rangle &= \frac{\langle t_{sortie\ 1,2} \rangle + t_3}{P_{3 \rightarrow 4}} \\
t_3 &= \frac{0,5}{\nu_0 \times (e^{-\beta \times Eb_2} + 3 \times e^{-\beta(Eb_3 + \Delta E_3)})} \\
&+ \frac{0,5}{\nu_0 \times (2 \times e^{-\beta \times Eb_2} + 2 \times e^{-\beta(Eb_3 + \Delta E_3)})} \\
P_{3 \rightarrow 4} &= \frac{0,5 \times 3 \times e^{-\beta(Eb_3 + \Delta E_3)}}{e^{-\beta \times Eb_2} + 3 \times e^{-\beta(Eb_3 + \Delta E_3)}} \\
&+ \frac{0,5 \times 2 \times e^{-\beta(Eb_3 + \Delta E_3)}}{2 \times e^{-\beta \times Eb_2} + 2 \times e^{-\beta(Eb_3 + \Delta E_3)}} \\
\langle t_{sortie\ 1,2,3,4} \rangle &= \frac{\langle t_{sortie\ 1,2,3} \rangle + t_4}{P_{4 \rightarrow \infty}} \\
t_4 &= \frac{4/7}{\nu_0 \times (e^{-\beta \times Eb_3} + 3 \times e^{-\beta(Eb_4 + \Delta E_4)})} \\
&+ \frac{3/7}{\nu_0 \times (2 \times e^{-\beta \times Eb_3} + 2 \times e^{-\beta(Eb_4 + \Delta E_4)})} \\
P_{4 \rightarrow \infty} &= \frac{4/7 \times 3 \times e^{-\beta(Eb_4 + \Delta E_4)}}{e^{-\beta \times Eb_3} + 3 \times e^{-\beta(Eb_4 + \Delta E_4)}} \\
&+ \frac{3/7 \times 2 \times e^{-\beta(Eb_4 + \Delta E_4)}}{2 \times e^{-\beta \times Eb_3} + 2 \times e^{-\beta(Eb_4 + \Delta E_4)}}
\end{aligned}$$

L'ensemble de ces formules permet donc de calculer le temps moyen de sortie de la lacune de la zone d'attraction d'un complexe *SnV* ou *PbV*. Les résultats présentés figure 5.4 présentent le comportement du complexe en fonction de la température, calculé avec le modèle ci-dessus. Les probabilités de mouvements, ainsi que l'énergie effective de migration se lisent sur l'échelle de gauche. Le temps moyen de sortie se lit à droite. Plusieurs phénomènes sont remarquables.

Tout d'abord, le temps de dissociation doit être de l'ordre du millier de secondes pour que le complexe se dissocie lors de recuits de 20 min. Pour un temps de recuit de 20 min, la température de dissociation calculée est située aux environs de 470 K, soit 200 °C. Cette valeur correspond à celle trouvée par l'expérience où la dissociation se produit entre 180 °C et 220 °C[59]. Bien que cette analyse permette de calculer vers quelle température le complexe va se dissocier, elle ne prend pas en compte le comportement de la lacune après dissociation. En effet la lacune, une fois libérée par l'étain, va diffuser très rapidement. Elle va alors se retrouver piégée dans un complexe qui peut être de nouveau *SnV*, ou bien un autre comme *VO*.

Une fois le temps moyen nécessaire à la dissociation calculé, il est possible d'en extraire une énergie effective de dissociation E_{eff} . Ainsi, un piège qui attire les lacunes comme l'étain et qui se dissocie avec une énergie E_{eff} aura le même comportement. Il est donc possible de regrouper les états intermédiaires (1, 2, 3 et 4) afin de réaliser des calculs KMC plus rapides. Cette énergie varie de

1,05 eV à 300 K à 0,95 eV à 700 K. Il faut fixer comme valeur celle où la dissociation a lieu. On s'assure ainsi que la dissociation s'effectue à la bonne température. Aux températures plus faibles ou plus élevées, l'écart relatif sera négligeable. Il est également possible de réaliser une régression linéaire de cette énergie effective en fonction de la température.

Cette dernière solution n'apporte cependant qu'un gain de précision réduit. En effet à basse température le temps de sortie sera infiniment long et ce peu importe la valeur exacte de E_{eff} . À contrario, à haute température, le temps de sortie sera presque instantané. Ainsi c'est seulement à proximité de la température de dissociation qu'il est important d'être précis sur cette valeur. Aux températures proches de la dissociation ($\pm 50K$), la variation est inférieure à 1% et peut donc être considérée constante. C'est pourquoi l'énergie effective de liaison de l'étain choisie est de 1,03eV, à laquelle s'ajoute l'énergie de migration de la lacune de 0,45eV pour une énergie totale de dissociation de 1,48eV.

Maintenant que les différents facteurs à prendre en compte pour la dissociation de SnV ont été étudiés, les clés de l'association de SnV vont être analysées. La figure 5.4 présente également les probabilités de transition des états 3 et 4. Les lacunes sont créées par irradiation. La lacune diffuse très rapidement grâce à sa faible énergie de diffusion de 0,45eV. Deux cas sont alors possibles : l'irradiation est réalisée à très basse température, ou aux environs de la température ambiante. Dans le premier cas les probabilités $P_{3 \rightarrow 4}$ et $P_{4 \rightarrow \infty}$, qui représentent les probabilités de sortir du rayon de capture de Sn , sont très basses. Elles sont

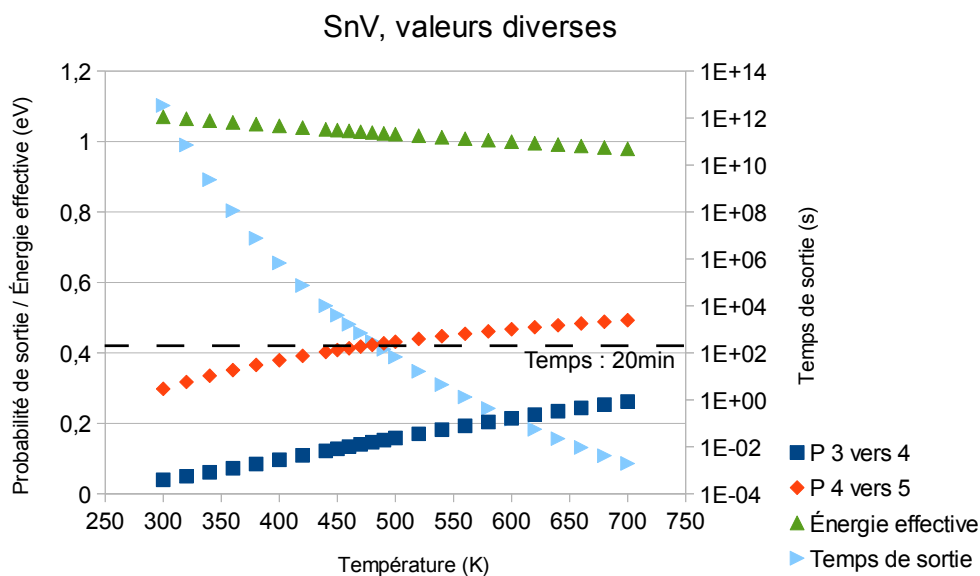


FIGURE 5.4 – Tracé des calculs analytiques sur le comportement de SnV . L'échelle de gauche représente les probabilités de transfert des états 3 vers 4 et 4 vers ∞ , ainsi que l'énergie équivalente nécessaire pour sortir du puits en fonction de la température. Celle de droite montre le temps moyen requis pour qu'un complexe SnV se dissocie lors de recuits en fonction de la température.

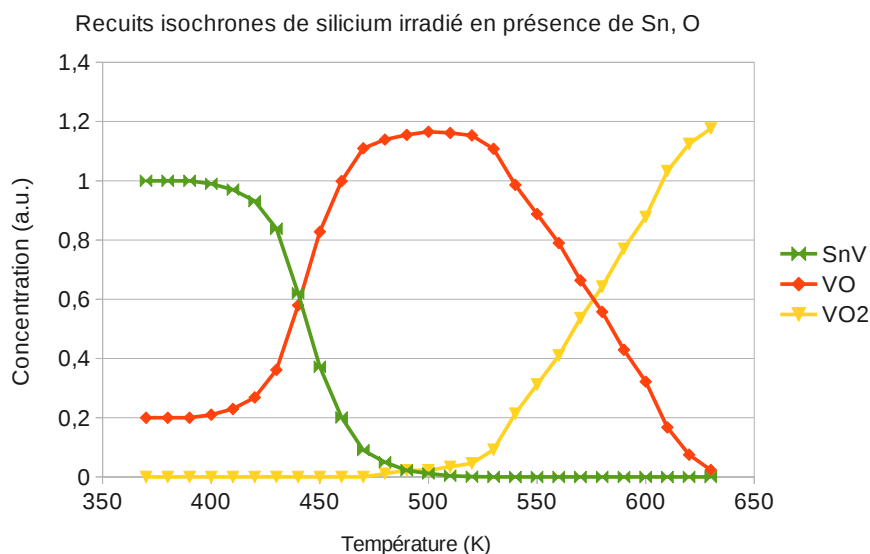


FIGURE 5.5 – Concentration de *SnV*, *VO* et *VO*₂ en fonction de la température lors de recuits successifs.

inférieures à 2×10^{-4} en dessous de $50K$ par exemple. Ainsi le rayon de capture s'étant jusqu'au 4^{ème} voisin. À partir de la température ambiante et au dessus, ces probabilités de sortie vont augmenter. Ainsi à partir de $300K$, une lacune au quatrième voisin aura une chance sur quatre de sortir du volume d'attraction de *Sn*.

L'étude analytique confirme le comportement expérimental de *SnV*. Il est également possible d'utiliser le paysage énergétique du tableau 5.2 pour réaliser une simulation KMC. Les états *VO* et $V_{1NN}O$ sont regroupés, ainsi que les états *SnV*, $Sn_{2NN}V$ et $Sn_{3NN}V$ afin de pouvoir simuler des recuits de 20 minutes. Le graphique 5.5 présente la simulation de recuits isochrone de 20 minutes de silicium irradié, contenant de l'oxygène et de l'étain. Les conditions de simulations sont similaires à celles de l'expérience afin de pouvoir comparer nos résultats avec l'expérience[59]. La simulation reproduit le comportement de *SnV*, *VO* et *VO*₂, à l'exception de la concentration totale de lacune. En effet dans la simulation celle-ci est conservée, alors que dans l'expérience une certaine quantité de lacunes disparaît à chaque transition. Ceci provient très probablement de divers défauts qui ne sont pas pris en compte dans ces simulations.

5.2.2 Cas du plomb

Le comportement du complexe *SnV* est très bien reproduit par les différentes simulations et analyses effectuée précédemment. Les mêmes méthodes vont être utilisées pour analyser le comportement de *PbV*. La structure du défaut est identique à celle de *SnV*, les formules sont donc exactement les mêmes. La figure 5.6 montre le résultat de ces calculs. La seule différence notable avec l'étain (figure 5.4) est la température de séparation de *PbV*. En effet, l'énergie de liaison étant plus élevée, il est logique que la température de dissociation

soit plus élevée également. De même, le rayon de capture du plomb s'étend également au quatrième voisin. Les deux défauts forment les mêmes complexes et devraient avoir ainsi le même comportement.

Afin de confirmer cette tendance, une simulation KMC est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment, avec les regroupements des états $VO/V_{1NN}O$ et $PbV/Pb_{2NN}V/Pb_{3NN}V$. On simule le recuit du silicium irradié, en présence d'oxygène et de plomb. Les recuits isochrones de 20 minutes permettent toujours de comparer les expériences aux résultats expérimentaux[59]. Les concentrations obtenues sont présentées figure 5.7 avec les résultats expérimentaux. Deux résultats sont présentés : un premier recuit avec seulement du plomb ($1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) et de l'oxygène ($2,1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$), et un second avec du plomb et de l'étain.

En comparant les résultats 5.7 a) avec les données expérimentales 5.3[59], il apparaît clairement que le comportement simulé de PbV n'est pas correct. En présence de plomb seul, les lacunes devraient créer PbV et se libérer à partir de 520 K soit 250 °C. Cette libération de lacunes devrait être associée, comme dans le cas de l'étain, à une augmentation remarquable de la concentration en VO . Cependant aucune hausse semblable n'est observable. Il y a deux interprétations possibles :

- PbV se dissocie à plus haute température et on ne peut donc pas observer cette hausse ;
- PbV ne se forme pas.

La seconde simulation permet de trancher entre ces deux hypothèses. La figure

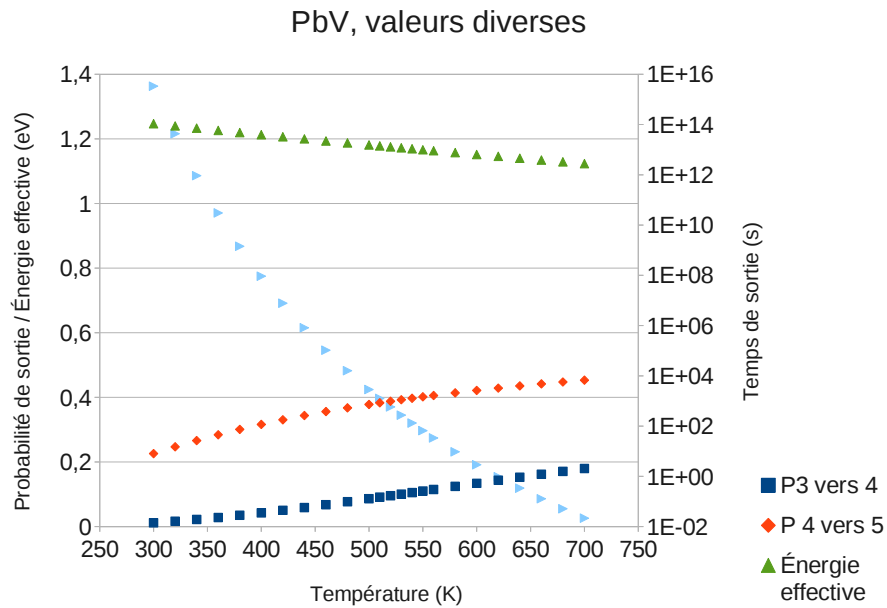


FIGURE 5.6 – Tracé des calculs analytiques sur le comportement de PbV . L'échelle de gauche représente les probabilités de transfert des états 3 vers 4 et 4 vers ∞ , ainsi que l'énergie équivalente nécessaire pour sortir du puits en fonction de la température. Celle de droite montre le temps moyen requis pour qu'un complexe PbV se dissocie lors de recuits en fonction de la température.

Recuits isochrones de silicium irradié en présence de Sn, Pb et O

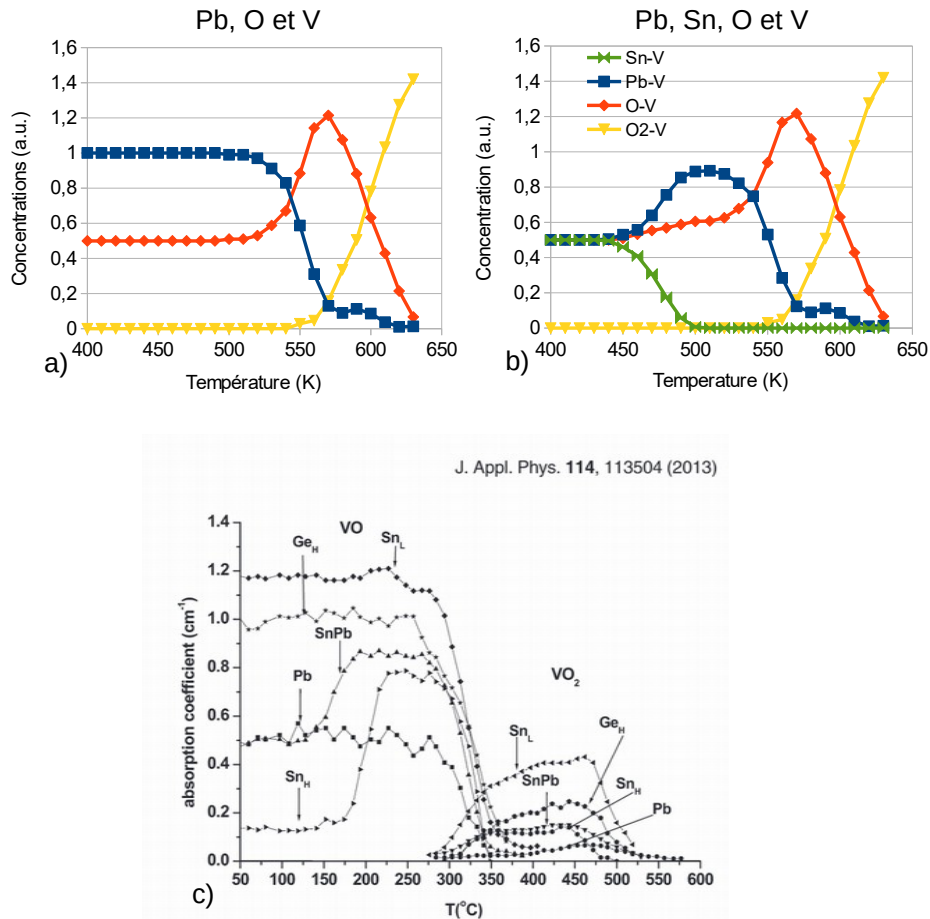


FIGURE 5.7 – a) Concentrations simulées de *PbV*, *VO* et *VO₂* en fonction de la température lors de recuits successifs. b) Concentrations simulées de *SnV*, *PbV*, *VO* et *VO₂* en fonction de la température lors de recuits successifs. c) Concentrations expérimentales de *VO* et *VO₂* en fonction de la température lors de recuits successifs pour divers défauts[59].

5.7 b) montre la dissociation de *SnV* à 470K. Cette dissociation s'ensuit d'une hausse considérable de *PbV* dans la simulation. Cependant dans l'expérience c'est la concentration de *VO* qui connaît un rebond semblable. On peut en déduire que dans l'expérience *PbV* ne se forme pas. S'il se formait, le rebond de *VO* observé expérimentalement à 470 K serait bien plus réduit qu'observé dans les simulations.

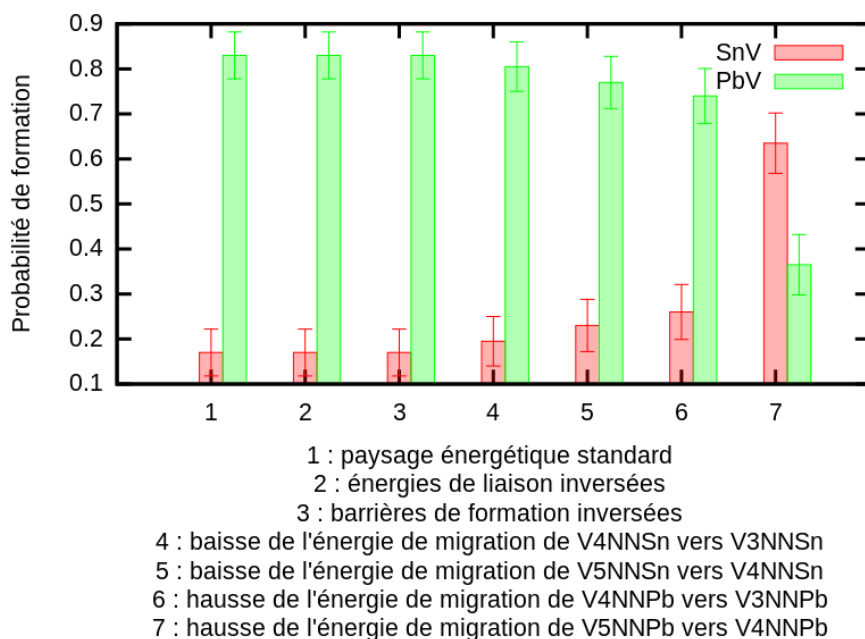


FIGURE 5.8 – Probabilité qu’une lacune forme un complexe SnV ou PbV dans différents cas.

5.2.3 Énergies de migration et rayon de capture

Il reste à déterminer pourquoi le complexe PbV ne se forme pas. Diverses valeurs vont être modifiées par rapport à la simulation précédente afin de pouvoir identifier les valeurs clés de la formation de SnV et PbV . Trois paramètres vont être analysés dans cette partie :

- l’énergie de liaison ;
- la barrière de formation du défaut ;
- les barrières de migration de la lacune au bord du rayon de capture.

Afin de pouvoir analyser ces paramètres, nous avons simulé par KMC la diffusion d’une lacune dans le silicium en présence de plomb et d’étain lors de recuits de 20 minutes. La boîte contient 512 000 sites, une lacune, deux atomes d’étain et dix atomes de plomb. Ces concentrations sont proches de celles utilisées expérimentalement [59]. Les moyennes sont obtenues sur un échantillon de 200 simulations à 350 K, la température de l’irradiation.

En étudiant d’abord le cas standard (situation 1 figure 5.8), il ressort que l’attractivité des deux espèces est très similaire. Ceci était attendu puisque les paysages énergétiques sont très semblables. Ainsi la répartition des complexes formés ne dépend que des concentrations respectives des deux espèces. Le ratio théorique de 1 :5 est reproduit par la simulation, c’est donc une confirmation supplémentaire pour ce modèle.

Afin de pouvoir observer l’influence de l’énergie de liaison, nous avons choisi d’inverser cette valeur pour SnV et PbV tout en conservant leur paysage respec-

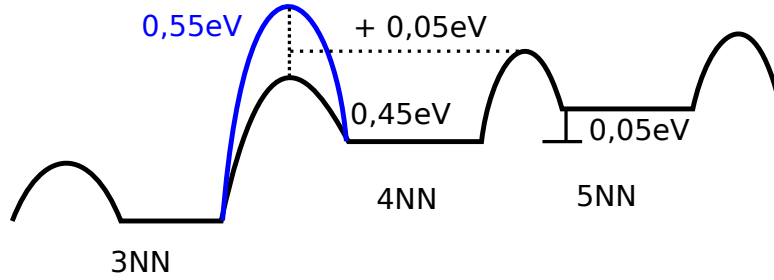


FIGURE 5.9 – Schémas montrant l'impact de la hausse à $0,55 \text{ eV}$ de la barrière de migration de la lacune de l'état Sn_{4NN} à Sn_{3NN} .

tifs. L'énergie de liaison de SnV devient donc $1,37 \text{ eV}$ et celle de PbV 1.17 eV . Aucun changement n'est observé dans ce cas (situation 2 figure 5.8) par rapport au cas standard, nous en déduisons donc que l'énergie de liaison n'a aucun lien avec l'attractivité. Il reste maintenant à différencier l'ensemble des énergies qui décrivent l'approche de la lacune des impuretés fixes comme Sn et Pb .

Nous allons commencer l'étude de ce paysage énergétique par la barrière la plus proche de l'énergie de liaison. Cette barrière correspond à une migration de la lacune de second voisin au complexe SnV ou PbV . Le fait qu'une des deux configurations de base de cette barrière soit connue (celle de l'état lié), ainsi que la proximité des défauts, ce qui permet une boîte de simulation réduite, fait de cette barrière la plus simple à calculer. C'est pourquoi nous commençons par celle-ci. Afin d'étudier l'effet de cette barrière, les deux barrières de formations sont inversées par rapport au paysage standard, tout en conservant le reste du paysage. Dans ce cas (situation 3 figure 5.8) les résultats sont encore égaux à ceux du cas standard. Ainsi ni l'énergie de liaison ni la barrière de formation n'ont d'influence sur l'attractivité.

Il ne reste comme facteur que les barrières lointaines. Ainsi nous allons d'abord abaisser les barrières d'approche de la lacune vers l'étain, puis augmenter celles d'approche du plomb. Comme précédemment, une seule valeur sera changée par expérience, le reste du paysage n'est pas modifié.

Le cas 4 présente la baisse à $0,35 \text{ eV}$ au lieu de $0,45 \text{ eV}$ de la barrière permettant de passer de quatrième voisin de Sn à troisième. Bien que la proportion de SnV formé soit légèrement supérieur au cas standard, cette modification n'est pas significative au vu de l'erreur de mesure. Le cas 5 présente la baisse à $0,35 \text{ eV}$ au lieu de $0,45 \text{ eV}$ de la barrière permettant de passer de cinquième voisin de Sn à quatrième voisin. La concentration finale de SnV formée est plus haute encore dans ce cas, cependant l'écart reste maigre par rapport à l'erreur de mesure. Le fait que le cas 4 ne modifie que peu la répartition des lacunes est compréhensible : cette barrière n'agit que dans le domaine d'attraction de Sn . Ainsi les lacunes qui sont préférentiellement attirées par cette barrière sont déjà dans la zone d'attraction de Sn et vont de toute façon très probablement finir par former SnV .

Le cas 6 présente la hausse à $0,55 \text{ eV}$ au lieu de $0,45 \text{ eV}$ de la barrière permettant de passer de quatrième voisin de Pb à troisième. Ce changement est

schématisé dans la figure 5.9. La proportion de Sn formée est cette fois significativement plus haute que celle du cas standard. Pourtant, de façon identique au cas 4, cette barrière se trouve dans la zone d'attractivité du plomb. La différence cependant est que cette hausse de $0,10eV$ est très importante par rapport au paysage environnant. En effet, la lacune n'est stabilisée que de $0,05eV$, il lui est donc plus coûteux de continuer à progresser vers Pb que de ressortir. Cette différence reste comparable à l'énergie thermique ($0,025eV$ à $300K$) et c'est pour cela que la différence n'est pas plus marquée.

Le cas 7 présente la hausse à $0,55eV$ au lieu de $0,45eV$ de la barrière permettant de passer de cinquième voisin de Pb à quatrième. On observe ici une inversion des proportions créées : il se forme bien plus de SnV que de PbV malgré l'important écart de concentrations en faveur de PbV . Ceci provient du fait que les lacunes sont repoussées des atomes de plomb avant de rentrer dans la zone d'attractivité du Pb . Cette différence est beaucoup plus marquée que dans le cas 6, car une lacune au cinquième voisin a le choix entre des barrières qui l'éloignent de Pb ($0,45eV$) ou une qui la rapproche ($0,55eV$). Le plomb devient donc repoussant, ce qui contrebalance en partie sa concentration plus importante, car il se forme des PbV mais seulement en faible concentration.

Il est également à noter que cette hausse de l'énergie de migration à proximité du plomb va influencer sur la température de dissociation du défaut. Lors de recuit de 20 min, cette hausse d'énergie pourrait rendre la dissociation inobservable. La hausse de la température de dissociation est de l'ordre de $25K$ pour une hausse de $0,10eV$. Cette hausse n'est pas suffisante pour que la séparation de PbV ne crée pas de VO en quantités mesurables.

Le facteur clé pour l'attractivité, en dehors du volume de capture, est donc l'énergie des barrières au bord de ce volume de capture. Les barrières internes ainsi que l'énergie de liaison n'ont que peu d'importance. Ceci est compréhensible, puisqu'une fois qu'un défaut est entré dans le volume d'attraction d'un autre, il va très probablement former un complexe et ce peu importe les valeurs exactes des énergies. L'ordre de grandeur de l'énergie de liaison a quand même son importance : elle permet de déterminer si le complexe est stable et à quelles températures.

Il est à noter qu'une énergie de diffusion plus élevée que la diffusion dans la masse a un effet plus important qu'une énergie basse dans nos recuits isochrones. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les barrières n'ont une importance que sur la cinétique et non sur l'état thermodynamiquement stable. Les recuits isochrones étant bloqués dans des états méta-stables, ces expériences permettent d'étudier l'impact des barrières.

Dans le cas de l'énergie de diffusion élevée, le complexe ne va pas pouvoir se former car le défaut migrant va être repoussé au loin. À l'opposé, si l'énergie de diffusion est plus basse que celle dans la masse, le défaut va seulement avoir un volume de capture étendu d'un voisin. Pour que ceci soit effectif, il faut donc que dans notre cas 5 la lacune rencontre l'étain. Hors au regard des concentrations de plomb, il est plus probable qu'elle rencontre d'abord du plomb et forme donc PbV . Dans le cas 7, la probabilité de rencontre du plomb est toujours plus élevée que celle de rencontre de l'étain, mais la probabilité de rentrer dans le volume d'attraction du plomb est faible puisque la barrière est plus élevée que celle de migration dans le silicium.

La comparaison du plomb et de l'étain au regard de la création d'un complexe avec un lacune a permis de déceler les facteurs importants lors de la création

des complexes. Le revers de cette méthode d'étude est son coût. Les simulations sont complexes, coûteuses en temps de calculs et ne permettent d'étudier qu'un nombre réduit de complexes. En associant ces résultats avec ceux obtenus sur le centre A, il va être possible de créer un modèle permettant de décrire de façon simplifiée le comportement de ces défauts. L'objectif va être de créer un modèle permettant de simuler chaque phase de la vie d'un défaut, de sa création à sa destruction.

5.3 Généralisation

Différents aspects ont été abordés grâce aux méthodes précédentes. Les énergies obtenues par DFT ont été traitées de façon analytique et par KMC afin de pouvoir comparer les résultats aux expériences. Cette méthode a permis de décrire et de comprendre les différentes étapes menant à la création et la destruction de défauts ponctuels. Cependant, la complexité des modèles utilisés ainsi que le coût en ressource limite l'intérêt de ces techniques. L'objectif est donc ici de résumer les informations obtenues précédemment afin de savoir quelles sont les valeurs nécessaires à une bonne reproduction de la physique. Ainsi le coût de calcul va être réduit et permettra de se focaliser sur les valeurs influant sur la physique.

Cette analyse va être décomposée en trois étapes de la vie d'un défaut :

- la diffusion des défauts ;
- l'association des défauts ;
- la dissociation des défauts.

5.3.1 Diffusion de défauts

Dans un cristal, les défauts peuvent être de plusieurs types. Nous allons nous concentrer sur les défauts ponctuels. Les lacunes, les interstitiels et les défauts substitutionnels peuvent migrer au sein d'un cristal. Cette migration peut être le cas d'un mouvement avec un col énergétique simple, un mouvement avec deux cols ou encore une migration à plusieurs mouvements comme le cas de *VO* précédemment étudié.

Considérer l'ensemble de ces mouvements dans le détail peut mener à des temps de calcul long pour un KMC. Tel qu'exposé précédemment, avoir plusieurs barrières de hauteurs différentes mène à calculer le même mouvement de multiples fois sans pour autant progresser dans la simulation. Nous avons vu qu'en supprimant certains états et certains mouvements, il ne reste plus que les mouvements influant directement sur la diffusion.

Il a été possible d'en retirer l'énergie effective de migration. Ainsi les nombreux mouvements peuvent être remplacés par un seul avec une énergie effective précise. Le taux de migration va alors être de $\nu e^{-\beta E_{eff}}$, où ν est la fréquence de saut et $\beta = \frac{1}{k_B \times T}$.

En plus de l'énergie de migration, la migration d'un défaut va dépendre du réseau auquel il appartient. Selon le type de réseau cristallin la diffusion ne va pas avoir le même comportement. De même, la diffusivité étant mesurée par un coefficient de diffusion en $cm^2 s^{-1}$, cette valeur va dépendre du paramètre de maille.

Deux paramètres sont donc dépendant du cristal (le réseau et le paramètre de maille) et un seul dépend du défaut en lieu même (l'énergie effective de migration). Cette dernière peut être obtenue expérimentalement, par simulation numérique ou par le calcul de façon analytique si tous les mouvements sont connus. Nous avons montré lors de l'analyse de VO_n que l'équation choisie dans la section 2 du troisième chapitre :

$$\tilde{E}_m = \sum_{l,m} (E_f^l + E_b^{l \rightarrow m}) * p(e^{l \rightarrow m}) - \sum_l E_f^l \times p(e_l)$$

reproduit les résultats expérimentaux comme ceux des KMC. \tilde{E}_m est l'énergie effective de migration, E_f^l l'énergie de liaison de l'état l et $E_b^{l \rightarrow m}$ la barrière entre l'état l et m .

On voit que dans cette formule la structure du défaut intervient, puisqu'elle va permettre de dénombrer les différents états et chemins possibles. Ainsi, si de façon directe seulement l'énergie effective est requise, toute la structure du défaut ainsi que son voisinage doivent être connus. Comme dit précédemment, l'énergie effective de migration peut aussi être obtenue de façon expérimentale. Dans ce cas le mécanisme n'est que rarement connu. C'est en général la diffusion à diverses températures qui est mesurée, pour ensuite retrouver l'énergie effective de migration grâce à la loi d'Arrhenius.

5.3.2 Association de défauts

Les défauts en diffusant peuvent rencontrer d'autres défauts. Il est alors possible qu'ils créent un complexe en s'associant. Il faut tout d'abord s'assurer que le complexe peut exister. Il faut alors étudier différentes configurations possibles de façon à obtenir l'ensemble des configurations stables. Ensuite, leur énergie de liaison va permettre de savoir si ces défauts sont stables et dans quelle gamme de températures. L'énergie thermique va permettre à certains défauts de se dissocier, et c'est l'énergie de liaison qui va nous renseigner sur la stabilité du défaut. Cependant nous avons vu que l'énergie de liaison ne permet pas de se renseigner sur l'attractivité des défauts : elle permet juste de confirmer l'existence du complexe.

Si le complexe peut exister, grâce à une énergie de liaison positive, il faut s'interroger sur sa formation. En effet, un complexe ne peut exister que si deux défauts ou plus se rencontrent. C'est donc l'énergie de migration des défauts qui va permettre aux défauts de s'associer. L'énergie de migration des défauts va permettre de savoir à partir de quelle température les défauts diffusent et donc peuvent former le complexe. Nous savons donc maintenant quelles sont les informations requises pour savoir si un défaut peut se former.

Il reste alors à déterminer les facteurs qui permettent de savoir quelles seront les concentrations respectives des complexes formés et à quelle vitesse ils se forment, soit la cinétique de la formation. Les concentrations respectives entre les différents défauts dépendent dans un premier temps des concentrations respectives des défauts, comme nous l'avons montré précédemment avec les défauts C_iO_i et C_iC_s .

Le second facteur est le volume de capture de chaque défaut. Ce dernier dépend du rayon de capture (stabilisation au premier, second ou n ème voisin) [23, 36], mais également de l'environnement du défaut. Connaître le rayon de

capture ainsi que l'environnement permet de calculer le volume de capture du défaut. Le volume de capture ainsi que la concentration d'un défaut permettent de connaître l'attractivité de ce défaut.

À l'opposé de l'attractivité, un défaut peut en repousser un autre. Deux défauts peuvent se repousser et il sera alors impossible de former un complexe. Les énergies qui prédominent dans cet effet sont celles des barrières les plus éloignées, qui se situent au bord du volume d'attraction.

Calculer les barrières au bord du volume de capture est donc suffisant. Bien que cette analyse permette de réduire considérablement la quantité de calculs à réaliser, les barrières lointaines sont particulièrement difficiles à obtenir. Elles requièrent en effet une boîte particulièrement grande pour éviter que les défauts n'interagissent avec eux même à cause des conditions aux limites périodiques. De plus, il faut calculer des points cols, ce qui est bien plus coûteux que de calculer l'énergie d'un état stable. Ces barrières lointaines sont donc une clé importante de l'attraction, qui est malheureusement coûteuse à calculer.

5.3.3 Dissociation de défauts

Les complexes de défauts ne sont pas stables éternellement. Avec l'augmentation de la température, chaque défaut obtient de plus en plus d'énergie thermique et peut alors migrer et se dissocier. Chaque complexe a donc une zone de stabilité : nous avons vu précédemment qu'il faut une certaine énergie pour créer le complexe en fonction des énergies de migration des défauts, mais si le complexe dépasse une certaine température il va se dissocier. Ici temps et température sont indissociables. La dissociation du complexe va dépendre de la probabilité de migration, calculée à partir de l'énergie de liaison, et celle-ci est liée au temps par la fréquence de saut ν_0 .

On peut calculer analytiquement le temps moyen que va mettre un défaut à migrer hors du volume de capture de l'autre défaut. Il faut pour cela connaître toutes les configurations au sein du volume de capture, toutes les barrières énergétiques au sein de ce même volume. Il faut ensuite procéder comme pour SnV et PbV avec les mêmes formules. À partir du temps moyen de sortie on peut retrouver une énergie effective avec le même temps moyen pour un piège simple avec $\langle t_{sortie} \rangle = \frac{1}{\nu_0 \times Nb_{sorties} \times e^{-\beta(E_{eff} + E_{migr})}}$. Cette énergie vaut l'énergie de liaison à la limite de $0K$. Elle décroît ensuite avec la température (de 30% à $2500K$ pour l'étain par exemple). À très haute température (plusieurs dizaines de milliers de Kelvins), cette énergie se remet à croître et diverge.

Le matériau que nous étudions ici n'ont pas d'usage au delà de $1690K$ puisque c'est sa température de fusion, et les modèles sur réseau ne sont plus valables proches du point de fusion. Donc dans la gamme des températures d'utilisation, la variation d'énergie effective due au réseau, au volume de capture et à l'environnement du défaut est négligeable. Elle n'est que de quelques pour cent, ce qui est équivalent à la précision des mesures et des calculs faits sur l'énergie.

Il y a cependant une seconde énergie importante : celle de migration du défaut. En effet, ce qui va déterminer le coût énergétique total de dissociation est la différence entre l'énergie de liaison et le point col le plus élevé de la migration. Si les barrières de migrations sont moins importantes à proximité du défaut que dans le matériau massif, l'énergie de migration est donc celle du

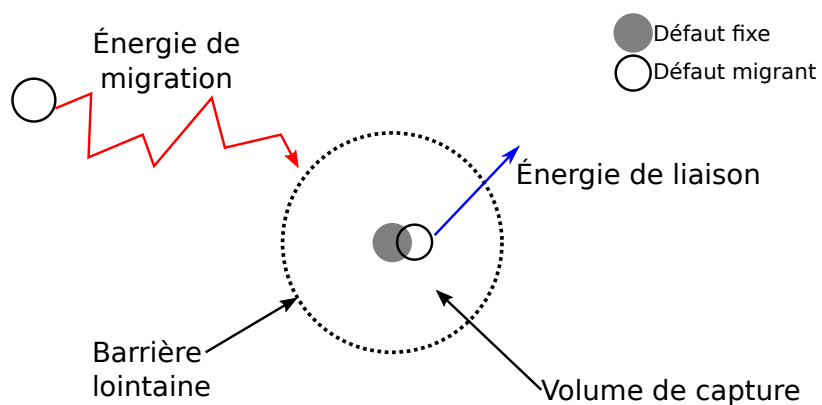


FIGURE 5.10 – Schéma présentant l'importance de divers paramètres pour l'association (en rouge) ou la dissociation (en bleu) des complexes.

défaut seul.

En conclusion, divers facteurs sont à prendre en compte en fonction de l'étape qui nous intéresse et de la précision souhaitée. Ils sont présentés figure 5.10. L'énergie de migration des défauts est primordiale pour la migration, l'association et la dissociation. Pour l'association il faut rajouter le volume de capture et les barrières lointaines. Pour la dissociation c'est l'énergie de liaison qu'il faut en plus prendre en compte.

Chapitre 6

Recuits longues durées

La principale méthode utilisée jusqu'ici a été le KMC, soutenu par des calculs analytiques. Cependant, pour pouvoir étudier des défauts durant des temps comparables à ceux expérimentaux, il a fallu simplifier les modèles physiques. Le regroupement d'états a permis de simuler des temps longs, de l'ordre de grandeur de la minute. Malheureusement le besoin en ressource reste important. En effet ces simulations prennent des dizaines d'heures pour des dizaines de minutes simulées et il est donc impossible d'atteindre des échelles de temps de l'ordre de l'année. De plus, le coût en mémoire devient prohibitif si l'on rajoute d'autres espèces, sans compter la complexité du système qu'il faut créer, mesurer et calculer. C'est la méthode qui nous limite.

Il faut donc penser à créer un modèle physique plus simple que le KMC qui permette de réaliser des études sur des temps de l'ordre de l'année, voire de dizaines d'années. Il faudra que le modèle puisse gérer de très nombreuses espèces et interactions avec un coût mémoire et de calcul réduit, afin que les ressources n'excèdent pas celle d'un ordinateur personnel. Cette partie va se concentrer sur le développement d'un modèle continu et non plus atomique. Basé sur la loi d'action de masse, ce modèle va utiliser les découvertes faites grâce au KMC afin de supprimer un maximum de paramètres qui n'ajoutent que peu d'information.

Le résultat de ce travail est un set d'équations différentielles solvable numériquement. Conçu au départ pour pouvoir interpréter les résultats des expériences de recuits successifs, le modèle présenté par la suite permet d'analyser mais aussi de prédire les résultats des recuits de façon qualitative. Le modèle physique a été très simplifié mais permet de prédire le comportement des défauts dans les cristaux pour des temps de l'ordre de la dizaine d'années. Les exemples seront les mêmes que précédemment, à base de silicium irradié, afin de pouvoir comparer les résultats du modèle continu avec celui du KMC.

6.1 MAL, une aide à l'analyse de spectres

Afin d'analyser la cinétique des défauts dans le silicium, de nombreuses expériences sont menées. Dans les plus courantes un échantillon de silicium contenant divers défauts est recuit et la présence de défauts est analysée par spectroscopie infrarouge [60, 19, 83, 53, 105]. La lumière infrarouge excite les complexes et

le défaut, qui absorbent certaines longueurs d'ondes spécifiques correspondant aux modes de vibration localisés. On obtient alors des spectres d'absorption de certaines longueurs d'ondes.

Pour retomber sur les concentrations de défauts et de complexes, il faut d'abord identifier à quel défaut appartient quelle longueur d'onde. Ensuite, on mesure l'intensité de l'absorption qui, multipliée par le coefficient d'absorption, permet d'obtenir la concentration en défaut. Cependant, pour obtenir le coefficient d'absorption, la seule technique est de connaître la concentration par une autre méthode de mesure et l'intensité d'absorption. Cette méthode de mesure est donc limitée par le nombre d'espèces dont les coefficients et les longueurs d'onde sont connus.

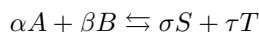
Il faut donc une méthode pour analyser les résultats de ces spectres. Seulement quelques espèces sont connues, l'objectif est de retrouver les différentes interactions entre les défauts. La méthode doit être le plus simple possible, et peu coûteuse en ressources. Ce doit être un outil d'analyse et de compréhension afin d'aider à lire les spectres infrarouges. Comprendre les interactions entre les défaut permet d'appliquer diverses stratégies d'ingénierie des défauts [93, 90].

Il faut donc un modèle qui permette de classer les différentes réactions qui peuvent former des complexes au sein du silicium. Il faut tout d'abord choisir un cadre théorique sur lequel développer le modèle. Il faut dans ce but fixer nos objectifs :

- exprimer les zones de stabilité des défauts ;
- sélectionner quelles réactions prennent places, à quel moment du recuit ;
- nécessiter le moins de données possibles.

6.1.1 Cadre théorique

Nous avons choisi d'utiliser la loi d'action de masse (*Mass Action Law*, MAL). Ce cadre théorique, déjà utilisé [6, 92], va être complété par les analyses à l'échelle atomique que nous avons réalisées. La MAL statue que pour une réaction chimique :



les concentrations à l'équilibre sont fixées par l'équation suivante :

$$K = \frac{k_+}{k_-} = \frac{[S]^\sigma [T]^\tau}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

où K est la constante d'équilibre, k_+ et k_- sont les constantes d'affinité. $k_+[A]^\alpha[B]^\beta$ représente le taux de formation de S et T , ce qui est équivalent au taux de consommation de A et B . De façon équivalente, $k_-[S]^\sigma[T]^\tau$ représente le taux de formation de A et B , ce qui est équivalent au taux de consommation de S et T .

Il reste cependant à fixer un modèle qui permette d'exprimer k_\pm . Afin qu'une réaction puisse avoir lieu, comme nous l'avons dit précédemment, il faut que les espèces puissent se rencontrer. Nous avons vu dans les expériences KMC que les défauts diffusent dans les cristaux. Cependant, puisque nous sommes dans le cas de concentrations en défauts faibles, le temps mis aux défauts pour se rencontrer est significativement plus long que celui de la réaction. Nous sommes donc dans le cadre des réactions limitées (ou contrôlées) par diffusion [102].

Nous fixons comme modèle de diffusion le même qu'utilisé dans notre modèle de KMC. Soit un défaut A. Les défauts A ont une probabilité de migration de $e^{-\beta E_{migr}^A}$, avec une fréquence de saut ν_0 . Le temps moyen pour une migration est donc de $\langle t \rangle = \frac{1}{\nu_0 e^{-\beta E_{migr}^A}}$. Dans l'approximation des faibles concentrations, la probabilité de rencontrer un atome B immobile est égale à sa concentration atomique. Avec $\langle t \rangle$ le temps moyen d'une migration, on a alors le temps moyen de rencontre entre un défaut A et un défaut B : $\langle t_{AB} \rangle = \frac{\langle t \rangle}{[B]}$. Le taux de réaction d'un défaut est l'inverse du temps moyen de rencontre. Pour obtenir le taux de réaction de l'ensemble des défauts A, il suffit de multiplier par la concentration en A. On obtient donc :

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \frac{[A]}{\langle t_{AB} \rangle}$$

Nous souhaitons obtenir une approximation du moment auquel la réaction va avoir lieu. Il faut donc fixer le taux de réaction qui nous intéresse. En effet, la réaction se déroule à un rythme très lent à basse température, puis atteint son apogée. Une fois le réactif limitant consommé, celle-ci va s'arrêter. Dans le cas de recuits isochrones, nous cherchons la température de transition, au dessus de laquelle la réaction sera la plus forte. À cette température, les quantités de réactifs consommées durant le temps expérimental seront proches des concentrations initiales. On peut donc approcher $\frac{\partial A}{\partial t}$ par $\frac{[A]}{t_{\text{expérience}}}$.

En réunissant les réactions limitées par la diffusion et la loi d'action de masse, on obtient alors :

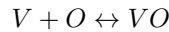
$$\frac{[A]}{t_{\text{expérience}}} \approx \frac{\partial A}{\partial t} \quad (6.1)$$

$$\approx \frac{[A][B]}{\langle t_{AB} \rangle} = [A][B] \times \nu_0 e^{-\beta E_{migr}^A} \text{ soit avec } \beta = \frac{1}{k_B \times T} : \quad (6.2)$$

$$T \approx \frac{E_{migr}^A}{k_B \ln(t_{\text{expérience}} \times \nu_0 \times [B])} \quad (6.3)$$

En utilisant cette formule, on peut alors obtenir les températures de l'ensemble des réactions possibles. Connaître ces températures permet de les classer et de définir l'ensemble des réactions qui se produisent. On peut alors choisir quelle réaction favoriser ou interrompre, afin des créer un complexe plutôt qu'un autre.

Pour illustrer l'équation précédente, prenons le cas de la formation du centre A :



Les deux espèces V et O peuvent migrer. Cependant leurs énergies de migrations sont très différentes : 0,45eV pour la lacune et 2,38 eV pour l'oxygène. Nous allons donc négliger la migration de l'oxygène, pour nous focaliser sur la lacune. Ainsi pour la migration de la lacune, pour un recuit de $t_{\text{expérience}} = 20min$, on obtient l'équation suivante :

$$\begin{aligned} T &= \frac{E_{migr}^V}{k_B \ln(t_{\text{expérience}} \times \nu_0 \times [O])} \\ &= \frac{0,45}{k_B \ln(1200 \times 10^{13} \times [O])} \end{aligned}$$

L'oxygène ayant une concentration entre 10^{17} et 10^{18}cm^{-3} , ce qui fait une concentration atomique de 0,000002 à 0,00002, on obtient une température de formation de VO de $200 \pm 9K$ pour un recuit de 20 minutes.

Maintenant que nous avons fixé notre modèle, nous allons l'utiliser pour analyser les réactions qui se produisent durant le recuit de silicium irradié.

6.1.2 Analyse de silicium irradié : V, I, C

Dans le silicium Czochralski, les deux principaux défauts sont l'oxygène et le carbone. De nombreuses expériences ont été menées pour étudier les défauts créés par l'irradiation dans ce matériau. Nous allons ici analyser deux expériences différentes, l'une avec un silicium riche en carbone et l'autre avec un ajout de germanium[59]. Le modèle théorique ayant déjà été présenté précédemment, les différentes réactions qui ont été analysées sont présentées dans le tableau 6.1. Les températures ont été obtenues grâce à l'équation 6.3, les concentrations sont extraites de l'expérience[59]. Dans le cas des dissociation d'espèces, il est sans objet de parler de la concentration de l'autre défaut que l'on peut rencontrer. On prendra à la place une concentration de 1 puisque l'on veut que tous les complexes se dissocient. De même, l'énergie de référence est celle de dissociation (énergie de liaison plus énergie de migration du défaut) et non celle de migration.

Réactions	Migr.	E_{migr}	Conc. (cm^{-3})	Conc. (at.)	T ($^{\circ}\text{C}$)
$V + O_i \rightarrow VO$	V	0,45	9,0E+017	0,000013	-80
$I + C_s \rightarrow C_i$	I	0,4	2,2E+017	0,00000172	-84
$C_i + VO \rightarrow C_sO$	C_i	0,58	5,0E+016	0,00000132	17
$C_i + O_i \rightarrow C_iO_i$	C_i	0,58	9,0E+017	0,000013	-15
$C_i + C_i \rightarrow C_iC_i$	C_i	0,58	5,0E+016	0,00000132	17
$C_i + C_s \rightarrow C_iC_s$	C_i	0,58	1,7E+017	0,00000172	2
$O_i + O_i \rightarrow O_{i2}$	O_i	2,38	9,0E+017	0,000013	717
$VO + O_i \rightarrow VO_2$	VO	1,47	9,0E+017	0,000013	354
$VO + C_iO_i \rightarrow C_sO_{i2}$	VO	1,47	3,8E+016	0,0000012	437
$C_{i2} + VO \rightarrow C_sC_iO_i$	VO	1,47	2,0E+015	0,00000012	535
$C_iC_s + VO \rightarrow C_{s2}O_i$	VO	1,47	1,0E+016	0,00000012	478
$VO \rightarrow V + O_i$	V	1,98	s/o	1	350
$C_iC_s \rightarrow C_i + C_s$	C_i	1,88	s/o	1	316
$C_iO_i \rightarrow C_i + O_i$	C_i	1,87	s/o	1	313
$C_sO_{i2} \rightarrow O_{i2} + C_s$	O_{i2}	2,32	s/o	1	454

TABLE 6.1 – Les réactions prises en compte pour l'établissement de la carte de réactions sont présentées ici. L'espèce migrante est détaillée (Migr.), ainsi que la concentration du défaut "fixe". La dernière colonne présente les températures de réactions qui vont permettre d'établir la carte. Dans le cas d'une dissociation de complexe, il n'y a pas de second défaut : le complexe réagit seul pour former deux défauts.

En comparant ces résultats avec les résultats expérimentaux[59], les températures de réactions sont cohérentes. C_i , VO , C_sO , C_iO_i et C_iC_s sont déjà formés à la fin de l'irradiation. Celle-ci se déroulant à 80°C , il est normal que ces espèces soient présentes. Les températures de transition entre VO et VO_2 ,

C_sO_{i2} sont également reproduites. Le modèle permet donc de rendre compte des températures de transition, avec seulement les deux paramètres que sont l'énergie de migration et la concentration.

Cependant, les températures de dissociations sont basses. En effet, VO devrait se dissocier et migrer dans les mêmes gammes de températures. Les concentrations en VO devraient chuter beaucoup plus rapidement, et VO_2 ne devrait pas se former. Ces résultats ne sont pas cohérents avec ceux observés par KMC, VO reste stable à plus haute température. De même, C_iO_i devrait se dissocier à plus haute température que C_iC_s .

Réactions	Migr.	E_{migr}	Proba($X \neq O$)	T_{dissoc} (° C)
$VO \rightarrow VX + O_i$	V	1,98	0,008	440
$C_iC_s \rightarrow C_iX + C_s$	C_i	1,88	0,73	320
$C_iO_i \rightarrow C_iX + O_i$	C_i	1,87	0,20	340
$C_sO_{i2} \rightarrow O_{i2} + C_s$	O_{i2}	2,32	0,73	460

TABLE 6.2 – Les équations de dissociation sont corrigées ici. X représente un défaut autre que celui du complexe initial. Cela représente la probabilité pour le défaut migrant de créer un autre complexe que celui qui vient de se dissocier.

Ce phénomène s'explique par l'importante concentration en oxygène dans cet échantillon : $9 \times 10^{18} cm^{-3}$, soit plus de quatre fois plus que n'importe quel autre défaut. Ainsi, quand VO va se dissocier, libérant une lacune, cette dernière va très probablement se réassocier avec un oxygène. Si l'on remplace la concentration atomique des défauts par la probabilité que la lacune se fixe sur autre chose qu'un oxygène, on obtient le tableau 6.2. Cette probabilité est calculée est fonction des concentrations respectives des défauts. Nous avons vu que la probabilité d'association est proportionnelle à la concentration précédemment. Par exemple, lors de la dissociation de VO , la lacune doit s'associer avec n'importe quel défaut à l'exception de O . La probabilité que la lacune s'associe avec un autre défaut X que l'oxygène est le ratio de la concentration des défauts X , autres que l'oxygène, sur la somme des concentrations de tous les défauts Y , oxygène inclus.

$$p(VX) = \frac{\sum_{X \neq O}[X]}{\sum_Y[Y]}$$

La température de dissociation de ces complexes est alors plus élevée. Que ces complexes se dissocient une fois ne suffit pas, car lorsque la température va baisser pour pouvoir faire la mesure infrarouge, si des lacunes sont toujours libres elles vont se réassocier avec l'oxygène. La différence en température entre le tableau 6.1 et 6.2 est plus variable. Elle est plus importante pour l'oxygène, car il y a beaucoup d'oxygène. Ainsi la lacune a besoin de beaucoup d'essais pour former autre chose que du VO . Ces nouvelles températures sont plus cohérentes avec l'expérience.

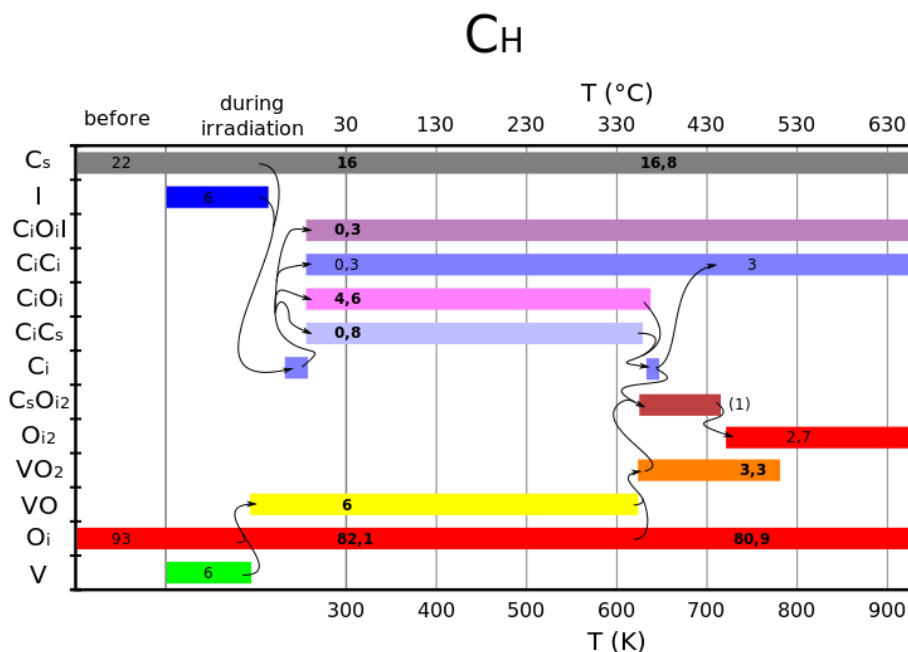
Une fois ces corrections faites nous avons choisi de présenter l'enchaînement des réactions sous forme de carte plutôt que sous forme de tableau. Ainsi il est plus facile d'y lire le parcours réactionnel. En partant des concentrations initiales des défauts, nous avons mis en évidence quelles réactions formaient quels défauts. De plus, en nous basant sur la proportionnalité de la probabilité d'association par rapport aux concentrations, nous avons calculé les concentrations attendues

de chaque défaut. La carte dans le cas de l'échantillon irradié et au carbone est présentée figure 6.1.

Tout d'abord, étudions le parcours des complexes liés à la lacune. La lacune est formée durant l'irradiation. Celle-ci se déroulant à 80°C , elle diffuse durant l'irradiation pour former le complexe VO . Une partie des lacunes se recombinent avec des siliciums interstitiels et s'annihilent mutuellement. Cette réaction n'est pas prise en compte, car elle n'a aucun impact en dehors de l'irradiation. Vers 350°C , le complexe VO commence à migrer. Il rencontre alors des O_i , avec qui il forme VO_2 . Il ne se passerait que cela dans un échantillon sans carbone. On retrouve alors les résultats obtenus par KMC, y compris le taux de transformation de VO en VO_2 qui serait alors de 100%. Le carbone a donc un impact important, puisque le taux de transformation n'est que de 40 à 50%.

Regardons maintenant ce qu'il se passe avec les complexes liés au carbone. Des siliciums interstitiels sont formés par l'irradiation. Ils diffusent rapidement et à basse température, donc durant l'irradiation. Ils se combinent alors avec des carbones substitutionnels pour former des carbones interstitiels. Les C_i sont également une espèce qui diffuse à basse température. Ils vont donc migrer pour former des complexes variés :

- C_iO_i principalement, du fait de la forte concentration de l'échantillon en O_i ;
- C_iC_s ensuite, le second défaut le plus présent ;



The figures indicate the number of atoms of each species. The unit is 10^{16} cm^{-3} .
(1): C_sO_{ii} dissociate to form the diffusive O_{i2} complex.

FIGURE 6.1 – Chemins réactionnels durant des recuits isochrones de silicium irradié, en présence de carbone.

- C_iC_i en assez faible concentration ;
- C_iO_iI en aussi faible concentration.

Nous n'irons pas plus loin avec C_iC_i et C_iO_iI . Ces défauts sont présents en très faibles concentrations, possèdent une haute énergie de liaison et donc n'auront que peu d'influence sur la suite de la réaction.

C_iO_i et C_iC_s sont présents à forte concentration. C_iC_s se dissocie légèrement avant C_iO_i , aux alentours de 350°C . Cette dissociation crée de nouveau des C_i à haute température. Ceux ci vont alors diffuser et avoir un impact sur les complexes liés à l'oxygène. VO et VO_2 sont des complexes qui peuvent stabiliser un interstitiel. De cette façon, les C_i vont consommer une partie des VO et VO_2 et réduire le taux de transformation. On trouve un ratio de 50% avec notre modèle, alors que le ratio mesuré expérimentalement est de 20%. La différence provient de l'ensemble des impuretés que nous n'avons pas pris en compte. Comme déjà dit dans le cas du silicium sans carbone, le taux de transformation expérimental est de 46%. L'ajout de carbone divise par deux ce ratio en le mettant à 20%. Nous avons avec notre modèle le même résultat : l'ajout de carbone divise par deux le ratio de transformation de VO en VO_2 .

Il y a cependant un autre phénomène à observer. Le C_i qui diffuse vers 350°C va devenir un carbone substitutionnel, qui formera les défaut C_sO_i et C_sO_{i2} . C'est ce dernier qui va avoir un impact important. C_sO_{i2} se dissocie en effet à partir de 460°C . Il va alors former le défaut O_{i2} . Ce défaut diffuse à partir de 220°C . Il va donc être réactif, et va pouvoir former de nouveaux complexes. Les complexes à base de O_{i2} sont suspectés de causer des dégradations induite par la lumière (*Light Induced Degradation*, LID) dans les panneaux photovoltaïques[28]. Ce complexe diffuse et s'associerait au bore pour former des complexes qui dégradent les performances du silicium. Permettre de mettre en évidence la cinétique d' O_{i2} peut donc être une clé pour la compréhension de la LID.

6.1.3 Analyse de silicium irradié : V, I, C, Ge

Maintenant que nous avons observé un premier cas de silicium irradié contenant du carbone, nous allons analyser une seconde expérience. Celle-ci concerne toujours le recuit de silicium irradié, selon des cycles proches, mais cette fois en présence de carbone et de germanium. L'un des premiers changements attendus est une réduction significative du ratio de transformation de VO à VO_2 . Ce taux passe de 20% dans le cas du carbone à 12% dans celui du germanium. La température à laquelle VO disparaît diminue également de 30°C dans le cas d'une forte présence de germanium ([58], fig. 7).

Le germanium étant plus gros que le silicium, il devrait créer des contraintes de compression dans le silicium. Ainsi, il n'interagira que peu avec le carbone interstitiel, lui aussi ajoutant une pression interne au réseau. À l'opposé, le germanium devrait attirer et stabiliser les complexes à base de lacune, de façon à compenser les différentes contraintes créées. En utilisant les concentrations expérimentales, les énergies de liaisons obtenues par DFT, ainsi les équations établies précédemment, nous avons obtenu le tableau 6.3. Nous avons de façon identique au cas de l'échantillon carboné, reconstruit la carte de réaction de ce second échantillon figure 6.2.

Comme supposé précédemment, les lacunes et complexes à base de lacune sont attirés et créent des complexes avec le germanium. Le premier complexe,

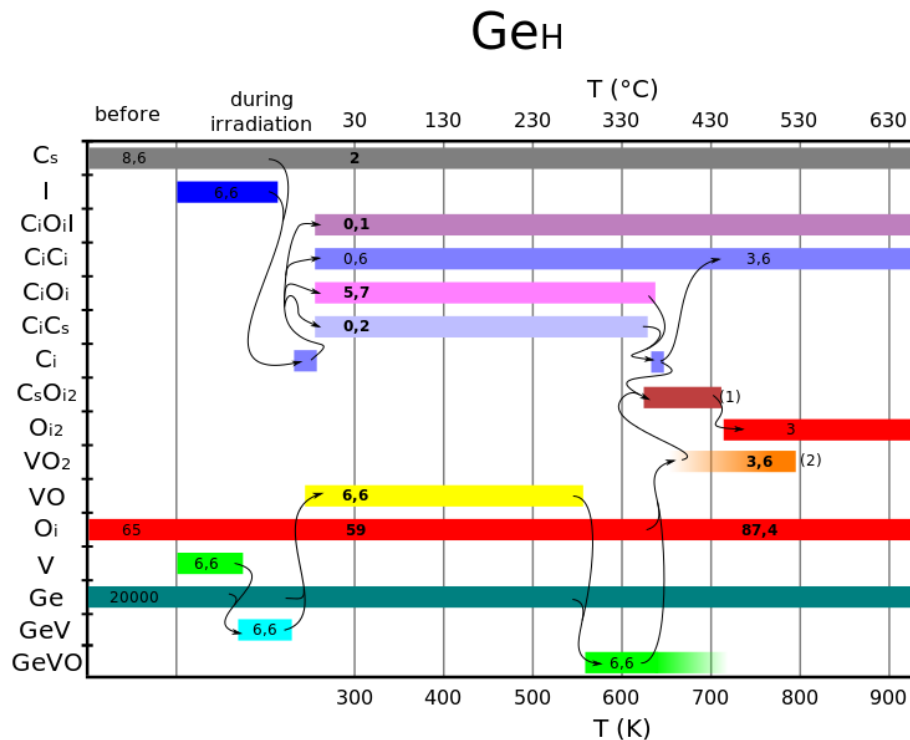
Réactions	Migr.	$E_{migr/diss}$	Conc. (cm^{-3})	Conc. (at.)	T ($^{\circ}C$)
$V + O_i \rightarrow VO$	V	0,45	6,5E+17	0,000013	-79
$I + C_s \rightarrow C_i$	I	0,4	8,6E+16	0,00000172	-78
$C_i + VO \rightarrow C_sO$	C_i	0,58	6,6E+16	0,00000132	14
$C_i + O_i \rightarrow C_iO_i$	C_i	0,58	6,5E+17	0,000013	-12
$C_i + C_i \rightarrow C_iC_i$	C_i	0,58	6,6E+16	0,00000132	14
$C_i + C_s \rightarrow C_iC_s$	C_i	0,58	8,6E+16	0,00000172	10
$O_i + O_i \rightarrow O_{i2}$	O_i	2,38	6,5E+17	0,000013	755
$VO + O_i \rightarrow VO_2$	VO	1,47	6,5E+17	0,000013	470
$VO + C_iO_i \rightarrow C_sO_{i2}$	VO	1,47	6,0E+16	0,0000012	424
$C_{i2} + VO \rightarrow C_sC_iO_i$	VO	1,47	6,0E+15	0,00000012	496
$C_iC_s + VO \rightarrow C_{s2}O_i$	VO	1,47	6,0E+15	0,00000012	496
$VO + C_iO_iI \rightarrow C_iO_{i2}$	VO	1,47	1,0E+15	0,00000002	563
$VO \rightarrow V + O_i$	V	1,98	s/o	0,0083	440
$C_iC_s \rightarrow C_i + C_s$	C_i	1,88	s/o	0,73	321
$C_iO_i \rightarrow C_i + O_i$	C_i	1,87	s/o	0,20	339
$C_sO_{i2} \rightarrow O_{i2} + C_s$	O_{i2}	2,32	s/o	0,73	460
$Ge + V \rightarrow GeV$	V	0,45	2,0E+20	0,004	-113
$GeV \rightarrow Ge + V$	V	0,72	s/o	0,0035	-16
$Ge + VO \rightarrow GeVO$	VO	1,47	2,0E+20	0,004	250
$GeVO \rightarrow Ge + VO$	VO	1,72	s/o	0,0035	342

TABLE 6.3 – Tableau présentant l'ensemble des réactions prises en compte pour les simulations KMAL. Dans le cas de réactions de dissociation, l'énergie de migration est celle de dissociation du complexe (énergie de liaison plus énergie de migration du défaut migrant).

GeV , n'est pas assez stable pour apparaître lors des mesures infrarouge. Il peut se former durant l'irradiation, mais se dissocie aussitôt. Le second complexe, $GeVO$, peut quant à lui se former à plus haute température. En effet, il se forme quand VO commence à migrer, vers le germanium présent en très grandes quantités. Cependant, $GeVO$ ne forme pas un défaut très stable. Il se dissocie rapidement pour former VO_2 . Ce parcours mis en évidence ici explique l'écart de température observé entre la disparition de VO et l'apparition de VO_2 .

Cependant, notre modèle n'explique pas la différence de ration $[VO_2]/[VO]$ observée entre l'échantillon carboné et celui au germanium. Une explication possible est cinétique. Le germanium agit comme un piège à basse énergie pour VO . Ainsi, au lieu de piéger VO et l'empêcher de former d'autres complexes, le germanium va seulement ralentir la diffusion du complexe VO . Ainsi, quand VO_2 se forme à plus haute température, il est déjà en partie consommé pour former VO_3 . C'est la principale limite de ce modèle : il ne retranscrit que les différents états stables. Grâce à cela nous avons reconstruit une carte qui retrace les différentes réactions possibles, nous pouvons estimer les concentrations, mais il est impossible de prédire ce qu'il se passe durant les transitions. Nous pouvons seulement dire quelle réactions sera productive.

Nous avons atteint ici la limite de ce modèle. Très simple, il ne nécessite que l'énergie de liaison des différents complexes ainsi que les concentrations des défauts. Cependant il n'est qu'une aide à l'analyse, car il est imprécis et



The figures indicate the number of atoms of each species. The unit is 10^{16} cm^{-3} .

(1): CsOi_2 dissociate to form the diffusive Oi_2 complex.

(2): VO_2 should be formed in big proportion, but its formation is retarded by Ge. That's why kinetically there are fewer VO_2 .

FIGURE 6.2 – Chemins réactionnels durant des recuits isochrones de silicium irradié, en présence de carbone et de germanium.

ne fournit que peu d'informations. Afin d'aller plus loin, et de pouvoir non seulement analyser mais aussi prédire le comportement des complexes, nous allons utiliser la MAL sous forme cinétique.

6.2 KMAL, un modèle prédictif

Nous avons vu les limites de ce qu'un modèle statique peut obtenir. Les domaines de prévalence des espèces permettent de savoir quelles réactions ont eu lieu et d'analyser les spectres d'absorption expérimentaux. Cependant est-il possible de prédire ces réactions ? S'il est possible de les prédire à moindre coût, cela ouvre la porte à des expériences numériques rapides pour tester les effets de divers défauts sur une chaîne de réaction. Pour atteindre ce but, nous allons nous baser sur les résultats précédent obtenus grâce à la MAL.

6.2.1 À partir des résultats de la MAL

La MAL[43], comme nous l'avons utilisée, permet d'obtenir les zones de stabilités de divers complexes. Cependant, nous avons étudié chaque réaction séparément. Dans cette seconde partie, nous allons utiliser la loi d'action de masse cinétique, qui permet d'obtenir un set d'équations différentielles qui détaillent l'évolution des espèces présentes. Il faut cependant définir la constante d'affinité des espèces entre elles pour chaque réaction. De façon équivalente à l'étude précédente, nous allons nous placer dans le cadre des réactions limitées par la diffusion puisque nous sommes toujours dans un solide, où le temps caractéristique de diffusion est largement supérieur au temps de réaction.

Dans un solide, on définit l'ensemble des N réactions qui peuvent se produire :

$$\sum_i \alpha_{ri} A_i \rightleftharpoons \sum_j \gamma_{rj} C_j, r \in \{1, \dots, N\} \quad (6.4)$$

L'évolution temporelle des concentration, pour une réaction r , est décrite par :

$$\frac{\delta[A_l]_r}{\delta t} = k_{r+} \prod_i [A_i]^{\alpha_{ri}} - k_{r-} \prod_j [C_j]^{\gamma_{rj}} \quad (6.5)$$

où $[A_i]$ est la concentration du réactif i , $[C_j]$ celle du produit j . α_{ri} est le coefficient stœchiométrique du réactif i pour la réaction r , γ_{rj} celui du produit j pour la même réaction r . Enfin, $k_{r\pm}$ sont les constantes d'affinité que nous avons déjà décrites auparavant. Afin de simplifier les équations, nous définissons la réaction directe comme étant celle qui forme un complexe de défauts, et la réaction inverse comme celle de dissociation du défaut. Il est à noter que pour que l'équation soit homogène, il faut que les concentrations soient sans unité. Nous avons donc choisi d'exprimer les concentrations de défauts en concentrations atomiques. Dans le silicium, la ratio entre concentration volumique et concentration atomique est de $5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$.

Dans le cadre des réactions limitées par la diffusion, plusieurs modèles ont déjà été utilisés pour la loi d'action de masse cinétique. Le plus couramment utilisé définit les constantes d'affinité avec $k_{r+} = 4\pi R \times \sum_i D_i [102]$ où $D_i = d_{i0} e^{-\beta E_i^m}$ et R est le rayon de capture. Nous n'utiliserons pas ce modèle pour plusieurs raisons :

- le rayon de capture n'est pas pertinent par rapport au volume de capture, que nous avons défini comme le nombre de sites au sein du rayon de capture ;
- l'équation n'est pas homogène ;
- elle requiert deux paramètres : le coefficient de diffusion d_{i0} et l'énergie de migration E_i^m .

Nous allons donc utiliser un modèle qui prend en compte l'environnement du défaut, et se base sur l'énergie de migration effective des défauts. Ainsi nous n'aurons pas besoin de plus de paramètres que précédemment pour débiter notre analyse. Nous rajouterons au fur et à mesure de l'analyse d'un cas test les éléments physiques nécessaires, et strictement nécessaires, à la bonne reproduction du comportement des défauts.

Reaction	Binding energy	Migr. species	Migr. energy = $\rightarrow E_{eff}$	$E_b + E_m$ = $\leftarrow E_{eff}$	s_i
$I + C_s \leftrightarrow C_i$	1.45	I	0.40 [87]	1.85	4
$2C_i \leftrightarrow C_{i2}$	2.28	C_i	0.58	2.86	4
$C_i + C_s \leftrightarrow C_i C_s$	1.25	C_i	0.58	1.86	4
$C_i + O_i \leftrightarrow C_i O_i$	1.29	C_i	0.58	1.87	6
$I + C_i O_i \leftrightarrow C_i O_i I$	1.09	I	0.40	1.49	1
$C_i I + O_i \leftrightarrow C_i O_i I$		$C_i I$		1.49	
$2O_i \leftrightarrow O_{i2}$	0.14	O_i	2.38	2.52	6
$V + O \leftrightarrow VO$	1.5	V	0.45 [35]	1.95	6
$VO + O_i \leftrightarrow VO_2$	1.20	VO	1.53 [61]	2.67	6
$VO + C_i O_i \leftrightarrow C_s O_{i2}$	2.80	VO	1.53	4.27	6
$VO_2 + C_i \leftrightarrow C_s O_{i2}$	2.89	C_i	0.58	3.47	12
$C_s + O_{i2} \leftrightarrow C_s O_{i2}$	0.73	O_{i2}	1.59	2.32	4
$VO_2 + O_i \rightarrow VO_3$ *		VO_2	1.94 [83]		12
$VO_3 + O_i \rightarrow VO_4$ *		VO_3	2.12 [83]		12
$C_i + I \leftrightarrow C_i I$ *	1.24	I	0.40	1.64	4
$C_i + VO \rightarrow C_s O_i$ *		C_i	0.58		12

TABLE 6.4 – Ce tableau présente les différentes réactions possibles dans le silicium, en présence des défauts I, V, C et O. Les énergies associées sont également fournies. Les énergies effectives ont été obtenues expérimentalement pour celles avec une référence, les autres ont été calculées par DFT[97]. s_i est un paramètre qui reproduit l’attractivité d’une espèce, utilisé pour le modèle le plus complet. Les réactions marquées par une étoile (*) ne sont prises en compte que dans pour les simulations où il est spécifié que nous les utilisons.

Nous débutons avec les mêmes coefficients que pour la MAL :

$$k_{r+} = \nu_0 e^{-\beta E_r^m} = \frac{1}{\langle t_{move} \rangle} \quad (6.6a)$$

$$k_{r-} = \nu_0 e^{-\beta(E_r^m + E_r^b)} = \frac{1}{\langle t_{dissociation} \rangle} \quad (6.6b)$$

Ce modèle ne prends donc en compte que les énergies de migration, les énergies de liaison (pour les constances d’affinité) et les concentrations respectives des divers défauts et complexes (au travers de l’équation 6.5). Nous allons d’abord nous servir de ce modèle pour simuler le comportement du silicium carboné irradié. Observer les complexes à base de silicium interstitiel, lacune, oxygène et carbone va nous permettre de montrer les limites du modèle actuel.

Maintenant que le modèle est fixé, il faut définir l’ensemble des réactions possibles avec les énergies associées. De nombreux complexes ont déjà été étudiés par *ab initio*. La tableau 6.4 présente les différentes réactions que nous avons prises en compte en fonction du carbone (C), de l’oxygène (O), de la lacune (V) et du silicium interstitiel (I). Pour chaque réaction il faut, en accord avec le modèle, connaître l’énergie effective de migration ainsi que l’énergie de liaison du complexe. Les énergies ont été obtenues expérimentalement lorsque la référence est donnée, par simulation *ab initio* sinon[97].

6.2.2 Premier calcul et nouveau coefficient d'affinité

Maintenant que l'ensemble des réactions a été définie, on débute la simulation dans les conditions expérimentales[59] pré-irradiation. L'expérience correspondante à cette simulation consiste à irradier du silicium avec une forte concentration en oxygène et en carbone ($93 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ et $22 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ respectivement). On réalise ensuite des recuits isochrones, en démarrant à 50°C , puis par pas de 10°C jusqu'à 500°C .

Pour reproduire l'irradiation, on injecte directement des paires de Frenkel. On ne cherche pas à reproduire le mécanisme d'irradiation, c'est pour cela que nous avons ajouté un terme de source pour I et V. Comme les I et V sont créés à la même concentration, nous avons fixé la même source. Nous avons injecté 10^{-9}s^{-1} I et V, soit $5 \times 10^{13} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ durant 1200s à 80°C . Nous n'avons pas pris en compte la recombinaison des I et V, car le seul effet serait de modifier légèrement la valeur du terme de source pour compenser les recombinaisons.

Il aurait été possible aussi d'ajouter une concentration initiale de I et V, au lieu de les créer dans la durée. Cela aurait été équivalent à une irradiation instantanée. Nous avons simulé cette hypothèse, qui montre alors certaines divergences avec l'expérience. L'effet le plus notable est la disparition des complexes nécessitant plusieurs défauts formés par l'irradiation tels que $C_i O_i I$. Or ce défaut est observé expérimentalement[62, 63]. Ceci est dû à la rapidité de diffusion du carbone et du silicium interstitiels. Le temps que C_i diffuse afin de créer $C_i O_i$, presque tous les I ont déjà réagi, il n'en reste alors plus assez pour former $C_i O_i I$. Voilà pourquoi nous avons choisi d'utiliser un terme de source.

Les résultats de cette simulation, montrés figure 6.3, mettent en avant les forces et faiblesse du modèle actuel. En comparant de façon globale les deux graphiques, il ressort quelques différences et points communs entre simulation et expérience. Nous allons analyser les différences afin de trouver les limites du modèle. Dans une seconde partie, quand le modèle sera complet, nous analyserons la physique de ces recuits.

Les espèces présentes existent toutes dans les mêmes gammes de température, exceptée VO_2 qui disparaît trop tôt. Ensuite, les concentrations après irradiation sont très proches de l'expérience, sauf pour $C_i O_i$. La dose de lacunes et d'interstitiels rajoutés ayant été définie par rapport aux concentrations expérimentales, un écart important aurait été un signe que le modèle n'est pas viable. Ensuite, l'évolution des différentes concentrations avec la température est très proche de l'expérience, sauf pour deux phénomènes :

- la hausse de $C_i O_i$ à 200°C ;
- la disparition soudaine de VO_2 .

Enfin, il est impossible de statuer quant à la concentration de $C_s O_{i2}$. Ce qui est mesuré expérimentalement est une absorption. Or, pour $C_s O_{i2}$, le coefficient de calibration, qui permet de retrouver la concentration à partir de l'absorption, n'est pas connu. Étudions maintenant chaque défaut plus en détail, en commençant par les basses températures.

Après l'irradiation, les concentrations sont similaires entre l'expérience et la simulation, exception faite de celle de $C_i O_i$. La concentration est trop faible dans la simulation. Cela vient de deux phénomènes. Le premier est que O_i n'attire pas assez les carbonés. Or, comme nous l'avons déjà montré précédemment, O_i a un volume de capture plus élevé que C_i . Le volume de capture n'étant pas pris en compte actuellement, il est normal que la simulation produise cet écart. Il

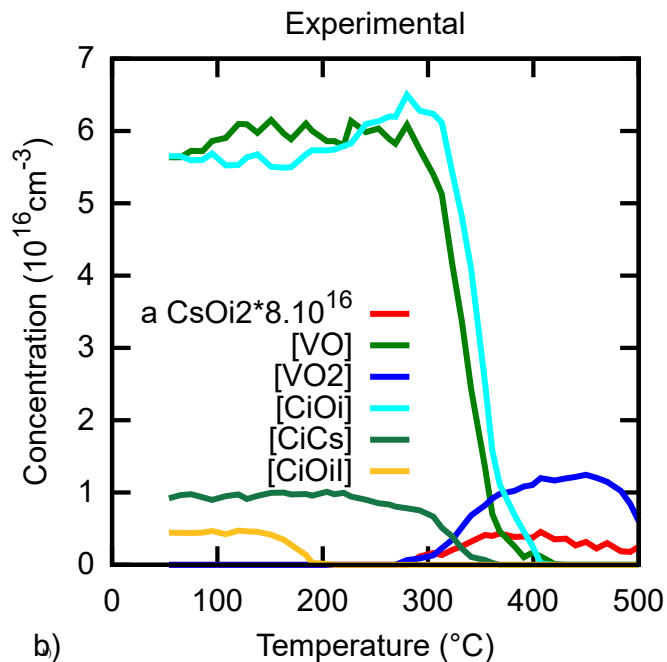
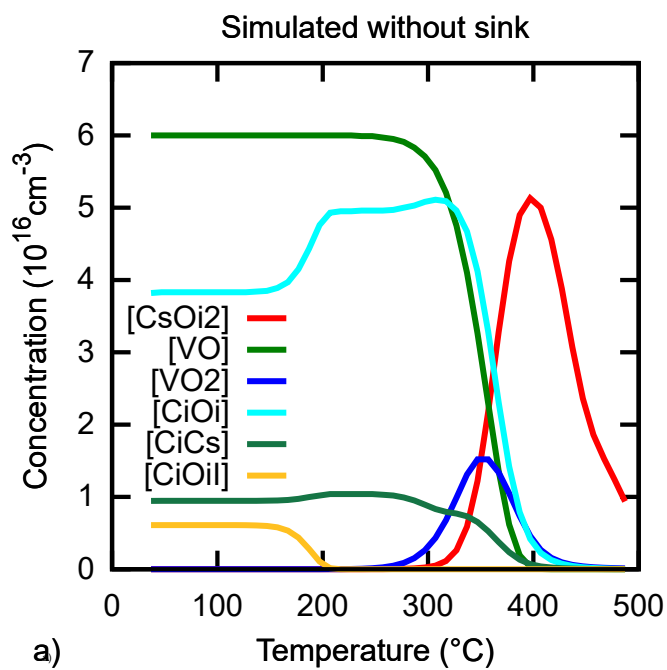


FIGURE 6.3 – Concentrations de divers complexes, obtenues par simulation à gauche et expérimentalement à droite, lors de recuits isochrones de 50°C à 500°C .

est donc nécessaire de prendre en compte le volume d'attraction. En second, on peut voir que la concentration totale de défauts interstitiels dus à l'irradiation est égale à celle des défauts lacunaires. C'est logique, puisque nous les avons créés à égalité, et que nos équations sont conservatives. Or, expérimentalement, il y a une différence entre les concentrations totales. Il faut donc réfléchir à inclure un terme qui représente l'ensemble des équations que nous n'avons pas pu prendre en compte.

À 200 °C se produit un nouveau phénomène dans la simulation, que l'expérience ne reproduit pas. La concentration de C_iO_i connaît une hausse très rapide. Cette hausse est observée expérimentalement, mais de façon plus lente. Il y a donc des mécanismes réactionnels que nous ne reproduisons pas. Cet écart ne pouvait pas être vu lors de l'utilisation de la MAL, mettant en avant l'utilité de ce nouveau modèle. Il faut donc prendre en compte d'autres réactions, qui sont indiquées dans le tableau 6.4 par une étoile (*).

Enfin, la disparition précoce de VO_2 se produit à 400 °C au lieu de 500 °C. Cette disparition est due à la consommation de VO_2 par les C_i libérés lors de la disparition de C_iO_i et C_iC_s . Il y a donc trop de C_i qui réagissent avec les complexes lacunaires. À 400 °C, la simulation prédit que tous les défauts lacunaires auront réagi avec les défauts interstitiels d'irradiation. Il s'agit du même problème que précédemment : dans l'expérience, les concentrations mesurées ne sont pas conservées. Il faut donc introduire un terme qui sert à modéliser tout ce que nous ne savons pas, mais qui a une incidence sur la concentration des défauts.

Pour résoudre le problème de l'attraction, nous allons prendre en compte le volume de capture. Nous avons déjà montré qu'il suffit de multiplier les concentrations par un terme lié au volume de capture pour rendre compte de l'attractivité. Nous avons nommé ce terme s_i , avec i décrivant l'ensemble des complexes/défauts qui réagissent. Ce terme est, dans le cas général, égal au nombre de sites qui forment la frontière du volume de capture avec le matériau massif. C'est donc le nombre de sites à partir desquels le défaut migrant va entrer dans la zone d'attraction du défaut fixe pour aboutir à la formation du complexe. Il vaut pour le silicium :

- 4 pour un défaut sur un site attractif au premier voisin (C_s, C_i);
- 12 pour un défaut sur un site attractif au second voisin (VO, VO_2);
- 6 pour un défaut sur deux sites attractif au premier voisin (O_i).

Ces valeurs sont présentées pour chaque réaction dans le tableau 6.4. Ce terme représentant un nombre de sites, il est très semblable à un terme déjà défini $\frac{R}{a}$, où R est le rayon de capture et a le paramètre de maille du réseau[9]. L'avantage de notre modèle est de prendre en compte l'environnement du défaut, comme montré avec la différence d'attractivité entre O_i et C_s .

Nous avons mis en avant la possibilité qu'un complexe, bien qu'étant stable, ne se forme pas suite à des énergies de barrières d'approche plus élevées. Ce cas de figure peut aussi être pris en compte, en ajustant s_i . Une possibilité pour prendre en compte ces barrières d'approche est de multiplier s_i par la probabilité relative d'entrer dans le volume de capture plutôt que de s'en éloigner. On obtiendrait donc la formule :

$$s_i \times \frac{\sum_i g_i \times e^{-\beta E_{\text{entrée } i}^b}}{\sum_i g_i \times e^{-\beta E_{\text{entrée } i}^b} + f \times e^{-\beta E_{\text{migration}}^b}}$$

Cependant, en prenant en compte ce terme s_i , un important écart en température apparaît entre l'expérience et la simulation. Les espèces réagissent trop rapidement. Afin de contrebalancer ce phénomène, il faut prendre en compte la probabilité qu'a un défaut de retourner sur ses pas. En effet un défaut peut revenir dans une zone déjà explorée, donc dans laquelle il n'y a pas de défaut avec lequel réagir. Ces probabilités p_0 dépendent du réseau et ont déjà été calculée. Dans le silicium, la probabilité de découvrir un site non exploré à chaque pas est d'environ $p_0 = 0,56$ [108]. Cette approximation est valable pour plus de 100 pas. Le nombre de pas moyen étant inversement proportionnel à la concentration atomique des défauts, dans ces expériences cette approximation est parfaitement valide.

Concernant la conservation des défauts, il est évident que nous ne pouvons pas prendre en compte l'ensemble des réactions qui existent dans un cristal. Nous ne nous intéressons déjà qu'aux défauts ponctuels. Or des dislocations, joints de grains, effets de surfaces existent. De plus, il y a d'autres défauts ponctuels qui existent en faible concentration, donc que nous n'avons pas pris en compte, qui pourtant ont une influence sur les défauts. Afin de simuler ces défauts, nous ajoutons un terme de perte. Ce terme correspond à une estimation du nombre de puits, des sites qui sont occupés par des pièges qui capturent des lacunes ou des interstitiels. Ainsi il est facile de voir si le nombre de pièges est en dessous du seuil de détection de certains défauts. S'il est très élevé, cela peut être un indice que nous avons oublié des chemins réactionnels.

Le nouveau modèle obéit toujours à la même théorie présentée par l'équation 6.5. Cependant il faut redéfinir les constantes d'affinité par l'équation suivante :

$$k_{r+} = p_0 \times s_i \times \nu_0 e^{-\beta E_r^m} = \frac{p_0 \times s_i}{\langle t_{move} \rangle} \quad (6.7a)$$

$$k_{r-} = \nu_0 e^{-\beta(E_r^m + E_r^b)} = \frac{1}{\langle t_{dissociation} \rangle} \quad (6.7b)$$

p_0 est la probabilité de découvrir un site non exploré à chaque pas. s_i est le nombre de sites attractifs pour un défaut i . ν_0 est la fréquence de saut. E_r^m est l'énergie de migration effective du complexe r . E_r^b est l'énergie de liaison du complexe r .

6.2.3 Techniques de résolution de la KMAL

Nous n'avons pas abordé précédemment les techniques de résolution de la KMAL. Maintenant que le modèle est complet, nous allons détailler ici les moyens utilisés ainsi que leur coût.

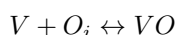
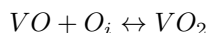
L'ensemble des équations obtenues par les réactions chimiques forment un système d'équations différentielles. Il faut alors les résoudre, en fonction des conditions initiales expérimentales. La première méthode utilisée est l'une des plus simples : la méthode RK45[29]. C'est une des méthodes de la famille des méthodes de Runge-Kutta.

Cependant, les équations utilisées comprennent des exponentielles en fonction de la température. Il y a donc d'importantes variations entre les différentes équations de ce système, ce qui en fait un système d'équations raides. Il existe trois solutions afin de traiter le problème :

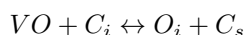
- modifier le modèle ;

- modifier les équations ;
- changer la méthode de résolution.

La première solution consiste à prendre en compte un système simplifié d'équation. Les étapes à très forte réactivité consomment en général des défauts extrêmement mobile. Les réactions étant limitées par la diffusion, ces défauts ont des vitesses de réactions beaucoup plus importantes que d'autres. Par exemple, considérons quelques équations concurrentes :



Vers 350 °C, VO commence à migrer et à se dissocier simultanément. La formation de VO_2 est lente. Cependant, la formation de C_s est très rapide. Une des vitesses de réaction va donc être très élevée, et l'autre très faible. Mais C_s ne va pas se former plus vite, car il faut d'abord que la lacune se dissocie de l'oxygène. Il y a donc une étape cinétiquement déterminante. En se plaçant dans cette théorie, on peut modifier le set de réaction en posant :



L'énergie associée sera celle de l'étape déterminante, soit la dissociation de VO . Les équations auront donc toutes le même niveau d'énergie et même une méthode simple pourra résoudre les équations différentielles. Cependant, il n'est pas forcément aisé de modifier les réactions ou d'identifier celle qui pose problème à la résolution.

La second solution est donc de modifier les équations au lieu de modifier les réactions. Les équations étant raides, elles sont trop sensibles aux erreurs générées par la méthode de résolution. Il s'agit d'un problème de conditionnement du système d'équations. Changer le conditionnement du problème revient à la solution évoquée précédemment. Même s'il s'agit cette fois d'une manipulation purement mathématique sans sens physique, il faut toujours modifier les équations afin de faciliter leur résolution. Se pose alors toujours les mêmes problèmes que précédemment : pour un système avec un grand nombre de réaction, il va être difficile de mettre cette méthode en place.

La troisième solution consiste à changer de méthode numérique. Les méthode de Runge-Kutta sont en effet des méthodes explicites. Elles sont donc sensibles aux erreurs qu'elles génèrent. Un moyen de résoudre ce problème est de passer à des classes de méthodes implicites. Elles sont beaucoup moins sensibles aux erreurs puisqu'elles vérifient à chaque étapes la validité des résultats proposé par rapport à l'étape précédente. Les méthodes explicites n'effectuant pas cette vérification, elles sont plus sensibles aux erreurs mais beaucoup moins onéreuses en temps de calculs.

La solution que nous avons choisie consiste à changer la méthode numérique. Nous utilisons la fonction *ode*, un solveur de Scilab[94]. Ce solveur adaptatif permet de résoudre divers systèmes d'équations différentielles. Il permet notamment d'imposer un contrôleur de l'erreur, et de choisir la méthode en fonction de la précision désirée. Nous avons fixée pour tous les calculs une précision absolue de 10^{-12} et une précision relative de 10^{-10} pour les erreur estimées sur les concentrations atomiques. Lors de la résolution, le solveur choisi entre la

méthode d'Adams, un prédicteur-correcteur explicite, et la méthode implicite "Backward Differentiation Formula". Le coût est très modique, puisque la résolution ne nécessite que quelques minutes de temps CPU pour des milliers d'heures simulées.

Nous avons donc défini un nouveau modèle qui permet de rendre compte du réseau (p_0), de la structure des défauts (s_i), de leur concentration, de leur énergie de migration et de leur énergie de liaison. La méthode de résolution est fixée et les sources d'erreurs, telles que les puits, identifiées. Le modèle est plus complexe que précédemment. Nous allons maintenant analyser les résultats obtenus ainsi que leur précision avec diverses conditions initiales, pour vérifier l'utilité de ces ajouts.

6.3 Recuit isochrones et isothermes

Nous allons montrer que le modèle actuel permet de reproduire les résultats expérimentaux, mais aussi de les prédire. Nous allons pour cela reproduire trois expériences :

- un recuit isochrone, avec du silicium irradié à haute teneur en carbone et oxygène[59] ;
- un recuit isochrone, avec du silicium irradié à teneur faible en carbone et haute en oxygène[59] ;
- un recuit isotherme, avec du silicium irradié à haute teneur en oxygène[83].

Nous mettrons en avant les avantages et inconvénients des recuits isochrones et isothermes, et étudierons les différents chemins réactionnels empruntés ainsi que les effets de chaque impureté.

6.3.1 Recuits isochrones à forte teneur en carbone

Nous commençons par la même expérience que précédemment, avec un silicium contenant du carbone et de l'oxygène aux concentrations respectives de $22 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ et $93 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ [59]. Le silicium est d'abord irradié, puis recuits durant 20 min à des températures allant de 50°C à 500°C par étapes de 10°C . Nous allons prendre en compte l'ensemble des équations présentées dans le tableau 6.4, comprenant celles avec une étoile (*).

La première étape consiste à fixer les termes de pertes pour les lacunes et interstitiels, soit les concentrations de puits. Pour la concentration en pièges pour l'oxygène, nous avons reproduit une expérience sans carbone[59]. L'ensemble de ces expériences étant faites avec des conditions expérimentales similaires, nous avons supposé que la qualité des échantillons serait similaire. Ainsi, nous avons calibré le nombre de puits pour les lacunes en simulant seulement la transition VO vers VO_2 . La concentration de puits à complexe lacunaires est de 7×10^{-6} soit $3,5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Cette concentration représente la somme de l'ensemble des sites qui sont des défauts autres que C, O, I et V. Si l'on considère que les défauts en question ont un rayon de capture au premier voisin, alors la concentration en défaut est d'environ 10^{17}cm^{-3} . Cette concentration n'est pas excessive vis à vis des capacités de mesures utilisées, qui ne peuvent pas détecter de défaut sous les 10^{16}cm^{-3} .

Pour les puits liés aux interstitiel, nous les avons calibré sur cette expérience-ci, plus précisément sur la disparition de C_iO_i . C'est pourquoi une autre expé-

rience avec un autre montant de carbone sera analysée. Nous avons obtenu une concentration en puits liés aux interstitiels de 5×10^{-8} soit $2,5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$. Cette concentration, plus faible que la précédente, n'est pas mesurable par les méthodes employées dans cette expérience. Dans ce cas précis, les résultats ne sont que peu influencés par cette quantité, qui peut dans cette expérience varier du simple au double sans créer de différence notable.

Une fois ces puits fixés, on reproduit l'irradiation. Puisque les puits vont absorber une partie des lacunes et interstitiels créés, il faut modifier le terme de source. Nous avons fixé la source à $1,3 \times 10^{-9} \text{s}^{-1}$ pour I et V, soit $6,5 \times 10^{13} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$. Les résultats de l'irradiation sont présentés sur la figure 6.4, au point de plus basse température. En conservant un ratio de 1 lacune pour 1 interstitiel créé, nous arrivons à obtenir les mêmes résultats qu'expérimentalement. Nous reproduisons donc la différence entre la concentration finale de lacune et d'interstitiels. Il est à noter que les puits ont été calibrés sur un autre échantillon (sans carbone) pour les lacunes et une autre réaction (la disparition de C_iO_i) pour les interstitiels. Le rajout de s_i au modèle précédent est donc nécessaire. Ils permettent de rendre compte de l'attractivité des défauts de manière quantitative.

Nous avons ensuite simulé les recuits successifs. Les concentrations en divers défauts sont présentées sur la figure 6.4. De même que pour l'irradiation, les concentrations sont extrêmement proches de l'expérience. L'ajout des puits a permis de résoudre le problème concernant la concentration en VO_2 à 400°C . De même, les différentes réactions rajoutées (*) ont permis de résoudre l'écart observé à propos du comportement de C_iO_i à 200°C .

Nous allons maintenant analyser la chaîne réactionnelle que la méthode KMAL a obtenue. Lors de l'irradiation, les ratios observés expérimentalement ne correspondent pas aux ratios des concentrations seulement. Cet écart provient de l'environnement différent entre les défauts C_s et O_i . C_s est un défaut substitutionnel, qui a donc 4 premiers voisins. O_i quant à lui se situe à cheval entre deux sites. Ainsi il a 6 premiers voisins grâce à la structure diamant du silicium. Les résultats de la simulation, très proches de ceux de l'expérience, prouvent que s_i est le bon paramètre pour prendre en compte l'attractivité des différents défauts.

La simulation recrée la dissociation de C_iO_iI à 200° et la hausse plus lente de C_iO_i . Cette hausse plus lente provient des équations supplémentaires prises en compte. C_iO_iI se dissocie de deux façons possibles : en $C_iO_i + I$ ou en $C_iI + O_i$. C_iI se dissociant à plus haute température, le transfert de C_i de C_iO_iI à C_iO_i est plus progressive. Cette progression lente est un indice supplémentaire de l'existence de C_iI , qui a déjà été soulevée[66].

À plus haute température, C_iC_s se dissocie entre 270°C et 330°C . La simulation reproduit cette température. Cependant, cette température de dissociation est associée à une nouvelle forme de C_iC_s . Les formes classiques A et B ont une énergie de liaison plus basse ($0,86 \text{eV}$ et $0,93 \text{eV}$ respectivement). Le fait que C_iC_s soit toujours stables à aussi haute température montre qu'il s'agit sûrement de la forme C, qui a déjà été obtenue comme forme la plus stable par simulation[89]. Dans cette simulation, une seule forme de C_iC_s a été prise en compte, la forme C, la plus stable. Afin de lever le doute entre ces différentes formes, il serait envisageable de réaliser des simulations *ab initio* et KMC afin d'étudier une possible transition entre les différentes formes.

De nombreuses réactions se produisent à 350°C . VO diffuse et va former

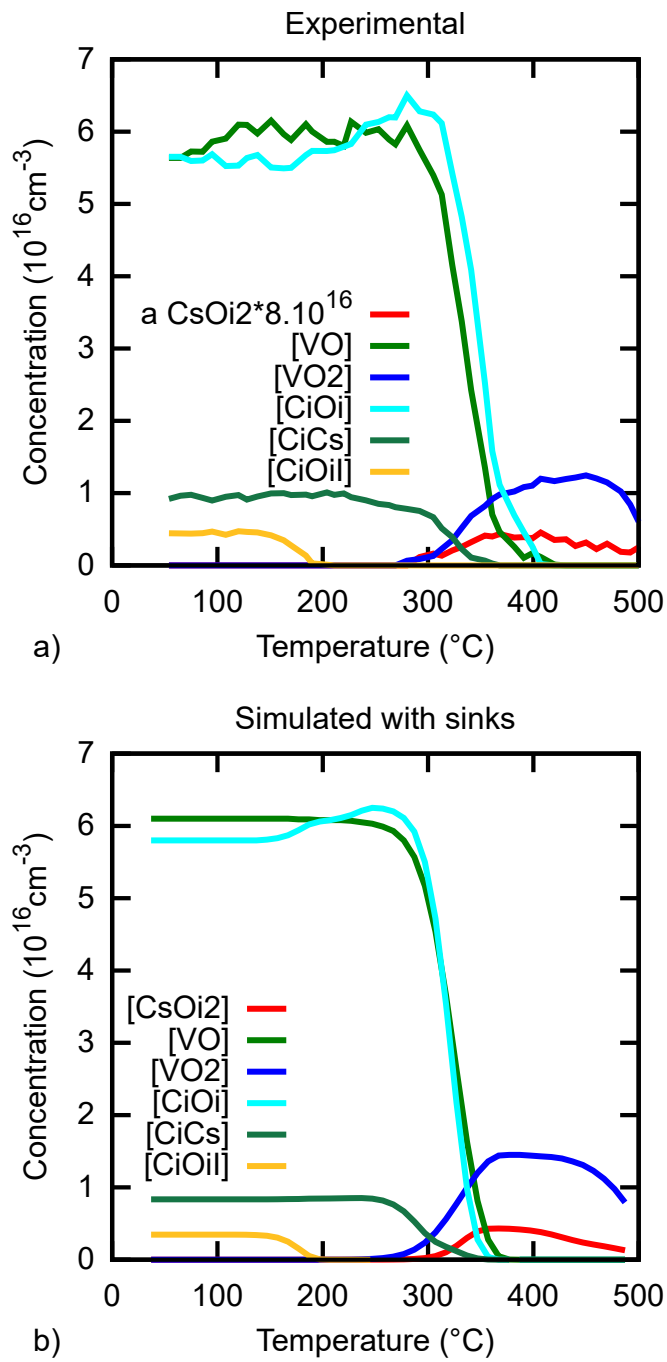


FIGURE 6.4 – Concentrations de divers complexes, obtenues par simulation à gauche et expérimentalement à droite, lors de recuits isochrones de 50 °C à 500 °C.

VO_2 en même temps que C_i diffuse et va annihiler les complexes VO et VO_2 . C'est donc de la libération tardive des C_i que vient la différence du ratio de transformation VO vers VO_2 . Les complexes C_sO_i et C_sO_{i2} se forment alors.

Enfin, vers $450\text{--}500^\circ\text{C}$, VO_2 va diffuser et former VO_3 et C_sO_{i2} va se dissocier. Cette dernière dissociation crée des O_{i2} , un défaut diffusif soupçonné de créer les complexes associés à la LID. Ainsi, si l'ajout de carbone diminue le nombre de défaut VO_2 , il contribue à augmenter la concentration en O_{i2} .

Ce modèle complet est quantitatif et permet d'identifier clairement chaque mécanisme associé à un changement de concentration. Il permet aussi d'identifier des réactions manquantes, car il met souligne les écarts entre la chaîne réactionnelle prévue et l'expérience. Il nécessite malgré tout quelques paramètres, dont notamment les concentrations en puits. Nous allons analyser un set expérimental de qualité équivalente afin d'évaluer le potentiel prédictif de notre modèle.

6.3.2 Recuits isochrones à faible teneur en carbone

Nous allons nous intéresser à une autre expérience. Celle-ci a une concentration en carbone plus faible, et va permettre de contrôler si les concentrations en puits sont fiables et réutilisables entre des échantillons comparables. Cette expérience est issue du même lot que la précédente [59]. La concentration en oxygène est presque identique ($95 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$) mais celle en carbone est 4 fois inférieure à la valeur précédente ($5 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$). En dehors des changements de concentration initiale, nous utilisons exactement les mêmes équations, réactions, concentrations en puits et termes de source de lacunes et d'interstitiels.

Les concentrations obtenues pour l'irradiation ainsi que les recuits sont présentées à la figure 6.5. Les résultats de la simulation sont encore très proches de ceux obtenus expérimentalement. La principale différence avec l'expérience précédente est la disparition de C_iC_s . Ce complexe n'existe plus car le nombre réduit de carbone disponible fait que presque tous les carbones sont consommés par la réaction $C_s + I \leftrightarrow C_i$.

Le reste des recuits se poursuit exactement comme précédemment, dans le cas de l'échantillon à forte teneur en carbone. Les concentrations obtenues par simulations sont très proches de celles de l'expérience. La simulation permet même de reproduire la hausse de C_iO_i observée avant 300°C , due à la décomposition du complexe C_iO_iI . Ceci montre bien que le modèle est flexible et peut être utilisé pour différentes expériences. De plus, puisque nous avons utilisé comme seule donnée d'entrée les concentrations des différents défauts, le modèle est prédictif. Ainsi il est possible de réaliser n'importe quel nombre d'expériences, avec les concentrations de notre choix tout en ayant l'évolution des concentrations de façon quantitative.

Les deux simulations reproduisent de façon très fidèle les concentrations des différents défauts. Il y a également une importante similitude entre les concentrations de C_sO_{i2} simulées et les absorptions expérimentales. Nous pouvons donc déduire de la simulation le coefficient de calibration, qui est le ratio entre les concentrations et l'absorption. Nous obtenons pour l'expérience avec une haute teneur en carbone un coefficient d'absorption de $7,8 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$. Pour l'échantillon à faible teneur en carbone, nous obtenons un coefficient de $8,6 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$. Nous proposons donc un coefficient de calibration de $8 \pm 1 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ pour le complexe C_sO_{i2} .

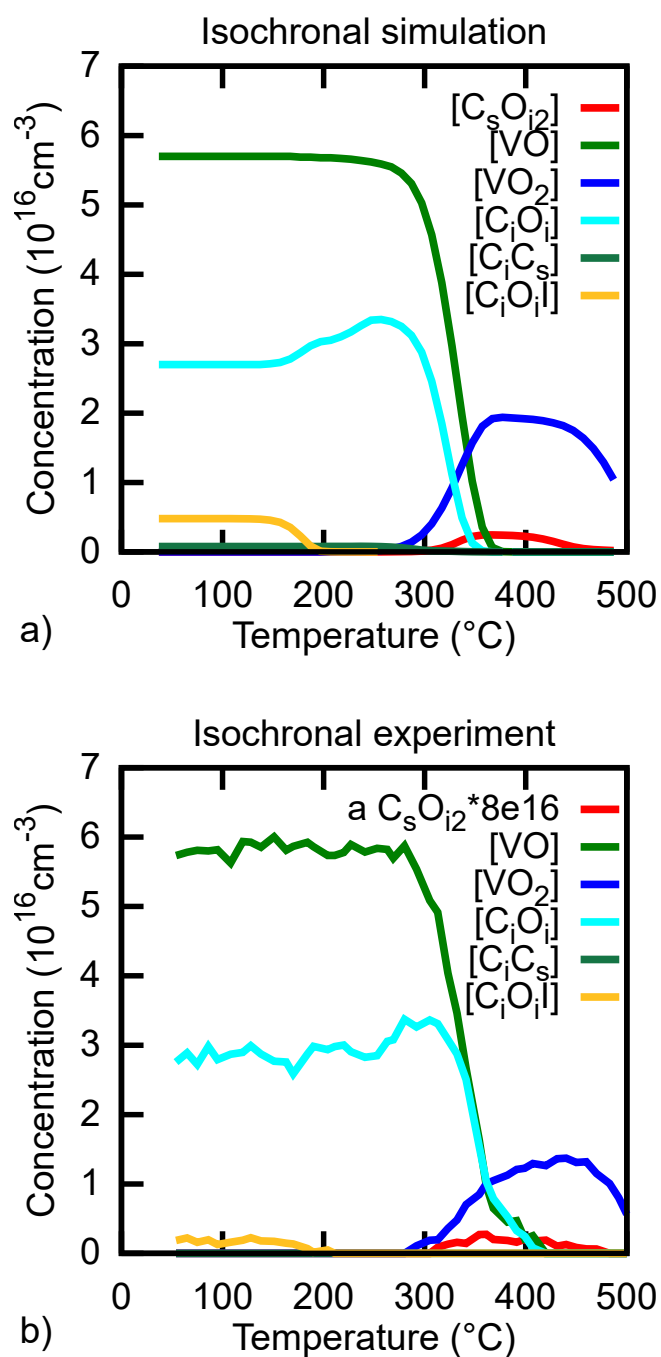


FIGURE 6.5 – Concentrations de divers complexes, obtenues par simulation à gauche et expérimentalement à droite, lors de recuits isochrones de 50°C à 500°C .

6.3.3 Recuits isochrones

Nous avons reproduit fidèlement deux expériences, avec des concentrations en carbone différentes. Cependant toutes deux étaient constituée de recuit isochrones. Un autre type de recuit est également utilisé : les recuits isothermes. Nous allons simuler deux expériences déjà réalisées[83]. Ces simulation ne contiennent pas de carbone. De plus, la quantité de lacunes mesurées au fur du recuit ne change pas. La qualité cristalline de l'échantillon est donc plus élevée, nous fixons le nombre de puits à 0.

Deux simulations sont réalisées, dont les résultats sont montrés figure 6.6 : la première est un recuit de 350 h à 370 ° C, la seconde un recuit de 16 h à 470 ° C. Puisqu'il n'y a qu'un seul défaut qui se forme à basse température (VO), il est inutile de simuler l'irradiation. Nous partons donc dans les deux simulations d'une concentration d'oxygène, d'une de VO , puis réalisons le recuit.

La première expérience, figure 6.6 a), a une concentration d'oxygène de $10^{18}cm^{-3}$ et de VO de $6,4^{16}cm^{-3}$. Bien que le recuit dure 350h, il y a une première phase très rapide. Celle consiste en la formation de VO_2 et se déroule en moins d'une heure. Il faut donc que le modèle supporte les réactions rapide mais aussi les temps longs. La simulation reproduit parfaitement les résultats observés avec les mêmes équations et énergies de précédemment. Le modèle est donc versatile, et permet de réaliser toute sorte de recuit. Cela ouvre la possibilité de simuler des variations de températures, des cycles de chauffe également. On peut donc parfaitement simuler le cycle de vieillissement d'un panneau photovoltaïque sur dix ou vingt ans, avec un coût de calcul réduit.

La seconde expérience, figure 6.6 b), a une concentration d'oxygène de $10^{18}cm^{-3}$ et de VO de $6,8^{16}cm^{-3}$. À cette température, la disparition de VO est si rapide qu'elle n'apparaît pas sur les courbes. Pour les complexes VO_3 , il y a un écart entre la simulation et l'expérience. La simulation est "en retard" par rapport à l'expérience. Nous avons réalisé d'autres recuits isothermes et cet écart n'apparaît que sur celui-ci.

Ceci peut s'expliquer par le temps nécessaire au refroidissement des échantillons. Le temps de l'expérience est de l'ordre de l'heure et le nombre de mesure très important (10 mesures en 6 heures). Le temps de refroidissement des échantillons, s'il est de l'ordre de la minute, peut alors perturber les mesures. Pour les autres expériences, le temps de recuit est suffisamment long par rapport au nombre de mesures pour que le temps de refroidissement n'ai aucun impact mesurable.

Cependant la concentration de VO_4 est dans la bonne tendance. Ceci est une erreur due à notre chaîne de réaction : VO_4 ne se dissocie pas. Sa création est donc trop rapide dans le long terme (10 h et plus). Cependant, on peut voir qu'elle est trop lente aux alentours de 4 h. Le fait qu'elle soit trop lente à basse température s'explique par le temps de refroidissement déjà évoqué.

Pour prendre en compte la disparition de VO_4 , nous avons supposé qu'il diffusait avec la même cinétique que VO_3 . La diffusion de VO , VO_2 et VO_3 étant de plus en plus proches ($1,53eV$, $1,53eV$, $2,12eV$), nous avons choisi que VO_4 diffusait à $2,12eV$ pour rencontrer O_i et créer VO_5 . Nous avons également conservé le même $s_{VO_4} = 12$. À chaque mesure, nous avons considéré que le silicium restait chauffé pendant $150s$. Ce temps de chauffe supplémentaire à température fixe sert à compenser le temps de sortie du four de l'échantillon ainsi que son temps de refroidissement. Cela correspond à une erreur inférieur

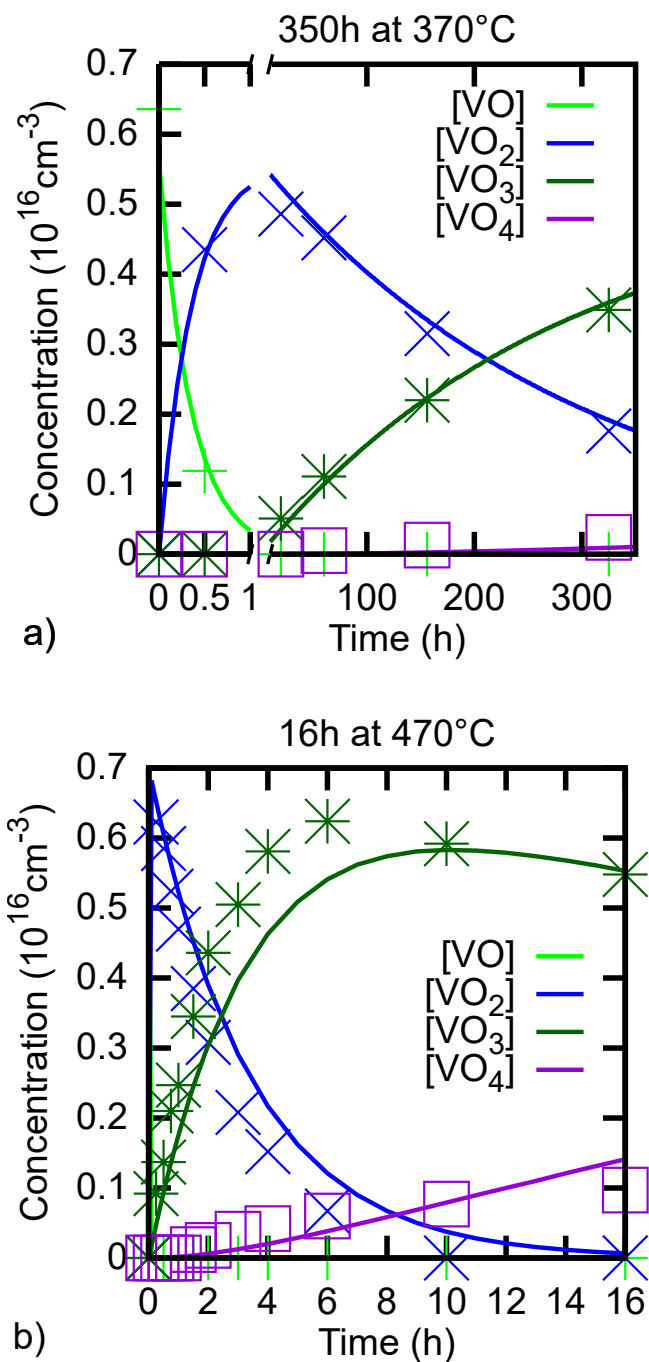


FIGURE 6.6 – Concentrations de divers complexes, obtenues lors de recuits isothermes de silicium irradié, en présence d'oxygène. Données extraites de Quemener *et al.*[83].

à 3% du temps de recuit. Il est possible, si l'on connaît les caractéristiques du refroidissement, de l'exprimer avec une équation qui sera résolue en même temps que les concentrations. Nous avons choisi un modèle plus simple juste pour montrer l'influence qu'a un écart de mesure aussi faible.

Les résultats d'une telle modélisation sont présentés figure 6.7. On observe une bien meilleure adéquation entre les résultats de la simulation et de l'expérience. Ces mesures permettent de trouver une énergie effective de diffusion précise. Les recuits isotherme étant à température constante, une variation très légère de l'énergie effective de diffusion a un impact très important sur les températures des réactions. Les recuits isothermes ont donc l'avantage de pouvoir obtenir avec plus de précision l'énergie effective de diffusion.

Ils souffrent cependant de deux principaux inconvénients. La mesure est très sensible au temps de recuit. Comme nous l'avons montré, une erreur très faible sur le temps de recuit peut induire une importante déviation sur les résultats. Ensuite, une expérience ne permet pas d'étudier beaucoup de réactions. Les expériences prennent un temps important, et chaque température ne permet que d'étudier une certaine gamme d'énergie. Ainsi sur l'expérience à basse température (370 °C, figure 6.6 a) VO_4 n'apparaît pas alors que VO n'est mesuré qu'une seule fois pendant le recuit. À contrario, à plus haute température VO n'apparaît plus sur les courbes, et VO_4 reste à très faible concentration.

Les recuits isochrones permettent eux de pouvoir observer un grand nombre de réactions, mais ne permettent de déduire que vaguement les énergies de

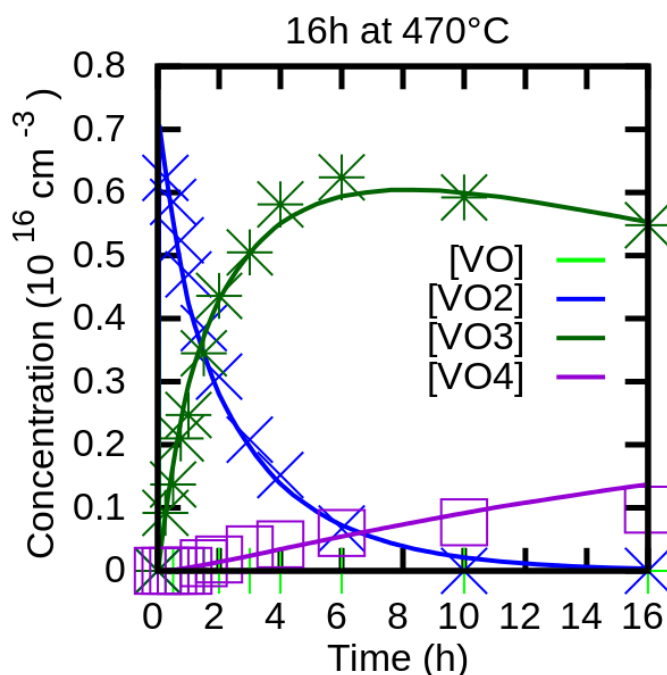


FIGURE 6.7 – Concentrations de divers complexes, obtenues par simulation pour les lignes et expériences pour les symboles[83] lors de recuits isothermes. Dans ce cas la simulation prend en compte un temps de refroidissement à chaque mesure.

migration effectives. Ces deux techniques sont donc complémentaires. Notre modèle permet de reproduire ces deux aspects. Il est également possible de reproduire n'importe quelle courbe de température en fonction du temps, cela ne fait qu'une équation de plus à résoudre. On peut donc reproduire n'importe quel cycle d'utilisation du silicium.

Il permet de plus d'obtenir des résultats quantitatifs quant aux concentrations en défaut, à partir d'une quantité réduite de données. Le paramètre p_0 a déjà été calculé pour les différents réseaux. s_i dépend de la position du défaut et de son attractivité. Il reste ensuite les énergies effectives de migration ainsi que les énergies de liaison. Elles peuvent s'obtenir expérimentalement, ou par des calculs *ab initio*. Le modèle est utilisable aussi bien en tant qu'outil d'analyse qu'en outil de prédiction. Si tous les paramètres et énergies sont connus, il est alors possible de prédire l'évolution du matériau et de ses complexes. Au contraire, si des énergies ne sont pas connues, il est possible de les retrouver en ayant recours à l'ajustement des courbes de simulation avec les données expérimentales.

6.3.4 Conclusion et perspectives

Lors de cette partie nous avons exploité diverses méthodes afin de faire le lien entre des simulations à l'échelle électronique et des expériences à l'échelle macroscopique. En étudiant plusieurs défauts dans le silicium, nous avons démontré l'existence de plusieurs mécanismes et mis en place une méthode de calcul qui permet de prédire le comportement des défauts en fonction du temps et de la température. Toute cette partie est axée sur les silicium et ses défauts ponctuels, que nous étudions au travers de plusieurs échelles afin de faire le lien entre les simulations et les expériences.

En démarrant avec des résultats obtenus par des simulations *ab initio* au niveau électronique de la matière, nous avons utilisé des simulations atomistiques KMC pour comprendre le comportement de ces défauts. Nous avons notamment mis en évidence un nouveau mécanisme de migration du centre A, par halage. Nous avons également pu déterminer quels sont les facteurs clés de l'association : le volume de capture, la structure du défaut, l'énergie de migration et les barrières lointaines. Nous avons pu également montrer les limites des simulations KMC, tant dans le nombre de défauts traitables que dans les températures atteignables.

Afin de pouvoir rejoindre les temps et températures expérimentales, nous avons donc changé d'échelle. En passant à l'échelle continue, nous avons mis en avant une formule analytique qui permet de calculer l'énergie effective de liaison d'un complexe. Avec cette énergie et les paramètres précédemment mentionnés, nous avons construit un modèle basé sur la loi d'action de masse cinétique. Il nous permet de pouvoir traiter de nombreux défauts et complexes pour n'importe quelle température et des temps de l'échelle de dizaines d'années. La principale limite de ce modèle est qu'il simule que les défauts ponctuels, et pour des faibles concentrations (inférieures à 1%). Il nécessite également un terme de perte qui rend compte de toutes les équations non explicitement prises en compte.

Les simulations faites avec le modèle permettent d'obtenir les mêmes résultats que l'expérience. Elles nécessitent peu de données en entrée, permettent de prédire le comportement des défauts aussi bien que d'analyser des résultats

expérimentaux pour en déduire les énergies et réactions mis en jeu.

Dans ce cas ci, le modèle suffit pour simuler les expériences. Cependant, le modèle est basé sur des énergies effectives de migration. Il est donc possible de prendre en compte les variations des différentes énergies en fonction des charges électriques ou l'évolution du niveau de Fermi en fonction des divers défauts présents. Notre modèle fourni un set d'équations différentielles qui permet d'exprimer l'évolution des concentrations, il est donc envisageable de rajouter d'autres équations afin d'obtenir d'autres données telles que le niveau de Fermi par exemple.

L'ensemble du processus suivi ici se décompose en trois étapes :

- des calculs *ab initio* pour comprendre les structures et énergies des complexes ;
- des simulations KMC pour obtenir les mécanismes dominants et les énergies effectives associées ;
- la création d'un modèle continu pour pouvoir obtenir des résultats comparables aux expériences.

Ces étapes forment le cadre de la modélisation multi-échelle et permettent d'obtenir des modèles qui peuvent prédire, expliquer ou analyser le comportement de tout matériau. Nous l'avons employé pour le silicium, mais la méthode est généralisable pour tout cristal.

Troisième partie

Diffusion du lithium dans le
graphite

Cette partie montre cette fois les recherches faites dans un second matériau. L'objectif est de reproduire et d'expliquer plusieurs phénomènes, observés expérimentalement tout en suivant le même processus que précédemment. En partant de résultats de DFT, nous allons construire un modèle qui permettra de réaliser des simulations KMC afin d'analyser le comportement macroscopique du matériau.

Le graphite est une des formes du carbone. Principalement utilisé pour les crayons de papier, ce n'est pas sa seule caractéristique. Au sein du graphite il est possible d'intercaler divers éléments. Sa structure en feuillets permet à d'autres éléments de se fixer entre les plans de carbone. Le graphite agit alors comme une matrice de stockage.

Afin d'intercaler des éléments, il faut fournir de l'énergie au système. L'énergie utilisée pour intercaler les éléments au sein du graphite peut plus tard être restituée lorsque les intercalants sortent du graphite.

Ce phénomène d'insertion en échange d'énergie et de restitution de l'énergie est le principe même d'une batterie. C'est pourquoi le graphite, associé au lithium en tant qu'intercalant, est utilisé comme électrode dans les batteries lithium-ion.

Une batterie est composée de plusieurs autres éléments dont notamment une autre électrode et un électrolyte permettant le déplacement des ions de lithium d'une électrode à l'autre. Nous allons dans ce travail nous focaliser sur l'électrode de graphite lithié, afin de comprendre les déplacements du lithium au sein du graphite.

Comprendre ces déplacements permet d'améliorer la vitesse de l'intercalation et donc de diminuer le temps de charge de la batterie. Améliorer l'intercalation peut aussi passer par une augmentation de la densité de lithium, et donc de la capacité de la batterie. Avant de proposer des solutions, il faut cependant comprendre le fonctionnement de l'électrode.

Pour analyser le comportement du lithium dans le graphite, nous allons dans un premier temps nous baser sur des études *ab initio* afin de pouvoir construire un modèle atomique. L'objectif est de comprendre les interactions entre le lithium et le carbone. Ces interactions seront la base de l'ensemble de ce travail. Les quantifier et déterminer leurs effets permettra d'accéder à la seconde étape.

Dans un deuxième temps, nous utiliserons les résultats précédents pour construire un modèle numérique exploitable. Nous pourrions alors simuler une charge partielle d'une électrode de graphite lithié. Cette simulation permettra de trancher entre les divers modèles existant, et de pouvoir mettre en avant les problèmes rencontrés lors d'une lithiation.

La troisième partie consistera à analyser les phénomènes dus à la lithiation. Ces phénomènes peuvent être dus aux limites de notre modèle, que nous examinerons, ou être un comportement caractéristique des intercalants.

Chapitre 7

Le graphite lithié : DFT et physique

Le carbone se retrouve sous différentes formes. Ces formes ont chacune leur usage et leur domaine d'application. Afin de situer le cadre dans lequel nous travaillerons, voici les différentes formes existantes.

Le carbone sert de composant de base à la chimie du vivant, formant d'innombrables types de molécules avec principalement l'hydrogène et l'azote. Il existe également sous la forme de fullerènes dans une vaste gamme de tailles et de formes, allant de la "balle" de C₂₀ ou C₈₀ jusqu'aux nanotubes. Ces différentes formes de carbone forment des structures à l'échelle nanométrique, on peut donc les considérer d'un point de vue macroscopique comme étant monodimensionnelles.

D'autres formes du carbone s'étendent à deux dimensions. Il s'agit du graphène et du phagraphène[103]. Cette forme se compose de carbone à l'hybridation sp², ce qui lui permet de créer des plans de carbone. La différence entre les deux formes évoquées ci-dessus se situe dans l'organisation du carbone dans ce plan. Le graphène est une feuille de carbone pur, étudiée principalement pour ses propriétés de conduction électrique et thermique. Il possède également de bonnes capacités mécaniques.

Ce sont cependant les matériaux massifs qui nous intéressent. Le carbone se retrouve alors sous quatre formes. Ces formes sont le graphite, le diamant, le carbone amorphe et la lonsdaléite. Les deux dernières sont rares, nous allons nous concentrer sur les deux allotropes les plus courants. La différence entre le carbone et le diamant se situe dans l'hybridation du carbone. On retrouve l'hybridation sp² évoquée précédemment pour le graphite et l'hybridation sp³ pour le diamant. Le carbone amorphe quant à lui contient un ratio variable de ces deux hybridations. Il a dans le cas du diamant la même structure que le silicium, un réseau cubique face centrée de motif $(0;0;0), (1/4;1/4;1/4)$.

Nous allons nous intéresser au graphite. Il consiste en un empilement de couches de graphène. On obtient donc une structure de feuilles de carbones empilées, qui ne sont liées les unes aux autres que par des liaisons de van der Waals. À l'intérieur d'un plan, les atomes de carbones sont cependant liés par des liaisons covalentes. Les feuilles de graphène sont donc très résistantes, mais l'empilement de feuilles se clive très facilement. C'est pour cela que l'on peut

d'écrire avec du graphite, puisque le cristal se détache avec les frottements, laissant une trace de carbone.

7.1 Les GIC

La structure du graphite est un empilement de feuilles. Ces feuilles de carbone étant liées par une attraction faible, elles peuvent s'écarter les unes des autres en présence d'autres espèces. C'est le cas du lithium, qui s'insère dans le graphite pour former du graphite lithié. Ce matériau est à la base de nos batteries modernes, appelées Li-ions, car utilisé en tant qu'électrode négative.

Ce mécanisme d'intercalation, primordial dans le fonctionnement des batteries Li-ions, n'est cependant pas encore très bien compris. Il est cependant commun à tous les matériaux à base de graphite où s'intercale une autre espèce chimique.

L'ensemble de ces matériaux s'appelle les composés d'intercalation du graphite[12], ou composés d'insertion du graphite (Graphite Intercalation Compounds, GIC). Les GIC existent dans de nombreuses formes. Ils sont tous composés de graphites, mais l'intercalant peut exister sous de nombreuses formes.

Nous allons tout d'abord préciser la nomenclature des intercalants, puis la structure des GIC.

7.1.1 Les intercalants

Tout d'abord, deux formes d'intercalants sont différenciées. L'intercalant procède à un échange de charge avec le graphite. L'intercalant peut aussi bien donner un électron au graphite que l'inverse. L'usage est de définir le composé par les caractéristiques de l'intercalant. Le GIC potassium-graphite est donc décrit comme un donneur, le brome-graphite est lui un accepteur.

Ensuite, un intercalant peut être un atome (lithium, potassium[77]), une molécule (HSO_4^- [25], NO_3^-). Le GIC peut également contenir un mélange d'intercalants. Un GIC peut être binaire[88], ternaire, ou plus en fonction du nombre d'espèces chimiques présentes. Enfin, il peut également exister des composés multi-intercalés du graphite[3]. Il y a alors plusieurs espèces au sein du GIC, mais à la différence des composés binaires les différentes espèces ne se mélangent pas. Chaque espèce se trouve dans une galerie différente.

Enfin, il est à noter que l'intercalation du graphite est un procédé réversible. Il est donc possible de remplir et vider le graphite de son intercalant. Ceci, lié au transfert de charge entre le graphite et l'intercalant, permet d'utiliser les GIC comme unité de stockage électrochimique, ou d'élément de filtration. Nous étudierons le comportement d'un GIC dans le cadre du stockage électrochimique, le lithium graphite (LiC) qui est utilisé comme batterie sous l'appellation Li-ion.

Comme nous l'avons vu précédemment, les GIC peuvent être utilisés en tant qu'électrode de batterie. Dès lors le GIC doit être capable de résister aux nombreux cycles de charge/décharge. Plusieurs phénomènes influent sur la durée de vie de la batterie. Le plus impactant est dû à l'interface entre l'électrode négative de la batterie et l'électrolyte, appelée SEI (Solid Electrolyte Interface)[16].

Nous n'allons cependant pas traiter de la SEI mais seulement des phénomènes de cinétique à l'intérieur de l'électrode de graphite. Ces mouvements pourraient être la cause de la réduction de capacité observée lors de charge à

fort courant[106]. Deux phénomènes peuvent se produire : le graphite se détériore, empêchant le lithium d'entrer dans le graphite ou d'en sortir, ou alors le lithium crée des structures à l'intérieur du graphite qui l'empêche de diffuser. Le phénomène étant réversible, il est probable que cela soit dû au mouvement du lithium.

Maintenant que l'intérêt d'étudier le graphite lithié a été mis en avant, nous allons expliciter la structure de ce composé.

7.1.2 La structure

Un GIC est composé d'au minimum deux parties distinctes, qui s'intercalent. Il y a les feuilles de graphène et l'intercalant. Chacun va avoir une structure propre, dépendant des concentrations en intercalant. En effet, bien que la structure du graphène ne change pas, l'organisation des différentes feuilles de graphène entre elles peut évoluer. Cet empilement des feuilles de graphène permet de caractériser le graphite qu'elles composent.

Les feuilles de graphène ne s'empilent toujours pas de façon identique, comme montré figure 7.1. Chaque atome de carbone a trois liaisons, ils ne sont pas tous orientés de la même façon. En définissant la position d'une couche de graphène comme étant A, la couche du dessus peut soit avoir les atomes qui se superposent tous, avec les mêmes liaisons et l'on a alors l'empilement AA, soit un décalage entre les feuillettes avec l'empilement AB.

Le graphite a un empilement AB. Cependant, les GIC ont plusieurs empilements possibles. Selon la composition du GIC la structure de l'empilement varie. Ainsi, un le graphite va passer d'un empilement AB à un empilement AA au cours de l'intercalation du lithium. La transition entre ces deux formes n'est pas connue. Elle peut générer des contraintes et des déformation lors l'intercalation ou de la dé-intercalation.

En plus de cette première variation, la distance entre les plans de carbone change avec l'intercalation. Cela peut amener un un décollement des feuillettes de

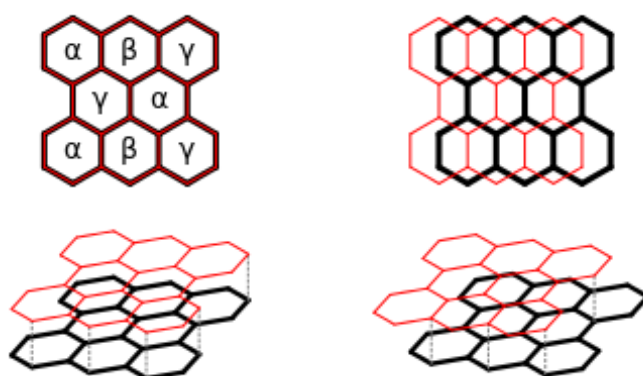


FIGURE 7.1 – Les deux positions possibles d'empilement des couches de graphène dans le graphite. À gauche un empilement AA, à gauche un empilement AB. Les lettres grecques α , β et γ montrent les différents sites d'intercalation.

graphène. Plus généralement, l'électrode en graphite n'étant pas monocristalline, il y a donc des contraintes diverses au sein du matériau.

Nous avons présenté ici deux raisons qui, à l'échelle de l'électrode de graphite lithié, peuvent expliquer une baisse de la performance de la batterie à cause du graphite. Cependant dans cette étude nous n'allons pas étudier les dommages structuraux du carbone. Nous allons nous focaliser sur les phénomènes réversibles.

Le phénomène que nous allons analyser est dû à l'intercalant. Le graphite pur ne contient aucun défaut, aucun intercalant. On peut le remplir avec ces intercalants jusqu'à une concentration limite, qui dépend de la taille de l'intercalant. Cependant entre le GIC "plein" et le graphite pur, il existe une large gamme de concentration en intercalants. Le matériau est nommé XC_m , où X est l'intercalant et m le nombre d'atomes de carbone pour un intercalant. Le graphite lithié peut varier de C, ou LiC_∞ , à LiC_6 . Le graphite potassium a une concentration maximale de KC_8 , d'autres des formules bien plus complexes ($Ba(NH_3)_{2.5}C_{10.9}$ par exemple[12]).

Le phénomène de stades, ou *staging*, existe dans les stœchiométries intermédiaires. Quand la concentration en intercalant est inférieure à la concentration maximale, l'intercalant ne se répartit pas forcément suivant une distribution statistique aléatoire. L'intercalant peut se regrouper au sein de certaines galeries, en laissant les autres vides[27].

Cependant la répartition de l'intercalant entre les galerie se fait de façon précise. La figure 7.2 présente la répartition de l'intercalant au sein du graphite en fonction de sa concentration. L'intercalant va occuper une galerie sur quatre, puis une sur trois, puis une sur deux et enfin toutes les galeries. Si la concentration en intercalant est trop faible pour remplir une galerie, il y aura un stade dilué où l'intercalant est réparti suivant une distribution aléatoire uniforme et homogène au sein du graphite.

Afin de pouvoir identifier de quelle façon l'intercalant se répartit entre les

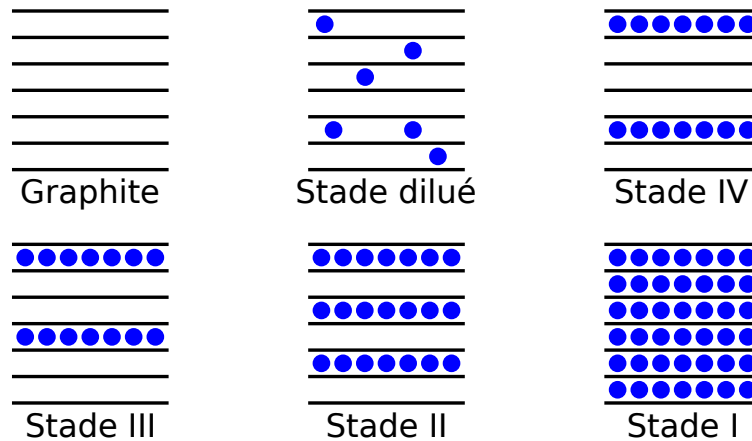


FIGURE 7.2 – Les différents stades d'un GIC durant son intercalation. L'intercalant est représenté en bleu, les plans de graphite en noir.

galeries, la formule chimique du composé est associée à un stade X . Le numéro X accolé au stade correspond au ratio du nombre de galeries occupées (une sur deux pour un stade deux) et au nombre de plans de graphites entre deux galeries d'intercalants.

C'est ce phénomène que nous allons étudier : les stades. Ces stades ont été étudiés pour d'autres composés comme le HSO_4^- -graphite. Il a alors été montré que le passage d'un stade II à un stade I se fait par un changement de phase dont la nucléation s'opère au bord de l'électrode[26].

Cette étude porte sur la déintercalation d'acide sulfurique au sein du graphite. Le système débute d'un stade I et tend vers un stade II. Une région de stade II apparaît au bord de l'électrode lors de la déintercalation. Cette région de stade II va ensuite s'étendre vers le centre de l'électrode.

Entre ces deux stades se situe une zone contenant plusieurs domaines visibles. Différents stades cohabitent le temps que l'intercalant diffuse afin d'obtenir un état stable.

Nous allons étudier ce changement de stade pour le graphite lithié. Bien que les différents stades aient déjà été étudiés et démontrés par l'expérience[21], on ne connaît pas la cinétique de l'intercalation au niveau atomique. Pour pouvoir étudier la cinétique au niveau atomique, il est nécessaire de décrire la structure à la même échelle.

En partant d'une description atomique, nous allons montrer que le lithium crée des domaines au sein du graphite et que le changement de stade s'opère du bord de l'électrode vers le centre.

7.1.3 L'empilement

Ce travail est centré sur la cinétique des défauts. L'empilement, ou *staging*, pose plusieurs problèmes de cinétiques que nous allons identifier dans cette partie. Le premier est qu'un stade est constitué de galeries pleines, ou vides. Cette vision est statique et ne permet pas de rendre compte du phénomène d'intercalation. Des intercalants sont en effet insérés de façon uniforme dans toutes les galeries. De fait que certaines galeries restent vides ne s'explique pas trivialement.

De plus, puisque certaines couches sont pleines et d'autres vides, pour passer d'un stade III à un stade II (lors d'une intercalation donc), il est nécessaire de vider complètement une couche puis d'en remplir une ou des autre(s). Ce mouvement de masse nécessite un retour à un état précédent et est donc contraire à la cinétique.

La figure 7.3 a montre qu'il est nécessaire de passer par un stade 6 pour pouvoir faire la transition stade 3 à 2. De façon plus générale, pour passer d'un stade à un autre il est nécessaire de retourner au stade correspondant au plus petit commun multiple. C'est cinétique très défavorable, et nécessite d'atteindre des stades qui expérimentalement n'existent pas. D'autres mécanismes doivent donc être à l'œuvre.

Enfin, chaque galerie est présentée comme uniformément et totalement remplie. Or les intercalants entrent dans le graphite par le bord du matériau. Avec un même coté d'entrée pour tous, la concentration en lithium devrait être plus importante au bord de l'électrode. La distribution ne sera donc pas uniforme au sein d'une galerie. La figure 7.3 b) montre que l'entrée de l'électrode va être

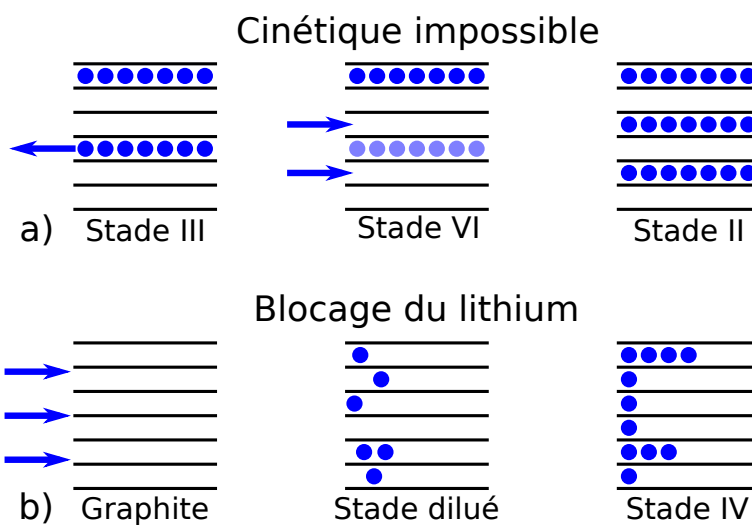


FIGURE 7.3 – Les différents problèmes d’un GIC durant son intercalation. L’intercalant est représenté en bleu, les plans de graphite en noir. Les flèches bleues indiquent la direction de rentrée du lithium.

bloquée par des atomes de lithium, qui ne pourront alors plus pénétrer au cœur de l’électrode.

Ces différents problèmes ne trouvent pas d’explication avec le schéma classique proposé : celui de galeries vides ou pleines. Ce modèle ne correspond pas à la cinétique au sein du matériau car le modèle standard est un modèle thermodynamique. Il représente des états stables et permanents. Il ne peut donc pas réussir à expliquer un comportement cinétique.

Présenter la structure des GIC a permis de mettre en avant les questions auxquelles les théories actuelles ne répondent pas. Nous allons maintenant présenter les diverses théories existantes à partir desquelles nous construirons nos modèles, avec pour objectif la construction d’un modèle cinétique qui mettra en évidence l’importance de considérer ces matériaux d’un point de vue cinétique et non thermodynamique.

7.2 Les modèles théoriques

Différents modèles ont été construits pour expliquer le comportement des intercalants : macroscopique[21], atomique[22] ou mésoscopique[47]. Les modèles macroscopiques sont construits sur une étude du comportement électrique du graphite lithié. Ceux-ci sont basés sur les observations du processus d’intercalation et principalement empiriques (mesure d’impédance[57]). Il y a cependant aussi des modèles microscopiques[22]. Ceux-ci sont basés sur le comportement des atomes et des théories quantiques[8].

Notre étude va être basée sur le comportement des atomes dans le but d’ex-

trapoler un modèle de diffusion macroscopique. Nous allons d'abord présenter les modèles macroscopiques, puis ceux atomiques.

7.2.1 Les modèles macroscopiques

Le graphite lithié est principalement étudié dans l'objectif d'améliorer les batteries. C'est donc sur les batteries Li-ion que les modèles macroscopiques ont été construits. Ils servent à expliquer le comportement électrique des électrodes en se basant sur la physique de l'intercalation.

Ces modèles prennent en compte trois effets principaux :

- le graphite est réduit en un ensemble de micro-particules ;
- le lithium diffuse vers le centre de ces particules ;
- les particules sont entourées d'une couche isolante.

Ils sont principalement basés sur l'électronique. Le but est de pouvoir simuler le comportement de l'électrode en se basant sur des composants simples (résistance, capacité, bobine)[46, 10]. Cette gamme de modèle ne traite pas du comportement de l'intercalant au sein du graphite, c'est pourquoi nous ne les utiliserons pas.

Il existe également d'autres modèles continus, basés cette fois sur la cinétique électrochimique. Le modèle de Butler-Volmer permet de décrire le courant de charge d'une électrode en fonction du potentiel appliqué[67].

Il existe également des modèles où chaque stade est assimilé à une phase. La diffusion de l'intercalant au sein du graphite fait croître une des deux phases. La simulation de la propagation du front de phase permet de simuler d'un point de vue macroscopique le processus d'intercalation.

Ce comportement est étudié pour divers intercalants tels que le lithium[31] ou l'acide sulfurique[26]. Ces modèles considèrent seulement que les stades se propagent grâce à la diffusion de l'intercalant. Cependant, la diffusion n'est pas étudiée ni prise en compte à l'échelle microscopique.

Ces modèles permettent donc de prendre en compte l'existence de différents stades et leurs propagation. Cependant ils sont empiriques et basés sur une calibration expérimentale. Le processus menant à la propagation des stades n'est pas étudié. Notre but étant de partir de simulations atomistiques, ces modèles ne sont pas pertinents pour démarrer notre étude. Ils sont cependant un objectif vers lequel tendre afin de vérifier la cohérence de nos simulation avec l'expérience.

7.2.2 Le modèle de Daumas-Hérolld

Le modèle standard, celui des galeries vides ou pleines, mène à des questions qui, d'un point de vue cinétique, ne trouvent pas de réponse. Ce problème a été soulevé précédemment et un autre modèle a été proposé. Les limites du modèle standard s'expliquent par la dichotomie des galeries : pleines de l'intercalant ou vide.

Une solution évidente est donc de présenter les galeries comme n'étant que partialement remplies. Cependant on sait que l'intercalant se regroupe en phase compactes au sein des galeries. Une solution est alors de considérer qu'une galerie peut avoir une concentration en intercalant hétérogène.

Le modèle de Daumas-Hérolld[22] présente donc un système en domaines. Les galeries contiennent alors toutes des intercalants. Ceux-ci sont regroupés

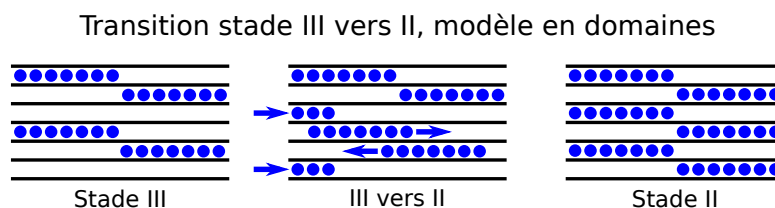


FIGURE 7.4 – Le modèle de Daumas-Hérold, ou modèle en domaines, suggère l’existence d’îles d’intercalants au milieu des galeries. Les îles se déplacent lors de l’intercalation pour passer d’un stade à l’autre.

de façon compacte au sein d’îles, qui définissent des domaines. Un domaine est un empilement d’îles qui vont créer une région où les galeries seront, de façon comparable au modèle standard, vides ou pleines.

Des simulations[47] ont été réalisées pour exploiter ce modèle. Elles mettent en avance sa capacité à résoudre certains problèmes évoqués précédemment. Dans ces simulations, les galeries sont hétérogènes, avec certaines parties vides et d’autres pleines en intercalants. Chaque galerie contient donc un certain nombre de lithium. Les galeries n’ayant plus à rester vides, le fait que l’insertion de l’intercalant se fait de façon homogène n’est plus un problème.

De même il n’est plus nécessaire de vider certaines galeries pour en remplir d’autres. Chaque galerie contient des domaines qui se déplacent. Leur déplacement permet de vider ou remplir un domaine de l’espace. La figure 7.4 présente un exemple de transition de stade III au stade II. Il y a deux domaines, que certaines îles quittent ou rejoignent lors de la transition de stade. Le schéma est en deux dimensions et cet exemple ne remplit que certaines galeries. Cependant des domaines existent aussi hors du plan, les lithiums rentrent donc de façon homogène. L’ensemble du processus ne va plus contre la cinétique et est donc plus cohérent.

Cette simulation[47] a pourtant ses limites. En effet elle n’est tout d’abord pas atomistique. Elle part du principe que les atomes vont se regrouper en petits groupes ($10 - 20 \text{ \AA}$) qui vont coalescer pour former de plus grandes îles. On aperçoit clairement les domaines et leur évolution sur la figure 7.5. Cette figure montre l’évolution du modèle en île d’un stade III à un stade II. C’est donc une preuve du modèle de Daumas-Hérold. La simulation suppose l’existence de petits domaines pour montrer qu’il en existe des plus grands. Elle n’apporte pas la preuve que les atomes se regroupent et se déplacent de façon unie, en conservant la taille des îles.

Ensuite, la simulation ne répond pas à la circulation des atomes au sein des îles. Le modèle choisi est basé sur des îles de taille fixe ($10 \sim 20 \text{ \AA}$). Les îles se déplacent sur un réseau, mais il n’y a aucun mouvement au sein des îles. Les îles ne peuvent pas se chevaucher, les atomes de lithium ne peuvent pas les traverser. Une île bloquant les autres, la question quant au remplissage du cœur de l’électrode reste donc entière.

Une dernière limite est le modèle en lui-même. Beaucoup de paramètres sont utilisés pour construire l’hamiltonien du modèle. Aucune information quant au

domaine de validité de ces paramètres n'est donnée. Il n'est pas sûr que d'autres valeurs mènent à des résultats semblables, ni que ces valeurs correspondent à un système réel. De plus, le modèle repose sur la taille fixe des îles, dont la taille correspond à la longueur de relaxation des contraintes au sein du graphite. Il a cependant été montré que l'énergie élastique liée à la déformation des plans de graphène joue un rôle mineur dans la stabilisation du composé[50]. La brique de base du modèle, des îles de taille fixe, ne repose donc pas sur un phénomène physique.

Cependant ce modèle simple permet de voir quels sont les paramètres requis afin de produire un modèle capable de supporter le modèle en domaine, les stades et la transition entre les stades. Les éléments requis pour cela sont :

- la répulsion électrostatique des îles d'une galerie à l'autre[86] ;
- une énergie élastique associée au bord des îles d'intercalants ;
- une réduction de cette énergie quand deux îles sont l'une à coté de l'autre dans des galeries superposées ;
- un potentiel chimique pour l'introduction des îles.

Notre objectif va donc être de créer un modèle physique atomistique, qui permet de valider dans un premier temps le modèle de Daumas-Hérolld. Nous allons pour cela partir de simulations *ab initio* afin de pouvoir comprendre les interactions entre atomes. Grâce aux études précédentes nous pouvons déduire quelles sont les informations importantes à obtenir grâce aux simulations *ab initio*.

7.3 DFT

Nous allons dans cette partie nous intéresser aux études *ab initio* déjà réalisées, et que nous avons réalisées, pour construire notre modèle de KMC. L'objectif est donc de pouvoir retirer des études précédemment faites les différentes énergies évoquées ainsi que la structure du graphite lithié. Nous allons voir quels sont les intérêts des précédentes simulations, leurs limites et l'apport de

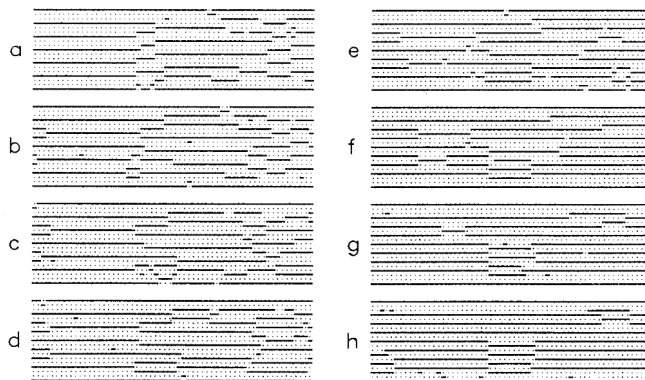


FIGURE 7.5 – Transition d'un stade III à un stade II d'un modèle d'îles. Les îles sont stabilisé par la présence d'autres îles en contact. L'entrée des îles se fait par le coté gauche. Figure extraite de Kirczenow, Phys. Rev. Lett. **55** 25 (1985)[47].

simulations différentes.

7.3.1 Le modèle standard

Plusieurs analyses ont déjà été faites grâce à des simulations DFT[82, 34]. Ces simulations sont toutes basées sur le modèle standard, et permettent d'obtenir des informations structurales sur le carbone et le lithium. Le modèle Daumas-Hérolde propose qu'il y ait des domaines, mais l'intérieur de ces domaines se comporterait comme un modèle standard. Analyser ces premières simulations permettrait donc d'obtenir le modèle du comportement du lithium au sein des îles.

Stade	Énergie de formation (eV)[82]
Graphite	0
II	-18,2
I	0

TABLE 7.1 – Énergies de formation du graphite lithié de différents stades.

Ces simulations permettent d'obtenir les énergies de formation pour certains stades. Ainsi, les énergies du stade II et du stade I sont connues. Certains états entre les stades ont également été calculés. Les énergies connues sont résumés dans le tableau 7.1. En plus de ces énergies, on trouve l'organisation structurale du lithium au sein du graphite.

Le lithium s'organise donc en plans dans les galeries. Les lithiums se placent aux centres des hexagones de carbones. On obtient alors pour le lithium un sous-réseau hexagonal. Le paramètre de maille du réseau est de $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$, où a est le paramètre de maille du réseau hexagonal du carbone. Les lithiums ne se rapprochent pas plus à cause de la répulsion électrostatique. Le lithium échange son électron avec l'hexagone de carbone qui l'entoure. Ainsi un réseau $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ permet à tous les hexagones d'échanger un électron.

Bien qu'il y ait entre les lithiums une répulsion électrostatique, la configuration la plus stable est quand ils sont seconds voisins (figure 7.6[34]). Cette figure présente l'énergie de liaison entre deux atomes de lithium dans du graphite, en fonction de leur position relative. La configuration la plus stable est celle où les lithiums sont seconds voisins. Cette stabilisation permet d'envisager une nucléation des îles de lithium. Les lithiums au cours de leur migration à partir d'un état dilué vont s'agréger spontanément grâce à la stabilisation énergétique. Ainsi des îles vont pouvoir se former. Le réseau $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ du lithium dans le graphite a été observé expérimentalement (par diffraction de rayons X et de neutrons[55]), ce qui soutient la création d'un modèle de lithiums avec un réseau $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$.

Les simulations montrent aussi un éloignement des plans de carbones lors de l'intercalation[82]. Cet éloignement a été démontré expérimentalement[78]. Bien que les valeurs ne soient pas quantitatives, le phénomène est apparemment reproduit. Il est cependant à noter que dans le cas du graphite, les valeurs ont été fixées manuellement pour reproduire parfaitement l'expérience.

Cette valeur a dû être fixée suite à une limite intrinsèque à la DFT. En choisissant de représenter les électrons par simplement leur densité, il y a une

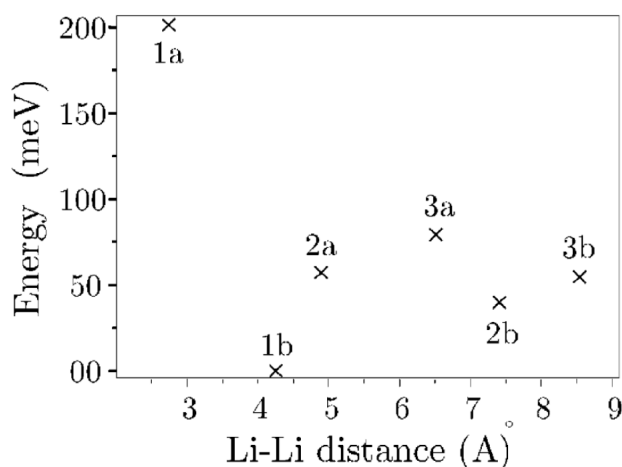


FIGURE 7.6 – Énergie de liaison entre deux atomes de lithium en fonction de leur position relative. Figure extraite de Filhol *et al.* J. Phys. Chem. C, **112**, 3982-3988 (2008)[34].

perte d'information dans le modèle. Il n'y a ainsi plus de potentiel d'échange corrélation. Une fonctionnelle est ajoutée afin de compenser cette erreur. Or la fonctionnelle utilisée ici (*Global Gradient Approximation, GGA*) ne produit aucune liaison selon l'axe \vec{c} . Les seules valeurs pertinentes sont donc celles traitant du stade II et I, qui reproduisent l'éloignement des plans de carbones en fonction de la concentration de lithium.

Ces simulations mettent en avant plusieurs phénomènes dont notre modèle devra discuter :

- le sous-réseau du lithium ;
- la nucléation des îles de lithium ;
- le transfert de charge entre le lithium et le carbone ;
- l'écartement des plans de carbone avec l'ajout de lithium.

Ces paramètres sont pertinents dans le cadre d'un modèle standard. Ils sont cependant limités pour un modèle en domaines. En effet bien qu'ils fournissent de l'information sur le comportement du lithium et du graphite à l'intérieur des îles, aucune information n'est apportée quant aux bords des îles et à leurs interactions.

De plus, ces simulations ne concernent que des stades I et II. Il n'y a pas d'information sur le stade III, le stade IV ainsi que sur les défauts au sein des îles. Or pour un KMC il est nécessaire d'avoir des informations sur l'ensemble des mouvements possibles. La diffusion d'une lacune de lithium au sein d'un île peut être un élément important de la diffusion de lithium. C'est pourquoi nous avons réalisé des simulations supplémentaires afin de pouvoir construire un modèle complet.

7.3.2 Le modèle Daumas-Héroid

Pour pouvoir établir un modèle KMC capable de supporter la cinétique, nous avons besoin de plusieurs informations. Il faut être capable de pouvoir décrire l'énergie associée à chaque configuration. Les études précédentes ne permettent pas d'obtenir les informations quant à l'énergie associée à une lacune de lithium dans une galerie, ou à une frontière entre deux îles/domaines.

Il faut donc réaliser des simulations à propos de défauts dans le réseau des intercalants. Ces simulations ont un coût important, puisqu'elles concernent le réseau de lithium. Il faut donc pour chaque lithium 6, 12 ou 18 carbones pour des stades I, II ou III respectivement. Il faut de plus un grand nombre de lithium pour éviter que les répliques des défauts dues à la périodicité n'interagissent entre elles.

Plusieurs simulations ont été réalisées avec le logiciel BigDFT par Sridevi Krishnan[50]. La DFT nécessite une fonctionnelle afin de pouvoir expliciter le potentiel d'échange corrélation. Plusieurs fonctionnelles sont utilisables en fonction des caractéristiques du système.

Pour ces simulations plusieurs fonctionnelles ont été utilisées, en fonction des interactions C-C ou Li-C. Les interactions Li-C sont reproduite en utilisant la fonctionnelle Perdew-Burke-Ernzerhof[81] (PBE). Cette fonctionnelle reproduit correctement les forces entre lithium et carbone grâce à nature ionique de cette liaison. Cependant la fonctionnelle PBE ne tient pas compte des interactions longue portée entre les atomes de carbone et ne permet donc pas d'obtenir les forces correctes entre les feuilles de graphène.

Les interactions C-C sont bien reproduites par la fonctionnelle *Dispersion Corrected Atom Centered Pseudopotential*[100] (DCACP). Cette fonctionnelle tient compte des interactions longues distance entre les atomes de carbone, et permet ainsi de reproduire les forces entre les plans de graphène. Ceci nous a permis de ne pas imposer la distance entre les plans de carbones, mais de la calculer.

Les deux fonctionnelles DCACP et PBE on donc été utilisées en fonction des liaisons que forment les atomes de carbone.

Les simulations décrivent différents défauts :

- graphite pur ;
- stade III standard et en domaine ;
- stade II standard et en domaine ;
- stade I.

L'ensemble de ces simulations a pour objectif de déterminer les différentes structures possibles et la stabilité du modèle en domaine. Le modèle standard est constitué de graphite avec un nombre de galeries remplies ou vides en fonction du stade. Les modèles en domaines sont plus complexes. Il y a en effet plusieurs façon de pouvoir définir un domaine, dû au réseau hexagonal du graphite.

Les différentes frontières possibles sont définies figure 7.7. Le graphite possède deux directions périodiques : celle dite zigzag et celle dite chaise, ou *arm-chair*. En fonction de quelle direction la frontière se situe, le nombre de voisin du lithium varie de 3 à 5. Il est donc possible que l'énergie de formation change également. Les énergies de formation ont été obtenues en utilisant la formule suivante :

$$E_l = (E(Li_x C_6) - x\mu_{Li}^{\text{métal}} - 6\mu_{\text{graphite}})/6$$

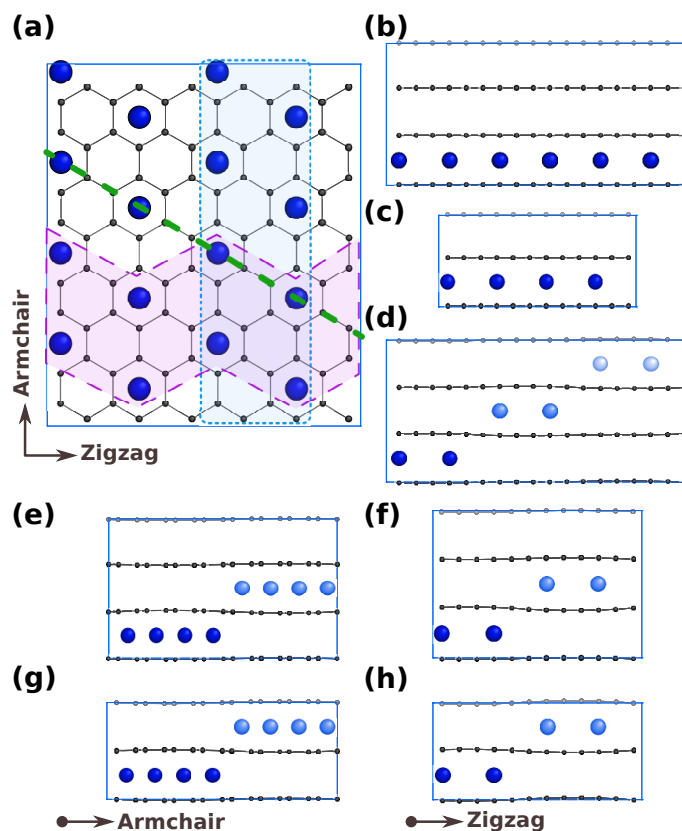


FIGURE 7.7 – Différentes structures, relaxées, de LiC_x . Les sphères bleues représentent les atomes de lithium et les noires les atomes de carbone. a) Vue du dessus du réseau $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ du graphite lithié. La zone rose représente une île avec une bordure en zigzag, la zone bleue une île avec une frontière droite, orientée sur la direction chaise (*armchair*). b) Stade III, modèle standard. c) Stade II, modèle standard. d) Stade III, en domaine de largeur 2 Li avec frontières droites. e) Stade III, en domaine de largeur 2 Li avec frontières en zigzag. f) Stade III, en domaine de largeur 2 Li avec frontières droites. Seulement deux galeries sur 3 sont occupées. g) Stade II, en domaine de largeur 2 Li avec frontières en zigzag. h) Stade II, en domaine de largeur 2 Li avec frontières droites.

Les différentes énergies obtenues sont présentées dans le tableau 7.2. Les différents cas calculés sont des stades III, d'une largeur de deux lithiums, avec un modèle standard et deux systèmes en domaines : avec trois galeries occupées ou deux sur trois. Il y a également des stades II, standards de largeur 2, 3 ou 4 lithiums, et des systèmes en domaines de largeur 2, 3 ou 4 lithiums. Plusieurs résultats ressortent de ce tableau. Nous allons d'abord analyser le stade II, puis le stade III.

Au sein des différentes configurations simulées pour le stade II, les énergies sont proches. Il est à noter qu'il y a des variations énergétiques pour le stade II standard en fonction de la taille de la boîte. Le système ne contenant aucun

Stade	Largeur de l'île	Énergie de formation (meV)		
		Standard	Chaise	Zigzag
III	2	-9,5	-18,1	
	2-2/3	-9,5	-16,3	-17,0
II	2	-22,9	-20,7	-21,3
	3	-23,1	-21,0	
	4	-23,6	-22,9	

TABLE 7.2 – Énergies de formation du graphite lithié de différents stades, pour le modèle standard et le modèle en domaine[50]. La simulation de largeur 2-2/3 est la simulation de la figure 7.7 avec des îles de largeur 2, qui occupe 2 galeries sur 3. La largeur de l'île, dans le cas standard, est la largeur de la boîte de simulation.

défaut, les résultats devraient être égaux. Cet écart provient d'une différence dans les maillages servant à décrire les zones de Brillouin. Inférieures au meV , ces différences sont dans la marge d'erreur de nos simulations.

Le modèle standard est plus stable mais de peu (quelques meV). Le coût d'une frontière est donc faible. Cette différence minimale se retrouve dans l'évolution de la différence énergétique avec la hausse de la largeur des îles. Plus l'île devient large, plus le modèle se rapproche d'un modèle standard. Cette différence est cependant négligeable comparée à l'énergie thermique à 300K ($0,7meV$ contre $26meV$). Les deux systèmes seront donc aussi stables l'un que l'autre à l'ambiante.

Pour le stade III la différence entre les différentes configurations est plus marquée. Ainsi le modèle en domaine est nettement plus stable, avec une différence d'énergie de l'ordre de $9meV$. Cette différence est marquée quelle que soit l'occupation des galeries (2/3 ou 3/3 galeries occupées). Alors que le modèle standard réduit la déformation du carbone, il n'est donc pas le plus stable. La déformation des feuilles de graphène apparaît au vu de ces calculs comme étant moins coûteuse que le gain apporté par une dispersion des lithiums sur plusieurs galeries.

Dans le stade III comme dans le stade II nous avons également comparé des îles avec une frontière droite, sur la direction chaise, et des îles avec une frontière en zigzag. Les différences énergétiques entre ces deux frontières sont négligeables, malgré les variations structurelles des frontières. Dans un cas un lithium à la frontière a toujours 4 voisins (frontière droite), dans l'autre il en a alternativement 3 et 5 (frontière en zig-zag). Si l'on modélise un lithium avec une énergie de liaison ΔE pour chaque autre lithium qui l'entoure, cette faible différence s'explique. La frontière droite impose $2\Delta E$ par lithium, celle en zigzag $3\Delta E + 1\Delta E$ pour deux lithiums soit la même énergie par lithium.

Avec ces simulations nous avons obtenu les énergies associées au graphite, au lithium aux frontières, mais aussi celles associées au cœur des îles, pour les différents stades qui correspondent à un modèle standard. L'énergie du système peut alors s'écrire :

$$E_{\text{totale}} = n_i E_{\text{cœur}}^i + m E_{\text{frontière}} + l E_{\text{graphite}}$$

Avec n_i le nombre de lithium de stade i au cœur des îles, m le nombre de lithiums aux frontières des îles et l le nombre de carbone.

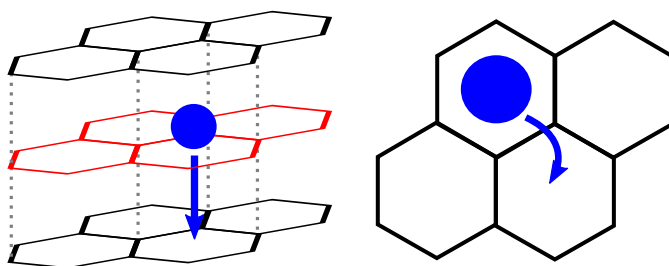


FIGURE 7.8 – *Gauche* : Mouvement d'un lithium au travers de la feuille de graphène, par un hexagone. *Droite* : Mouvement d'un lithium au sein d'une galerie, entre deux hexagones voisins.

Nous pouvons représenter un atome de lithium au cœur d'une île et au bord d'une île. Il nous reste cependant à simuler l'énergie des défauts tels que le lithium interstitiel ou la lacune au sein du sous-réseau du lithium. Nous n'avons pas calculé l'énergie d'un lithium hors stœchiométrie (Li_xC_6 , $x > 1$) car nous souhaitons réaliser des transitions inférieures au stade I. Ainsi, nous avons réalisé également les simulations suivantes :

- un atome de lithium seul pour 432 carbones ;
- deux atomes de lithium pour 432 carbones ;
- une lacune de lithium dans un stade 1, soit 71 atomes de lithiums pour 432 atomes de carbone.

Maintenant que nous avons obtenu les différentes configurations possibles, les dernières informations requises concernent la diffusion du lithium. Une fois cette partie obtenue il sera alors possible de construire un modèle capable de réaliser les simulations voulues.

7.3.3 La migration du lithium

Cette partie va être consacrée à l'étude de la migration du lithium par des simulations DFT. Les énergies de migration obtenues vont ensuite être utilisées pour construire les mouvements du KMC. Commençons par la migration d'un lithium au sein du graphite. Comme montré précédemment, le lithium se situe au sein d'un hexagone de carbone. Il peut donc migrer de plusieurs façon différentes.

Les deux migrations possibles sont présentées figure 7.8. Cette figure présente deux mouvements du lithium au sein du graphite : un inter-galerie, l'autre intra-galerie. La première migration est de passer au travers de l'hexagone de carbone. Le lithium est alors en train de traverser un plan de graphite. Cette migration permettra de changer les concentrations en lithium d'une galerie sans que le lithium ait à ressortir de l'électrode. Cependant, ce mouvement est très improbable du fait de sa très haute énergie de migration, de l'ordre de $10eV$ [71].

Cette migration reste cependant possible si l'on considère les défauts dans le graphite. En effet elle peut descendre en fonction des atomes de carbone manquants. Ainsi, l'énergie de migration du lithium au sein d'un plan de carbone peut atteindre seulement $0,5eV$ dans le cas d'un cycle de neuf carbones[71]. Cependant, comme dit précédemment, nous n'allons pas nous intéresser aux défauts dans le graphite. C'est pour cela que ce mouvement ne sera pas pris en

compte par la suite.

Il reste alors un autre mouvement possible : la migration d'un atome de lithium d'un hexagone à un autre, tout en restant dans la même galerie. Cette énergie a été calculée par le passé, pour un lithium seul dans une galerie[82]. Les énergies ont été calculées pour un stade II et un stade IV. L'énergie de migration est alors de $0,2eV$. C'est donc une migration rapide, qui se produit à température ambiante. L'énergie de migration ne dépend que peu du stade du lithium.

Il y a cependant d'autres conditions de migration du lithium. En effet, le lithium peut migrer en présence d'autres lithiums au sein de sa galerie. Il peut alors migrer dans les conditions stœchiométriques, mais aussi hors-stœchiométrie. Nous allons expliciter les différents cas ainsi que l'énergie associée.

Pour une migration d'une lacune au sein d'une galerie pleine, l'énergie calculée est de $0,40eV$ [82]. Un lithium doit alors effectuer deux migrations pour pouvoir changer de site, puisque le réseau est de maille $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. La migration de la lacune, bien que de coût nettement plus important que celle du lithium dans une galerie vide, est possible à température ambiante.

Une autre migration possible consiste à ce qu'il y ait un lithium supplémentaire au sein du réseau. Il y a alors un lithium interstitiel. De nombreux mouvements de diffusion sont alors possibles[98]. L'énergie de ces mouvements est alors de l'ordre de $0,50eV$. Certains mouvements nécessitent un ou deux mouvements atomiques pour obtenir une migration effective. Cette énergie n'est pas élevée et permet la diffusion de lithium interstitiel au sein des îles à température ambiante. Cependant, il faut pour cela se retrouver hors stœchiométrie, avec plus de lithiums que de sites disponibles.

L'ensemble des mouvements possibles a été calculé, et nous possédons donc maintenant les données suivantes :

- les configurations et énergies au sein des îles de lithium ;
- les configurations et énergies au bord des îles de lithium ;
- l'énergie associée à un ou deux lithium(s) seul(s) ;
- l'énergie de défauts dans les îles ;
- les énergies de migration du lithium.

Grâce à l'ensemble de ces données nous allons pouvoir créer un modèle qui permettra de simuler la migration du lithium au sein du graphite.

Chapitre 8

Simulation de charge partielle

Nous avons présenté précédemment divers calculs DFT réalisés sur le graphite lithié. Nous avons pu déterminer la structure du lithium, son organisation au sein du graphite ainsi que l'impact de sa présence sur le graphite. L'ensemble de ces simulations ne concerne qu'un ensemble de configurations sans lien entre elles. Le graphite lithié connaît des cycles de lithiation/délithiation, pendant lesquels se forment les différentes phases simulées.

L'objectif de cette partie est d'étudier l'effet de la cinétique sur le graphite lithié. Nous allons voir si la cinétique est compatible avec l'existence des différentes phases existantes décrites par les études précédentes. Afin de pouvoir analyser le comportement du lithium, il faut donc recréer un modèle utilisable en simulation.

Nous allons dans une première étape construire un modèle énergétique. Ce modèle doit nous permettre de simuler des transitions entre les différents stades. Une fois que le modèle aura été déterminé, nous pourrons réaliser des changements de stades. Nous pourrons alors trancher sur la pertinence des modèles Daumas-Hérold ou standard, en fonction de la cinétique de la charge du matériau.

8.1 Modèle énergétique

Le modèle énergétique est conçu à partir des résultats obtenus par DFT[50]. Il faut dans un premier temps définir ce que le modèle doit représenter, quelle physique nous souhaitons inclure à l'intérieur. Une fois la physique définie, il faudra définir l'objet qui sera manipulé par le KMC, sa structure d'appartenance ainsi que les interactions qui auront lieu.

8.1.1 Configurations et énergies

L'objectif de la simulation est de reproduire un changement de stade durant l'intercalation du lithium. Les différents stades identifiés dans la littérature, et pour lesquels nous avons réalisé des simulations sont les stades I, II et III. Il faut donc que notre modèle soit capable de reproduire ces trois stades ainsi que les défauts associés.

Le modèle que nous allons construire est basé sur les observations précédemment faites :

- les lithiums au sein du graphite se regroupent au sein des galeries ;
- les lithiums au sein du graphite s'éloignent d'une galerie à l'autre.

Le modèle énergétique va donc considérer trois phénomènes, le coût de l'ajout d'un lithium dans le graphite, la stabilisation énergétique intra-galerie et la répulsion inter-galerie. Afin de pouvoir expliciter le coût de l'ajout du lithium, nous allons utiliser pour calculer les énergies une autre référentiel. Ainsi nous ne parlerons plus d'énergie de formation, mais d'énergie de liaison. L'état d'énergie 0 eV est le graphite pur. L'hamiltonien de notre système s'écrit donc :

$$E_{\text{totale}} = n_{\text{total}} E_{\text{lithium}} + \sum_i n_i E_{\text{stade } i} + \sum_j n_j E_{j \text{ voisins}} + \sum_k n_k E_{\text{Frontière stade } k}$$

Les simulations DFT permettent d'obtenir une certaine énergie associée à un ensemble d'atomes dans une certaine configuration. Il faut ensuite en retirer les informations pertinentes. Dans notre cas, il nous faut l'énergie associée à :

- un stade I, II ou III parfait ;
- un lithium seul dans le graphite ;
- les frontières des îles ;
- les défauts au sein des îles.

Tout cela s'obtient en réalisant des combinaisons linéaires des différentes simulations. Pour obtenir l'énergie d'un lithium dans le graphite, il faut soustraire à l'énergie totale du système Graphite + 1 Lithium celle du graphite. On obtient alors l'énergie associée à ce lithium seulement. On peut donc écrire :

$$E_{\text{seul}}^{\text{Li}} = E_{432 \text{ C} + 1 \text{ Li}} - E_{432 \text{ C}}$$

Pour obtenir l'énergie associée aux différents stades, il a fallu appliquer la formule suivante :

$$E_{\text{stade } X}^{\text{Li}} = (E_{432 \text{ C} + 72/X \text{ Li}} - E_{432 \text{ C}})/(72/X)$$

Ces calculs ont permis d'obtenir les énergies des différentes configurations standard du lithium dans le graphite, présentées dans le tableau 8.1. Les écarts énergétiques observés ici entre les données des stades III et II sont égaux à ceux présentés dans le tableau 7.2. La seule différence est qu'ils sont ici présentés par atome de lithium et non plus de carbone, et que la référence prise est l'absence de lithium au sein du graphite.

Stade	Énergie par lithium (eV)
Dilué	0,72
2 Li	0,70
III	0,63
II	0,71
I	0,85

TABLE 8.1 – Énergies des différentes configurations du lithium au sein du graphite, pour un modèle standard.

Ces énergies mettent en avant deux phénomènes. Le premier est qu'il y a bien un phénomène de nucléation même si l'énergie associée est faible. Le second

est que l'énergie va croissante avec la lithiation. Ce phénomène était attendu, puisque lors de la décharge de la batterie le lithium quitte le graphite. Charger une batterie revient à forcer le lithium à rentrer dans le graphite, il est donc normal que cela requiert de plus en plus d'énergie.

Ces énergies sont associées au modèle standard et ne reproduisent que les stades parfaits. Ce modèle peut se décomposer en deux termes, déjà évoqués précédemment : une énergie liée au remplissage des galeries et une liée à la proximité des galeries remplies de lithium.

La stade III est ainsi favorable énergétiquement par rapport à un stade dilué de concentration LiC_{18} . L'énergie passe de 0,72eV par lithium à 0,63eV. Pour un stade II, l'énergie associée est équivalente. Cependant, puisque nous avons favorisé la coalescence des lithiums, des îles vont se former pour devenir des stades II. Enfin, pour un stade I l'énergie est défavorable aux galeries pleines mais la concentration en lithium est telle que tous les sites possibles sont remplis.

Notre modèle supporte l'existence d'un stade III et non d'un stade II dilué. Nous rejoignons en cela des expériences précédentes[39, 34, 31]. Les stades supérieurs à III ne sont pas simulés car ils n'ont que peu d'importance pour le processus d'intercalation, et sont très difficiles à observer expérimentalement[31].

Le modèle possède donc une physique simple. Les lithiums tendent à se regrouper pour diminuer le rapport circonférence/surface des îles. C'est une attraction entre les lithiums à l'intérieur d'une galerie. Dans un second temps, il y a une répulsion entre les galeries de lithium. C'est pour cela que l'on observe des stades et non pas un transfert direct entre un graphite vide et un stade I.

Défaut	Énergie par lithium (eV)
Lacune dans une galerie	0,12
Frontière stade III	0,11
Frontière stade II	0,14

TABLE 8.2 – Énergies des différents défauts du lithium au sein du graphite.

Il faut également définir des énergies pour les défauts. Nous allons dans un premier temps défavoriser les frontières, la simulation devrait donc tendre vers un modèle standard. Ceci permettra de montrer que non seulement les simulations *ab initio* montrent que les domaines peuvent être plus stable, mais aussi que le modèle standard n'est pas compatible avec la cinétique. Les énergies associées aux défauts sont présentées dans le tableau 8.2. Notre objectif étant de simuler des transitions entre LiC_6 et graphite, nous n'avons pas simulé de d'interstitiels dans les galeries, présents à plus haute concentration de lithium que LiC_6 .

Maintenant que les différentes configurations et énergies sont définies, il faut définir une structure de données qui permettra de prendre en compte ces valeurs.

8.1.2 Réseau et voisinage

Maintenant que les énergies requises sont définies, il faut établir une structure de données qui supporte notre modèle physique. Puisque le graphite lithié est un cristal avec des intercalants, nous avons choisi pour modèle un réseau. Dans un premier temps nous avons choisi de répliquer le réseau physique et ses atomes.

La structure du lithium dans le graphite a déjà été définie précédemment. Il s'agit d'un réseau hexagonal de paramètre $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Le lithium se situe au centre des hexagones de carbone. Ce dernier voit sa charge électronique changer avec l'intercalation du lithium, ainsi que sa forme. Le graphite se déforme avec l'ajout de lithium. Les plans de carbone sont plus éloigné en présence de lithium, ce qui mène à des distorsions dans le graphite proche des frontières.

De plus l'empilement des plans de carbones varie, de AA en stade I, à AABB en stade 2 par exemple[82] et ABAB en graphite. Cette variation de l'empilement des couches de carbone est simulée aux états stables mais le phénomène dirigeant la transition entre les différents empilement n'est pas connu. Les calculs que nous avons réalisés montrent que la variation d'énergie entre un empilement AA et AB dans le graphite est de 0,002eV par atome de carbone. Cette énergie est relativement réduite, nous allons négliger ces variations et considérer que l'empilement est toujours AA.

Le carbone subit des modifications dans sa structure. Cependant nous sommes intéressés que par la cinétique de l'intercalation et les mouvements du lithium dans le graphite. C'est pourquoi afin de simplifier le modèle nous avons choisi de ne pas représenter le carbone dans nos modèles. Ainsi, si sa présence est prise en compte dans le calcul des énergies les atomes de carbone ne seront pas présent.

Le modèle est donc constitué de l'ensemble des sites possibles qu'un atome de lithium peut occuper. Ces sites forment un réseau hexagonal, de paramètre de maille $\sqrt{3} \times 2.461 \text{ \AA}$. La distance entre les plans de lithium est identique à celle entre les plans de graphite. Il y a deux interactions à distribuer : celle inter-galerie, répulsive qui mène aux différents stades, et celle intra-galerie qui mène à la coalescence des lithiums en îles.

Nous avons choisi de faire porter l'interaction intra-galerie par les lithiums et l'interaction inter-galerie par les lacunes. Pour ce faire il est nécessaire qu'un lithium d'un site 0 puisse percevoir l'existence d'un autre lithium. Le voisinage doit donc être étendu aux seconds voisins.

Le voisinage d'un site d'intercalation est présenté figure 8.1. Ainsi si un site de référence (rouge) n'a que 6 premiers voisins (violets), il est nécessaire d'aller chercher les seconds voisins (bleus et verts). Ceci porte le nombre de voisins à 18, plus le site en lui même soit 19 sites. Il est cependant possible de réduire ce nombre. Tous les seconds voisins ne sont pas équivalents. Le lithium est le plus stable quand il se situe sur les sites bleus. On peut donc envisager de ne pas prendre en compte les sites verts où les lithiums sont moins stables[82, 34].

Ce schéma ne présente que le voisinage au sein d'une galerie. Or il est nécessaire d'étendre le voisinage aux galeries voisines afin de pouvoir identifier les différents stades. Il faut pouvoir identifier jusqu'au stade III. Afin de pouvoir mesurer un stade III il n'est pas nécessaire d'étendre le voisinage à 3 voisins dans chaque direction. Il est possible de se contenter d'un voisinage aux premiers voisins en mesurant, à partir de la lacune d'une galerie vide, qu'une galerie voisine est vide et l'autre pleine. Réduire le nombre de voisins est important, car l'algorithme de KMC est de complexité cubique par rapport au nombre de voisins.

Néanmoins, il ne suffit pas d'un seul voisin dans les galeries voisines. Les couches de lithiums peuvent s'empiler selon 3 configurations différentes : $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$ et $\alpha\gamma$, comme présenté figure 7.1. En effet, le sous-réseau de lithiums étant

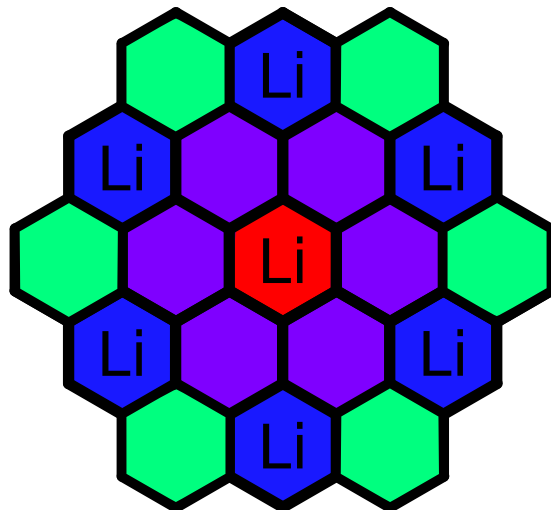


FIGURE 8.1 – Vue d’une galerie de lithium au sein du graphite. Différentes distances de voisinage sont représentées en fonction de la couleur.

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, le sous-réseau peut être centré sur trois différents sites. D’une galerie à l’autre, il faut donc contrôler la présence ou l’absence de lithium sur au moins trois sites.

Au final le voisinage requis est assez important : le site en lui même, 12 voisins intra-plan et 3 dans chaque galerie voisine. Une fois le voisinage achevé, nous pouvons réaliser des simulations Monte-Carlo Metropolis afin de déterminer le diagramme de phase de ce modèle. Il n’est pas pertinent ici de réaliser des KMC puisque nous souhaitons obtenir l’état d’équilibre et donc thermodynamiquement stable du système et non son évolution.

Concentration en Li_xC_6	Phase
0	Graphite
$0 < x < 0,33$	Une île
0,33	Stade III
$0,33 < x < 0,5$	Stade III et II
0,5	Stade II
$0,5 < x < 1$	Stade I et II
1	Stade I

TABLE 8.3 – Diagramme de phase du modèle présenté tableaux 8.1 et 8.2.

On obtient avec ce modèle le diagramme de phase présenté figure 8.3. Aux concentrations 0,33, 0,5 et 1 on obtient respectivement des stades standards III, II et I.

Pour les concentrations inférieures au stade III le modèle ne permet pas d'obtenir de stage dilué. Puisque la simulation Monte-Carlo Metropolis ne suit pas la physique, les atomes de lithiums peuvent passer d'une galerie à l'autre. On obtient alors une île la plus grande possible avec un rapport volume/surface maximisé. Le système tend vers un modèle standard.

Pour les phases $0,33 < x < 0,5$ et $0,5 < x < 1$, le système tend aussi vers un modèle standard en répartissant les atomes au sein des galeries afin de supprimer les domaines. Nous n'avons pas observé de stade II désordonné, avec un réseau 2×2 tel que présenté [82, 34]. C'est un écart attendu du modèle, puisque nous n'avons pas pris en compte les voisins liés à ce réseau (en vert figure 8.1) à cause du coût de calcul que cela engendrerait pour le KMC.

Maintenant que nous avons un modèle permettant de réaliser les différents stades, et dont nous connaissons le comportement thermodynamique, il faut ajouter les mouvements des atomes. Ces mouvements doivent respecter la physique, et vont permettre de réaliser des KMC.

8.1.3 Les mouvements du lithium

Nous avons créé dans la partie précédente un modèle énergétique pour le lithium. Ce modèle permet d'obtenir les stades I, II et III ainsi qu'un stade dilué pour les faibles concentrations. L'objectif de notre travail est de prendre en compte les effets de la cinétique, et c'est pourquoi il faut ajouter les mouvements pour pouvoir réaliser des simulations KMC. Une fois que le modèle sera complété, il sera alors possible de réaliser des transitions de stade à stade afin d'insérer le lithium au sein du graphite.

Le lithium est la seule espèce migrante dans notre analyse, puisque nous ne considérons pas les défauts du graphite. Le seul mouvement pris en compte est celui de migration du lithium, intra-galerie, d'un hexagone à l'hexagone voisin. La figure 8.2 présente divers mouvements du lithium au sein du graphite, pour divers environnements. Le coût énergétique associé à ce mouvement dépend de l'environnement : si le lithium est seul (mouvements rouges figure 8.2), l'énergie de migration est de $0,20eV$ et l'énergie est de $0,48eV$ s'il y a d'autres lithiums à proximité[98] (mouvement bleu figure 8.2).

Nous avons réalisé des simulations KMC en partant de ce modèle. Plusieurs problèmes sont cependant apparus. Tout d'abord il y a une limitation au nombre de lithium que nous arrivons à simuler. En effet, chaque lithium peut effectuer 6 mouvements migratoires, un pour chaque hexagone vide à proximité de lui. Pour simuler alors un système de l'ordre du millier d'atomes, il y a donc 6000 mouvements à gérer. Ceci alourdi considérablement la simulation, demandant des ressources mémoires importantes (de l'ordre du Go). Mais la principale limite est temporelle : parcourir la liste des mouvements à chaque pas est trop long, et le voisinage est trop grand et coûte donc trop de temps à actualiser à chaque pas.

Il est cependant possible de réaliser des simulations sur la migration du lithium en se limitant à de petits systèmes, de l'ordre de la centaine de sites. Les simulations que nous avons réalisées ont été faites à 300K. Le résultat d'une simulation est montré figure 8.3. Cette figure montre l'évolution d'un échantillon de graphite vers un stade III. Les conditions initiales sont périodiques selon \vec{y} et \vec{z} , les lithiums entrent par le côté gauche.

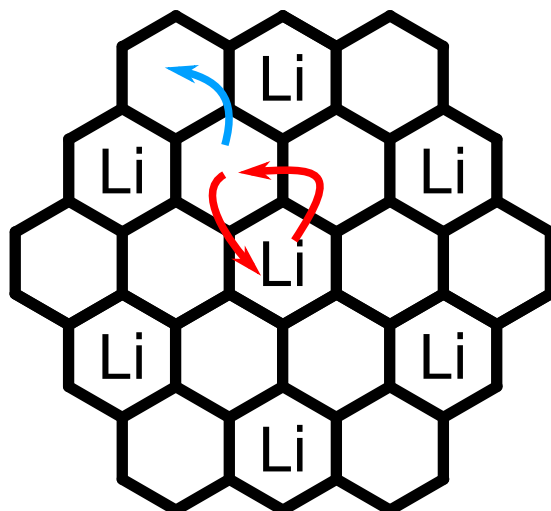


FIGURE 8.2 – Vue d’une galerie de lithium au sein du graphite. Différents mouvements sont présentés. En rouge, le lithium effectue un mouvement sans lithium à proximité. En bleu le lithium diffuse entre deux lithiums, c’est une situation d’excès de lithium.

On observe bien un empilement du lithium et l’apparition de domaines, qui se répètent toutes les trois galeries. Cette simulation a été réalisée avec 9000000 pas de calcul. On atteint avec ce nombre de lithiums (389 lithiums pour 4320 sites possibles) la limite en nombre de mouvements du logiciel. Il est donc impossible avec un tel modèle de réaliser une transition de stage III à II.

Il se produit alors un phénomène déjà observé dans le cas du silicium : beaucoup de pas de calcul mènent à des mouvements inutiles. Ainsi dans un modèle standard, s’il n’y a pas d’excès de lithium, il n’y a pas d’interstitiels de lithium. Les atomes font principalement des aller-retours entre leur position stable et un hexagone voisin (mouvements rouges figure 8.2). Ceci est dû au coût élevé du mouvement entre deux lithiums (mouvement bleu figure 8.2).

Dans le cas standard, la diffusion du lithium est principalement due aux interstitiels, puisqu’il n’y a pas de lithiums hors de galeries parfaitement remplies. Cependant, vers 300K l’énergie n’est pas suffisante pour créer des interstitiels de manière significative. À contrario, dans le cas d’un modèle en domaine, l’espace entre les îles permet aux lithiums de migrer bien plus rapidement. Ils se déplacent entre les îles et modifient leurs formes. Puisque nous avons imposé une énergie de frontière entre les îles, celles-ci tendent à se regrouper.

Ces simulations ont mis en avant un phénomène : la migration interstitielle est négligeable au sein des îles à 300K. Dès lors il convient de s’interroger sur la pertinence du modèle : il permet de simuler des mouvements qui n’existent pas dans la gamme de température et de concentration en lithium qui nous intéresse et est d’un coût prohibitif. Afin de simplifier notre modèle, nous avons donc

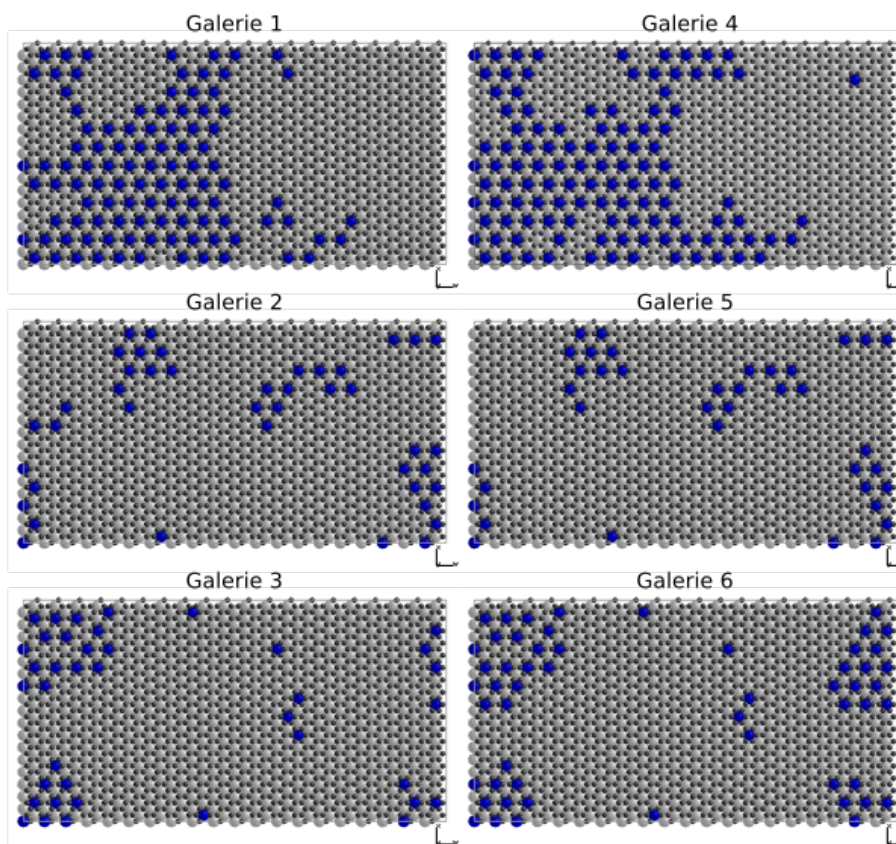


FIGURE 8.3 – Intercalation de lithium dans du graphite. Les atomes bleus sont du lithium, les noirs de carbone et les blanc représentent les sites d’intercalations vides. Le lithium forme des domaines qui se superposent une galerie sur trois.

choisi de supprimer la possibilité d’avoir des interstitiels. De plus, les atomes de lithium n’occupent qu’un site sur 3. Puisqu’il n’y a plus de mouvement interne aux îles, nous avons réduit le réseau. Ainsi nous nous fixons sur un réseau qui ne prend en compte que les sites occupés pour un stade I, montré figure 8.4. Chaque site simule alors l’équivalent de 3 hexagones de carbones et d’un lithium, soit 19 atomes. Il n’y a plus de distinction entre α , β et γ , qui sont alors regroupés.

Le voisinage est alors beaucoup plus simple. Il suffit de prendre en compte le site en lui même, ses 6 voisins dans le plans et 1 voisin pour chaque galerie adjacente. Un seul voisin est suffisant pour détecter la présence de lithium dans les galeries voisines car les trois empilement possibles $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$ et $\alpha\gamma$ sont regroupés en un seul empilement.

Cette réduction du voisinage simplifie considérablement le nombre de sites dont il faut refaire les mouvements à chaque étapes (9^3 pour se modèle contre 19^3). De plus, puisqu’il n’y a plus de mouvement intra-îles, le nombre de mou-

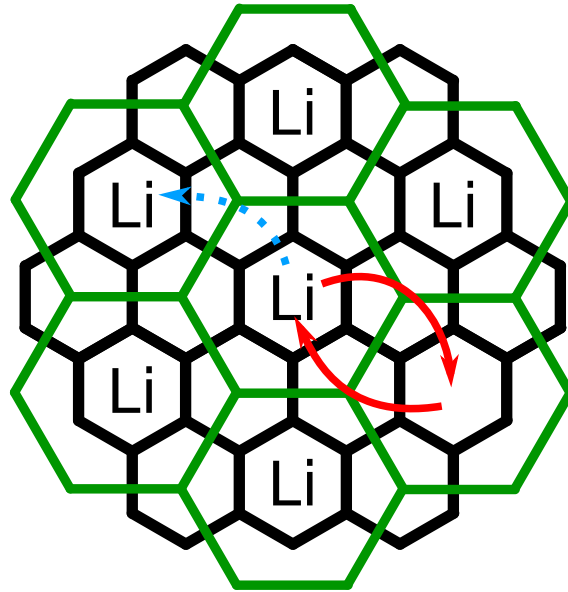


FIGURE 8.4 – Vue d’une galerie de lithium au sein du graphite. Le réseau du carbone est présenté en noir. Le réseau simplifié qui ne contient plus qu’un site sur 3 est représenté en vert. En rouge, les mouvements possibles, qui ne créent pas d’interstitiels. En bleu, le mouvement supprimé qui pouvait mener à la création d’interstitiels de lithium.

vement a drastiquement chuté. Il est donc possible d’envisager des simulations avec quelques milliers de lithiums.

Nous venons de regrouper 3 sites pour n’en former plus qu’un. Le KMC n’est plus sur réseau mais événementiel. Un événement correspond à une migration d’un lithium de façon à sortir du groupe de 3 hexagones formé. Il faut donc calculer l’énergie associée à ce mouvement groupé. En partant d’une énergie de migration de $0,20\text{eV}$, on obtient en utilisant :

$$\begin{aligned} \langle t_{\text{sortie}} \rangle &= \sum_{n=1}^{\infty} n(\Delta t) \times P_{\text{sortie}} \times (1 - P_{\text{sortie}}^{n-1}) \\ &= \frac{\Delta t}{P_{\text{sortie}}} \end{aligned}$$

où le temps de sortie de l’état 1 est :

$$\Delta T = \frac{1}{\nu_0 \times 6 \times e^{-\beta E_m}}$$

avec ν_0 la fréquence d’essai, soit celle de vibration de l’atome (10^{13}Hz), $\beta = (k_B T)^{-1}$ et l’énergie de migration du lithium $E_m = 0,20\text{eV}$. $P_{\text{sortie}} = 4/6$ car chaque hexagone du groupe est relié par 1 coté à chaque autre. On peut alors

retrouver l'énergie effective E_{eff} équivalente avec :

$$\langle t_{sortie} \rangle = \frac{1}{\nu_0 \times 6 \times e^{-\beta E_{eff}}}$$

soit

$$E_{eff} = \frac{\ln(6 \langle t_{sortie} \rangle \times \nu_0)}{\beta}$$

Soit une énergie de $0,24eV$.

Nous pouvons avec ce nouveau réseau conserver les mêmes énergies de précédemment (tableaux 8.1 et 8.2). Ce nouveau modèle permet d'obtenir les mêmes résultats que précédemment à 300K, et tant que nous restons dans des concentrations de lithium inférieures à LiC_6 .

Nous avons dans cette section détaillé la construction de deux modèles. Le premier est capable de manipuler des lithiums interstitiels et de gérer une sur-concentration de lithium. Il est malheureusement coûteux tant en terme de mémoire que de temps de calcul. Nous aurions pu utiliser un autre algorithme afin de pouvoir répartir les ressources (échantillonnage). Simplifier le modèle est cependant plus important en terme de gain de performance, sans avoir à développer d'une nouvelle méthode.

Nous avons alors réalisé un second modèle, plus simple. Si celui-ci ne permet que de réaliser de la diffusion en dessous d'une concentration de LiC_6 , il est économe en ressources. Maintenant que le modèle est défini et que nous l'avons testé, nous allons l'appliquer à un cas concret : la transition d'un stade III à un stade II.

8.2 Transition d'un stade III à un stade II

Lors d'une charge de batterie, les atomes de lithium s'intercalent dans les électrodes de graphite. Nous avons construit un modèle qui va nous permettre de réaliser des simulations KMC afin de pouvoir étudier d'un point de vue atomistique le comportement du lithium. L'objectif est donc de reproduire le comportement de notre électrode, afin de pouvoir définir la compatibilité du modèle standard et du modèle en domaines avec la cinétique .

Nous réalisons la transition d'un stade III à II car c'est le cas le plus problématique vis à vis de la cinétique. Il faudrait en effet pour un modèle standard vider entièrement une galerie sur deux du stade III afin de pouvoir obtenir un stade II. Pour passer d'un stade II à un stade I, il n'y a aucune raison de requérir un modèle non standard.

8.2.1 Conditions de simulation

Il faut pour cela choisir une boîte de simulation qui aura pour but de reproduire une électrode. Lors d'une intercalation, le lithium rentre dans des particules de graphite. Ces particules ont des tailles de l'ordre du micromètre[10]. Il est évidemment impossible de simuler le comportement d'une particule complète avec un modèle atomistique, cela nécessiterait de l'ordre de 10^{10} atomes. Nous allons donc simuler une partie à la bordure d'une particule de graphite. Le lithium va entrer par une face de la boîte de simulation, et la boîte ne sera pas périodique sur cette même direction.

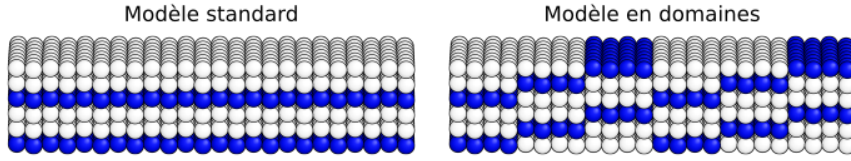


FIGURE 8.5 – Le système de gauche présente un stade III standard qui sert de point de départ à la simulation pour une transition vers un stage II. Celle de droite montre le même schéma mais pour un stage III en domaines.

Afin de réaliser un réseau hexagonal, nous définissons une maille élémentaire de $7,38 \times 4,26 \times 3,35$ avec un motif $(0;0), (1/2;1/2)$. La simulation est une boîte de $12 \times 8 \times 6$, soit 1152 sites de lithium. Il apparaît alors clairement l'intérêt de ne pas simuler l'ensemble des atomes de carbone, ce qui nécessiterait 20736 atomes supplémentaires.

Les conditions aux limites sont périodiques selon \vec{y} et \vec{z} . La direction \vec{x} n'est pas périodique car les lithiums vont rentrer par la face $(1,y,z)$. La simulation possède 6 galeries afin d'éviter tout problème de frustration. Puisque notre objectif est de réaliser une transition d'un stade III à un stade II, il faut que le nombre de galerie soit un multiple de 2 et 3. Enfin, nous avons choisi une boîte plus longue selon l'axe \vec{x} afin de pouvoir observer les effets de l'intercalation dans la profondeur.

Maintenant que la boîte est définie, il faut construire les deux systèmes qui serviront de point de départ pour les simulations. Ils sont présentés figure 8.5. L'objectif est de comparer le modèle standard au modèle en domaines, lors d'une simulation de charge. Pour le modèle standard, 2 galeries sur les 6 seront remplies, chacune espacée de deux galeries vides. Nous obtenons ainsi un stade III standard.

Pour le stage III en domaines il faut définir la largeur des domaines. Nous allons réaliser des domaines petits, de 4 lithiums de large. Ces domaines sont infinis selon la direction \vec{y} . Ces systèmes correspondent aux domaines que nous avons simulé par DFT, il sera donc aisé de les comparer. L'absence d'interactions au delà du premier voisin nous engage à penser que l'infinité des domaines selon une direction ne modifiera pas le comportement cinétique. De plus, au vu de la faible largeur de la boîte, il est difficile de réaliser des domaines finis dans toutes les directions.

Nous avons vu que la boîte représentait une électrode, donc qu'il y a un côté par lequel les lithiums vont rentrer. Nous nous plaçons donc dans un système grand-canonique. Il est donc nécessaire de définir un potentiel chimique pour le lithium. Ce potentiel chimique définit l'apport en énergie associé à l'entrée d'une particule dans le système. Si ce potentiel est trop faible les lithiums n'entreront pas dans le graphite. S'il est au contraire trop élevé, les lithiums vont rentrer au sein du graphite sans avoir le temps de diffuser, et donc sans créer de stade.

Il est important de différencier ce potentiel chimique, qui correspond à l'énergie des lithiums au sein du réservoir, du potentiel électrochimique ou électrique de l'électrode. Le potentiel chimique permet de prendre en compte le gain éner-

gétique associé à l'ajout d'un lithium dans le graphite, en eV . Le potentiel électrochimique permet lui de tenir compte de particules chargées, généralement donné en J/mol . Enfin, le potentiel électrique de l'électrode est une différence de tension aux bornes de l'électrode, en V .

Dans le cas où l'on recherche un état thermodynamique stable, donc un régime permanent, il est aisé de choisir le potentiel chimique. Aux variations statistiques près, l'énergie du système par atome sera égale au potentiel chimique du réservoir. Pour obtenir un stade III, II ou I il faut respectivement un potentiel de $0,63eV$, $0,71eV$ ou $0,85eV$. Choisir des valeurs intermédiaires permet d'obtenir un système mixte contenant plusieurs stades. Cependant pour atteindre l'équilibre il faudra alors un temps infini, alors que cette ressource est restreinte.

Puisque nous sommes limités temps de simulation, il va falloir faire des compromis qui vont permettre de rendre cette simulation réalisable. La limite que nous ne pouvons pas contourner est temporelle. Quelques jours sont un maximum en ordre de grandeur, puisque réaliser des simulations sur plusieurs mois n'aurait pas permis de pouvoir fixer le potentiel chimique et la température, ce qui nécessitait plusieurs essais.

Nous avons donc choisi de limiter nos simulations à 8×10^7 pas de calculs. Le coût en temps est proportionnel au nombre de pas de calculs, et ce nombre de pas atteint la limite évoquée ci-dessus. 8×10^7 pas de simulation requièrent 98 heures de simulation, soit 4 jours. Maintenant que nous avons fixé la limite de notre simulation, nous pouvons adapter le potentiel chimique et la température.

Afin de pouvoir observer un changement de stade dans notre système, il est nécessaire d'augmenter le potentiel chimique afin de forcer les lithiums à rentrer dans le graphite. Nous avons commencé par réaliser des simulations à $300 K$, la température ambiante. Cependant pour pouvoir observer une lithiation, il fallait fixer un potentiel chimique très élevé. Il n'y avait alors plus de transition par un stade II, le système passait directement du stade III au stade I.

Nous avons choisi d'augmenter la température afin de pouvoir baisser le potentiel chimique, et le ramener à l'ordre de l'électron-Volt. Nous avons pu obtenir une transition de stade III à II pour un couple température-potentiel chimique de respectivement $500 K$ et $0,90 eV$. Cette haute température ne remet pas en cause notre étude, puisque le diagramme de phase du graphite lithié ne change pas entre ces température[82].

Tous les paramètres requis pour réaliser cette simulation ont été présentés et analysés. Nous allons maintenant étudier la cinétique obtenue en comparant les modèles standard et en domaine.

8.2.2 La cinétique des modèles standard et en domaines

Nous avons simulé le comportement de deux électrodes afin de pouvoir trancher sur la pertinence des deux modèles proposés : le modèle standard et le modèle en domaines. Les conditions initiales ainsi que le modèle ont été présentées dans la partie précédente, nous allons ici analyser les différences entre les deux modèles.

Le système est présenté figure 8.6 dans les deux états initiaux et les deux états finaux. Le temps simulé au sein des deux systèmes est de l'ordre de la microseconde.

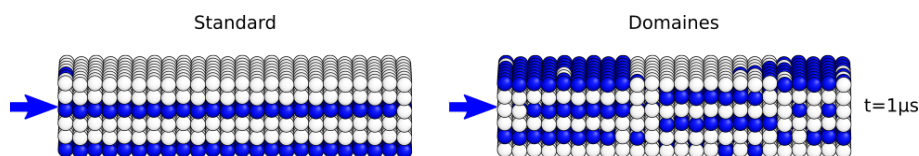


FIGURE 8.6 – Transition d'un stade III à un stade II pour deux modèles : le modèle standard et le modèle en domaines, ou de Daumas-Hérold. Les sphères bleues représentent les atomes de lithium, les blanches les sites vacants. Les flèches bleues montrent le côté d'entrée des atomes de lithium.

Une très nette différence apparaît entre les deux systèmes. Le système présentant un modèle standard n'évolue pas. Son état reste constant durant toute la simulation. Il y a quelques fluctuations autour de l'état initial (stade III standard) mais elles n'excèdent pas quelques atomes de lithium.

Le modèle en domaines, quant à lui, évolue d'un stade III vers un stade II. Les atomes de lithium migrent d'île en île et ainsi provoquent un déplacement d'îles entières. Cependant les îles ne migrent pas d'un seul tenant. Les atomes de lithium tendent à migrer seuls en se détachant d'une île pour aller à une autre en par les portions de galerie vide. Les changements de position et de taille des îles permettent de passer d'un stade à un autre, sans devoir vider des galeries.

La différence entre les deux modèles provient de la susceptibilité du système aux variations. Les deux modèles sont métastables dans les conditions choisies. Pour amorcer la transition stade III vers stade II, il faut réussir à déplacer une partie des atomes de lithium. Ce mouvement est plus aisé dans le cas du modèle en domaines, puisque les deux domaines les plus proches de l'électrode peuvent se vider pendant que les autres se remplissent.

Cette simulation met donc en avant la nécessité d'avoir des domaines afin de pouvoir observer des changements d'un stade III à un stade II. Nous allons dans un second temps analyser les divers phénomènes qui se produisent lors de la charge.

8.2.3 Analyse de la charge

Nous avons vu précédemment les différences lors d'une charge entre le modèle standard et celui en domaines. Nous allons dans un second temps observer divers phénomènes que cette simulations met en avant, ainsi que ses limites.

Lors de la charge, le graphite se remplit d'atomes de lithium. Les atomes se regroupent en domaines, et grâce à la mobilité des îles le système peut évoluer. Les îles se déplacent et changent de taille, ce qui mène à l'agglomération de plusieurs domaines qui augmentent en taille.

Plusieurs configurations du système en cours de charge sont montrées figure 8.7. L'évolution du système vers un état proche de son état final est très rapide. Une fois que les îles se sont regroupées et que l'on obtient un stade II, l'évolution du système ralentit considérablement. L'ensemble de la transition du stade III vers un stade II s'effectue donc au début de la simulation.

Bien que le système n'évolue que peu, il est à noter que le système n'a pas atteint l'état thermodynamiquement stable, qui devrait être un stade I au vu du potentiel chimique appliqué au lithium. Le comportement des îles va mettre

en avant ce qui ralentit l'évolution du système.

Il y a trois domaines une fois la transition au stade II effectuée. La galerie montrée contient deux îles. Ces îles sont de taille infinie, puisqu'elles sont en contact par les bords périodiques de la boîte. Le fait qu'elle soient infinies empêche les atomes de lithium de pouvoir circuler entre les îles, donc de pouvoir atteindre le centre de l'électrode.

Ce phénomène est amplifié par l'impossibilité aux atomes de lithium de traverser les îles. Ceci est dû à notre modèle, où nous n'avons pas pris en compte la diffusion hors stoechiométrie. Comme le montre la première île à gauche figure 8.7 seules les lacunes se déplacent au sein des îles.

Ces deux phénomènes ralentissent fortement l'évolution du système. Dans le premier cas, deux solutions sont possibles. Augmenter la taille du système afin de pouvoir construire des domaines sur \vec{y} , ou briser la périodicité selon \vec{y} .

Concernant la migration du lithium au sein des îles, il faut réfléchir à la pertinence du modèle de ne pas autoriser les mouvements hors stoechiométrie. Leur coût énergétique les rend improbables aux températures d'utilisation de ces électrodes, mais en appliquant un fort potentiel chimique il serait possible d'en créer à l'entrée de l'électrode. Il serait envisageable de créer un autre modèle autorisant seulement la création de lithium surnuméraires à l'entrée afin de pouvoir garder un modèle simple et léger.

Bien que ces deux phénomènes limitent la diffusion vers le centre de l'électrode, le potentiel chimique élevé ainsi que la température on permis d'atteindre un état méta-stable. La concentration en lithium lors de la simulation au sein de l'électrode est présenté figure 8.8. Cette courbe montre bien que la concentration en lithium au sein de l'électrode ne varie plus une fois les différents domaines formés.

Il est à noter que la concentration en lithium chute à l'interface entre les domaines. Les modèles issus des simulations *ab initio* ne montrent pas de coût énergétique important lié aux frontières entre les domaines. Nous avons rajouté

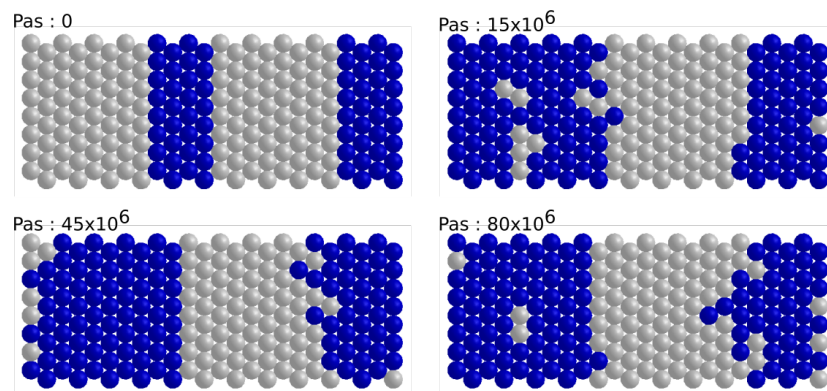


FIGURE 8.7 – Vue de la galerie supérieure lors de la charge. Les pas correspondent à l'itération du KMC.

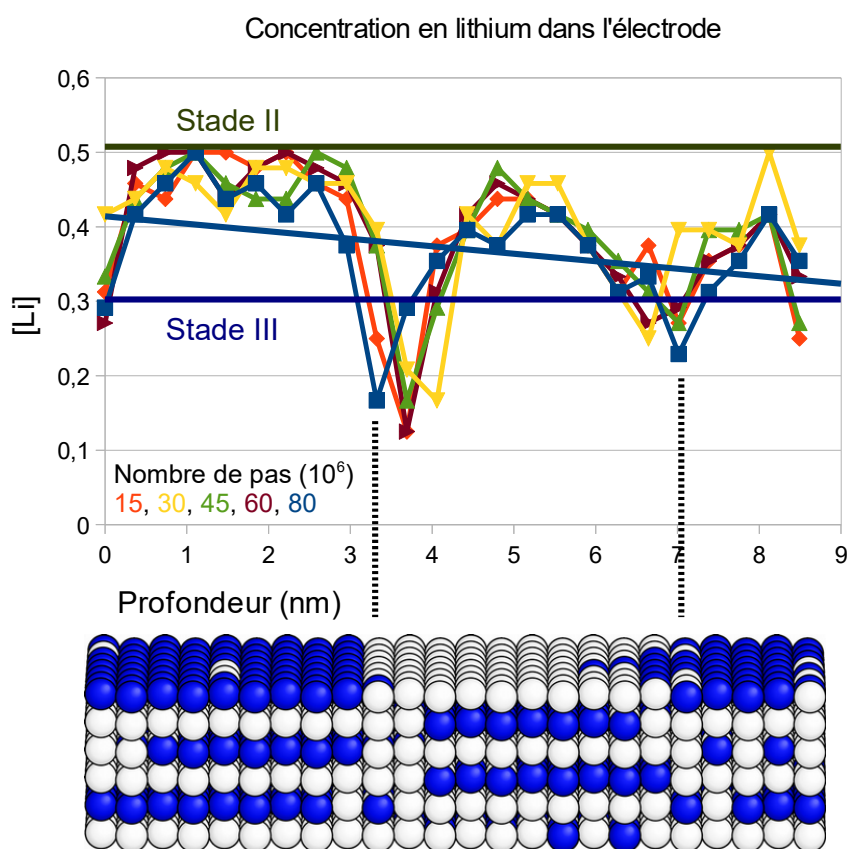


FIGURE 8.8 – Concentration atomique du lithium dans l'électrode lors de la simulation (aux pas 15×10^6 , 30×10^6 , 45×10^6 , 60×10^6 , 80×10^6). Le lithium rentre par $x=0$. La droite orange représente la concentration en lithium d'un stade III, celle en vert d'un stade II. Les pointillés représentent les changements de domaine. En dessous se trouve la configuration finale du système, permettant de voir les limites entre les domaines.

un surcrot afin de montrer que la cinétique favorise largement le modèle en domaines. Cet espacement entre les îles peut être dû à ce coût de frontière qui est réduit en espaçant les îles ou à l'agitation thermique élevée qui déstabilise les frontières entre les phases.

La diminution de la concentration en lithium au cœur de l'électrode s'explique par les mouvements des îles. Il a été observé expérimentalement que le changement de stade s'opère du bord de l'électrode vers le centre[26]. Les mouvements des îles confirment cette observation.

Le mouvement des îles est présenté figure 8.9. Cinq états différents sont schématisés avec les mouvements des îles correspondants. La migration des îles s'effectue en plusieurs phases. Tout d'abord, la proximité avec le bord de l'élec-

trode permet aux lithiums des deux domaines de gauche de passer d'un stade III à un stade II (passage de l'état a à b). La transition du stade III à II débute donc bien par le bord de l'électrode.

Dans un second temps, de l'état b) à c), la frontière entre stade III et stade II va se déplacer vers l'intérieur de l'électrode. Les lithiums vont diffuser par les galeries vides pour permettre d'avoir la concentration d'un stade II au milieu de notre simulation (état c à d). Enfin, le stade II au centre de l'électrode va repousser des lithiums vers l'intérieur entre l'état d à l'état e), état final.

Avec cet enchaînement de mouvements, les domaines sont modifiés. La transition d'un stade III à un stade II débute par le bord de l'électrode avant de se propager vers le centre, tel qu'observé pour l'intercalant H_2SO_4 par exemple[26]. Les îles changent de position, mais aussi de taille. Le système passe ainsi de six

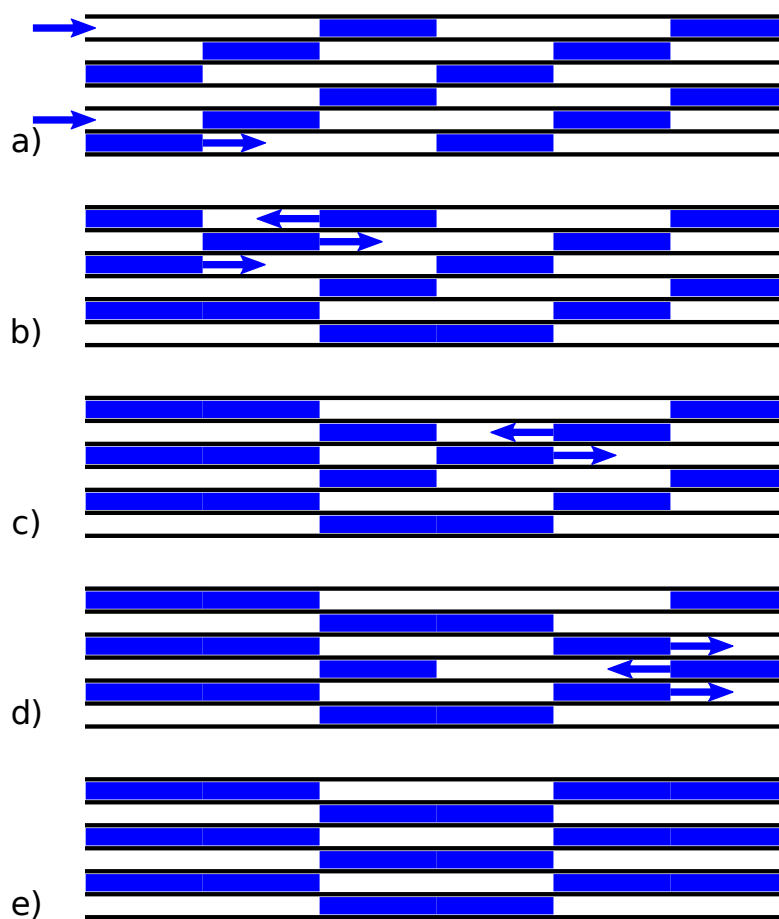


FIGURE 8.9 – Transition d'un stade III à un stade II pour le modèle en domaines. Les mouvements des îles sont présentés par des flèches bleues. L'étape a) présente l'état initial, l'étape e) l'état final.

domaines au stade III à seulement trois domaines au stade II. La taille des domaines a doublé lors de ce changement de stade. Les domaines de sont donc pas fixes et évoluent lors de la charge.

Cette première expérience montre la faisabilité de nos simulations, mais aussi ses limites. Tout d'abord, la limite en ressource. Simuler une boîte plus grande, ou un modèle plus complexe est irréalisable. Cependant il est difficile de conclure et de valider un modèle méso- ou macroscopique sur une seule simulation.

Nous avons dans cette partie construit un modèle physique permettant de simuler la charge du graphite lithié. Réaliser cette simulation à l'échelle de l'atome a permis de valider le modèle en domaines, ou modèle de Daumas-Hérold, par rapport au modèle standard.

Cette simulation a cependant également levé plusieurs questions sur la validité de notre modèle ainsi que sur le comportement du matériau. Il est cependant impossible, pour des questions de ressources, de réaliser les mêmes simulations à plus grande échelle. Dans la prochaine partie, nous allons réaliser d'autres simulations, basées sur le même modèle. Afin de pouvoir étendre la taille de notre simulation, de façon temporelle mais aussi spatiale, il va falloir utiliser d'autres algorithmes et techniques de simulation.

Chapitre 9

Simulation d'un cycle complet

Le chapitre précédent a présenté une première simulation, avec une simulation Monte-Carlo cinétique du comportement du lithium lors d'un changement de stade III à un stade II. Nous avons vu que la taille de l'électrode pose problème, ainsi que la température du système. Ces deux aspects de la simulation engendrent un coût en temps de calcul trop élevé.

Dans ce chapitre nous allons continuer à analyser diverses simulations afin de comprendre plus en détail le comportement du lithium. Dans un premier temps, nous allons analyser la transition d'un stade III à un stade II mais en utilisant un algorithme d'échantillonnage. Ceci va permettre d'augmenter la taille de l'électrode, et de montrer que la majorité de la diffusion du lithium s'effectue au bord des îles.

En nous basant sur ces résultats, nous allons ensuite simuler la transition d'une électrode en graphite ne contenant aucun lithium vers un GIC de stade I.

Enfin, nous allons faire varier le potentiel chimique du lithium. Le but est de pouvoir comparer nos résultats de simulation avec des expériences, qui mettent en avant la variabilité de la capacité des électrodes en fonction de la vitesse de charge.

9.1 Concentration de défauts dans l'électrode

Nous avons montré dans le chapitre précédent que le lithium forme des îles, qui se déplacent au sein de l'électrode de graphite. Ces îles se déplacent par le biais de la migration des atomes de lithium. Cependant lors de la simulation précédente, les îles de lithium s'étendaient sur l'ensemble de la direction \vec{y} . Les îles étaient alors infinies sur une direction, et cela pouvait modifier le comportement du lithium.

9.1.1 Une électrode plus large

Afin de vérifier si l'infinité des domaines selon une direction a un effet, nous allons augmenter la taille de l'échantillon. Nous avons choisi de multiplier la dimension de l'électrode par deux selon l'axe limitant la taille des îles, soit l'axe \vec{y} . Changer les dimensions de l'électrode mène à des problèmes déjà évoqués.

L'objectif étant de briser l'infinité des domaines dans la direction \vec{y} , nous avons disposé les domaines afin de créer deux domaines sur la direction \vec{y} . Le système ainsi obtenu est présenté figure 9.1. Les îles de lithiums sont disposés de la même façon dans la seconde moitié de l'électrode, translatée dans la direction \vec{x} . Le bord de l'électrode est toujours situé du côté gauche. La taille de l'électrode est donc de $12 \times 16 \times 6$ mailles unitaires, soit 2306 sites d'intercalation possibles. De façon équivalente à la simulation précédente, de taille $12 \times 8 \times 6$, les conditions aux limites sont périodiques seulement sur les axes \vec{y} et \vec{z} .

Le système initial étant fixé, il faut maintenant déterminer les conditions de simulation. La nombre d'atomes étant multiplié par deux, il va falloir bien plus de mouvements pour arriver à converger vers un stade II. Le nombre de pas d'une simulation va donc augmenter. De plus, le nombre de mouvements possibles au sein du système va également être doublé. Or, comme nous parcourons la liste des mouvements à chaque pas de calcul, le temps de chaque pas de calcul va être doublé.

Puisque nous étions déjà avec la simulation précédente à la limite de notre ressource en temps de simulation, il a fallu choisir une façon d'accélérer notre simulation. Nous avons pour cela choisi d'utiliser des méthodes d'échantillonnage. Le principe est de réaliser plusieurs simulations en parallèle d'un système, de sélectionner celui présentant le meilleur avancement avec un paramètre prédéfini, puis de redémarrer une série de simulations à partir de ce système. Cela permet donc de profiter d'un algorithme parallélisé, afin d'améliorer la vitesse d'avancement. Cette méthode est présentée plus en détail dans la première partie dédiée aux méthodes de simulation.

Notre objectif étant ici de passer d'un stade III à un stade II, nous fixons comme paramètre d'ordre, qui mesure l'avancement du système, le nombre d'atomes de lithium présents dans notre système. Parmi les différentes simulations réalisées en parallèle, nous allons donc sélectionner celui possédant le plus de lithiums. L'échantillonnage est réalisé sur un panel de 80 simulations réalisées en parallèle, chaque simulation nécessitant 5×10^6 pas au lieu des 35×10^6 pas utilisés précédemment. La simulation s'arrête quand la concentration en lithium

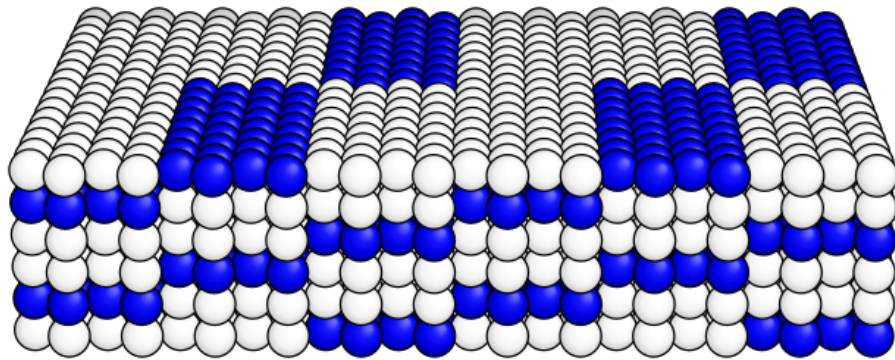


FIGURE 9.1 – La boîte de simulation avec la largeur doublée sur \vec{y} . Le lithium, en stade III, est réparti sur plusieurs îles, créant des domaines aussi bien dans la direction \vec{x} , comme précédemment, que selon \vec{y} . Le bord de l'électrode est situé à gauche.

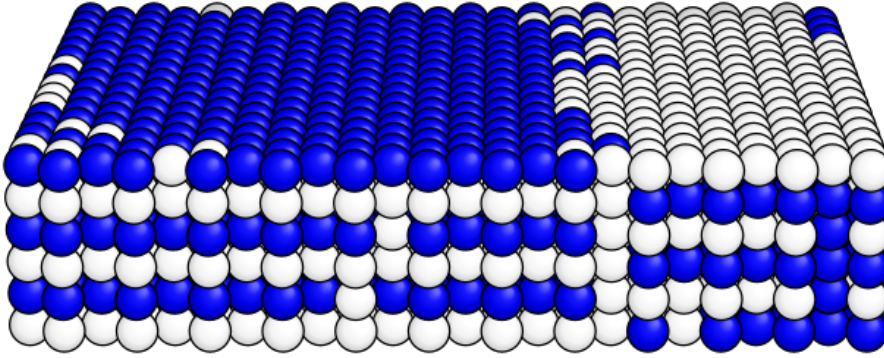


FIGURE 9.2 – État final de la simulation. Deux domaines sont visibles, avec une répartition en stade II des lithiums. Le système contient 1045 lithiums.

atteint la concentration en lithium d'un stade II, ou que le nombre de lithiums n'augmente plus dans l'ensemble du panel. La température de simulation est de 500 K , la même que lors de la simulation du chapitre précédent.

Cette simulation a nécessité 7 échantillonnages afin d'arriver à la concentration d'un stade II. Cela correspond à un cumul de 35×10^6 pas. Chaque pas dure deux fois plus longtemps que lors de la simulation précédente, qui a nécessité 8×10^7 pas. Le temps utilisateur de simulation est donc du même ordre de grandeur. Cependant, chaque échantillonnage étant réalisé sur un panel de 80 simulations, le temps CPU est 80 fois plus élevé. L'échantillonnage permet donc d'accélérer le temps la simulation pour l'utilisateur, au prix d'un coût plus élevé en temps CPU.

Le résultat final de la simulation est présenté figure 9.2. Le lithium se répartit bien en stade II dans l'ensemble de l'électrode, dans deux domaines distincts. La frontière entre les domaines se situe le long de l'axe \vec{y} .

Bien que la largeur de l'électrode ait été doublée, les domaines sont toujours infinis. La taille des îles est donc toujours supérieure à celle de notre électrode. Plusieurs phénomènes sont cependant observables lors de cette simulation. Le premier est que la taille des domaines est supérieure que lors de la simulation de taille $12 \times 8 \times 6$. Ce changement dans la taille des domaines peut être dû au changement dans la largeur du système, ou à l'existence d'une frontière entre les domaines sur l'axe \vec{y} .

L'état du système à la fin du changement de phase entre stade III et stade II permet de répondre à cette question. La figure 9.3 présente un état intermédiaire de la simulation. Le système vient de passer en stade II. La concentration en lithium est inférieure à celle d'un stade II standard mais il n'y a plus de domaine de stade III.

Il s'agit du résultat du second échantillonnage. Le système a déjà effectué la transition du stade III au stade II. Les 5 échantillonnages suivants vont permettre de réduire le coût associé à la frontière entre les domaines, ainsi que de réduire le nombre de lacunes au sein des îles.

À cette étape de la simulation, la longueur de la frontière entre les domaines est bien plus importante que dans l'état final. Cette frontière a une structure

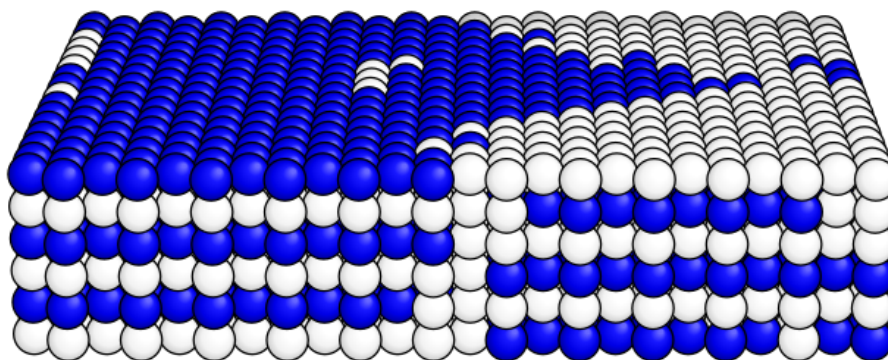


FIGURE 9.3 – Résultat du second échantillonnage. Le système ne présente plus de domaine de stade III, et contient 958 lithiums.

en V dont les bords correspondent aux frontières entre les domaines de l'état initial. Le fait que cette frontière se situe aux limites initiales entre les domaines sur l'axe \vec{y} met en avant l'importance du mouvement des lithiums au bord des îles.

Durant le reste de la simulation, la frontière change de forme afin de minimiser la longueur de l'interface entre les domaines, mais le nombre de lithiums dans le domaine au cœur de l'électrode ne change pas. Ainsi la frontière ne se déplace plus une fois le stade II atteint, et reste au 2/3 de l'électrode.

Ces changements sont dus à une évolution différente du système lors de la charge. En effet l'existence de domaines sur l'axe \vec{y} permet aux lithiums de diffuser le long des bords des îles afin de pénétrer au cœur de l'électrode. Afin de confirmer ce résultat, nous allons forcer l'existence d'îles finies dans les deux directions \vec{x} et \vec{y} .

9.1.2 Changement des conditions limites périodiques

Nous avons proposé précédemment que les lithiums migrent principalement aux bords des îles et permettent une migration plus rapide du lithium vers le cœur de l'électrode. Cependant, lors de la simulation précédente, les îles se regroupaient et formaient des domaines infinis dans la direction \vec{y} .

Afin de pouvoir vérifier cette hypothèse, nous avons forcé l'existence d'îles de tailles finies. Afin de supprimer les îles de taille infinie, il y a deux solutions envisageables. La première est celle que nous avons tenté précédemment, c'est à dire augmenter la largeur du système afin de pouvoir observer plusieurs domaines au sein de notre système. Nous avons vu précédemment qu'avec le logiciel actuel, nous ne pouvons pas utiliser cette solution.

La seconde possibilité est de supprimer les conditions limites périodiques sur la direction \vec{y} qui créent les îles de taille infinie. Il ne reste donc plus qu'une seule direction périodique, \vec{x} . Les bords du système sur la direction \vec{y} sont équivalentes à des lacunes, qui ne peuvent pas se déplacer. Les îles auront donc des frontières aux bords de notre système, ce qui de fait limite leur largeur maximale à celle de notre système.

Afin de pouvoir comparer les effets de diffusion des atomes de lithium au

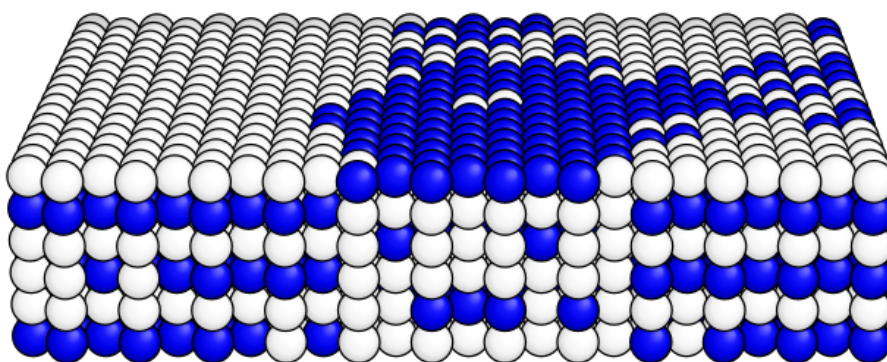


FIGURE 9.4 – État final de la simulation d’une transition de stade III à stade II d’un électrode de lithium. Le système ne présente plus de domaine de stade III, et contient 899 lithiums. Trois domaines sont visibles.

bord des îles, deux simulations ont été réalisées. La première avec la condition limite périodique sur \vec{y} , la seconde sans les conditions limites périodiques. Les deux simulations ont été réalisées dans une boîte de $12 \times 16 \times 6$ mailles unitaires, soit 2306 sites de lithiums possibles. La température a été fixée à 450 K pour 5×10^6 pas de KMC. Nous avons utilisé l’algorithme d’échantillonnage avec 80 simulations comme panel.

La figure 9.4 présente le résultat final de la simulation avec les conditions limites périodiques. Ce résultat a été obtenu après 4 échantillonnages. La simulation s’est arrêté avant d’obtenir la concentration en lithium d’un stade II, contenant 899 lithiums au lieu de 1153 pour un stade II parfait. En effet, la simulation s’est arrêtée car aucune des 80 simulations suivantes n’a présenté une concentration en lithium plus élevée.

L’état final présente trois domaines. Ces derniers sont plus petits que dans la simulation réalisée à 500 K . Une température réduite limite la mobilité des îles, c’est pourquoi les domaines sont plus petits. La simulation ne durant au total que $4 \times 5 \times 10^6$ pas, les frontières des domaines n’ont pas beaucoup évolués et ont des frontières plus longues que dans les expériences précédentes.

La figure 9.5 présente le résultat final de la simulation sans les conditions limites périodiques sur \vec{y} . Ce résultat a été obtenu après 9 échantillonnages. La simulation a atteint une concentration en lithiums bien plus élevée que dans la figure 9.4, contenant 1085 lithiums au lieu de 899, avec la même température de 450 K .

La simulation sans la périodicité sur \vec{y} arrive à une concentration bien plus élevée en lithiums, montrant bien que la mobilité des lithiums est plus élevée et leur permet d’atteindre le cœur de l’électrode. En effet, les lithiums peuvent diffuser le long des bords des domaines lorsque tous les domaines de stade III ont disparu.

Pour briser la périodicité sur \vec{y} , nous avons considéré que les bords de l’électrode ne stabilisaient pas les lithiums. Pour le calculs des énergies, nous avons considéré que les lithiums en bordure d’électrode ont des lacunes pour voisin. Ainsi, les îles ont le même comportement que si elles étaient à coté d’autres îles, décalées d’une galerie.

Lorsqu'une île occupe la totalité de la largeur disponible, les intercalants sont moins stables aux bords de cette île. Comme il existe des frontières ayant la même direction que celle de propagation vers le centre de l'électrode, l'intercalant peut encore progresser vers le centre de l'électrode. Si le système est périodique, les frontières ont toutes une direction perpendiculaire à la direction de propagation, c'est pourquoi les défauts peinent à atteindre le cœur de l'électrode.

On voit également sur la figure 9.5 que les défauts (lithiums en dehors des îles et lacunes au sein des îles) se concentrent au bord de l'électrode, où la stabilité des lithiums est plus faible. La prépondérance des défauts aux bords des îles montre qu'ils diffusent pas par ces bords.

La simulation est plus avancée que dans la simulation avec conditions périodiques sur \vec{y} , ce qui permet aux domaines de converger vers un état plus stable avec des frontières réduites. On observe bien ici une frontière en ligne droite, moins coûteuse. La frontière n'est pas parfaitement alignée avec la direction \vec{y} , contrairement aux simulations précédentes, car l'absence de périodicité fait que les largeurs différentes du domaine ne crée pas de frontière supplémentaire.

Nous avons vu que la diffusion du lithium aux bords des domaines est importante une fois que le stade II a été atteint. Elle permet aussi une évolution bien plus rapide du système, puisque sans la périodicité sur \vec{y} une concentration de 900 lithiums est atteinte après seulement deux échantillonnages au lieu de 4 dans la simulation avec périodicité.

Cette évolution plus rapide est due à la migration accélérée des lithiums, mais l'existence de ces frontières supplémentaire a un autre effet. Il est visible lors de la charge, tel que montré figure 9.6. Ce point de vue différent montre le cœur de l'électrode lors du septième échantillonnage, l'avant dernier.

De nombreux petits domaines existent au cœur de l'électrode. Il y a un mélange de stade III, II et I. Cette différence est engendré par le surcoût des frontières forcées qui déstabilisent les domaines. Ainsi si la migration est plus rapide, la transition entre les stades se fait de manière moins nette et de plusieurs stades différents co-existent. Ce phénomène disparaît à la fin de la simulation.

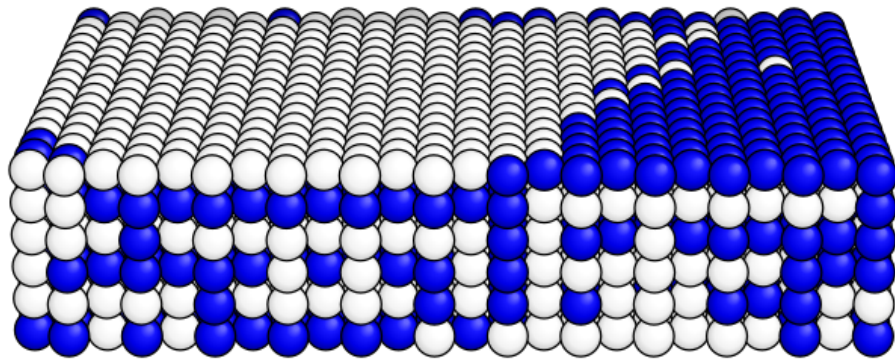


FIGURE 9.5 – État final de la simulation d'une transition de stade III à stade II d'une électrode de lithium, sans condition limite périodique sur \vec{y} . Le système ne présente plus de domaine de stade III, deux domaines de stade II, et contient 1085 lithiums.

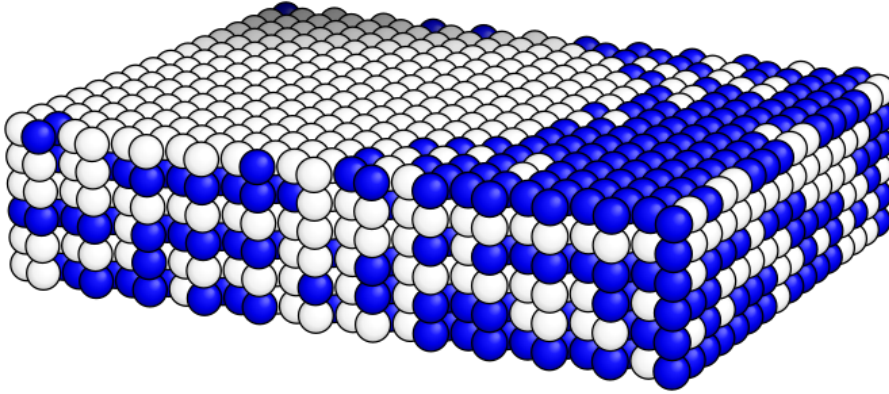


FIGURE 9.6 – État de l'avant-dernier échantillonnage, sans condition limite périodique sur \vec{y} . Le point de vue est différent, le bords de l'électrode étant au fond à gauche et le cœur au premier plan. Le système présente des domaines de stade III et de stade II, et contient 1055 lithiums.

Il n'est d'ailleurs pas présent près du bords de l'électrode, ce qui soutient que le changement du stade III vers le stade II commence au bords de l'électrode et se propage vers le centre.

Nous avons montré dans cette partie que la migration est favorisée aux frontières des domaines, ce qui permet d'accéder plus rapidement à un stade II. Cependant le système est déstabilisé par ces frontières forcée, ce qui modifie la cinétique du système en faisant apparaître des îles en stade I, et laisse des domaines de stade III à une concentration de lithium élevée où il ne sont normalement plus présent.

9.1.3 Les limites de l'échantillonnage

Dans les partie précédentes, nous avons utilisé un algorithme d'échantillonnage couplé à nos simulations KMC afin de pouvoir simuler un système plus grand. Ces simulations ont permis de montrer que la taille des îles obtenues dépend de la taille du système, ainsi que de mettre en avance l'importance de la diffusion du lithium au bord des îles.

Nous allons ici discuter des limites de l'algorithme d'échantillonnage. En effet, en sélectionnant comme paramètre de convergence la concentration en lithium, on peut voir apparaître des comportements non-physiques.

Nous avons pour cela réalisé des simulations à plus basse température. La température a une influence sur le comportement des domaines et leur stabilité. Plus la température est basse, plus les domaines sont stables et il devient alors plus dur d'avancer vers un stade II.

Nous avons réalisé une simulation à 350 K, chaque simulation ayant 5×10^6 pas. La boîte de départ est la même que précédemment, c'est à dire $12 \times 16 \times 6$ mailles unitaires, soit 2306 sites de lithiums possibles. Les lithiums sont répartis selon un stade III, avec 6 domaines sur \vec{x} et 2 sur \vec{y} . L'échantillonnage a été réalisé avec un panel de 32 simulations.

La figure 9.7 présente le résultat de la simulation après 7 échantillonnages. La simulation contient 920 lithiums, une concentration comparable aux expériences réalisées à plus haute température. Le système est scindé en deux domaines distincts : le premier au bord de l'électrode, de stade I, le second comprend le reste de l'électrode au stade III.

Le stade III a peu évolué lors de la simulation : les îles n'ont que peu bougé par rapport au début de la simulation et la concentration en lithium est la même. En effet, à cette température le nombre de mouvements choisis ne permet pas de déplacer les îles.

Le fait le plus marquant est la présence d'un stade I au bord de l'électrode. La température étant basse, les intercalants ne diffusent pas en dehors de la zone d'entrée des lithiums. Ils sont massés à l'entrée et empêchent l'entrée de nouveaux lithiums.

Ceci est dû à notre paramètre de sélection pour l'échantillonnage. Puisque nous choisissons le système avec la plus grande concentration totale dans le système, le système choisi à chaque sélection est celui dont la zone d'entrée des lithiums est la plus remplie. Puisque la température est trop basse pour faire quitter cette zone aux intercalants, la simulation s'arrête une fois cette zone remplie puisqu'on ne peut pas rajouter de lithium.

Ce phénomène ne reproduit pas un comportement réaliste et n'est observé que de l'échantillonnage. C'est pourquoi nous réalisons des simulations à plus haute température : la déstabilisation des îles grâce à la température permet aux lithiums de diffuser au centre du système et d'ainsi impacter sur l'ensemble du système.

Cette simulation met en avant la principale limite de l'échantillonnage. Il permet de sélectionner des événements rares, mais ce que nous cherchons dans le cas de la charge du lithium est un comportement global du système. Augmenter la température permet de compenser ce phénomène en augmentant la diffusion du lithium.

Nous avons vu dans cette partie un nouvel algorithme qui nous permet de réaliser des simulations dans des électrodes plus importantes, et d'atteindre un

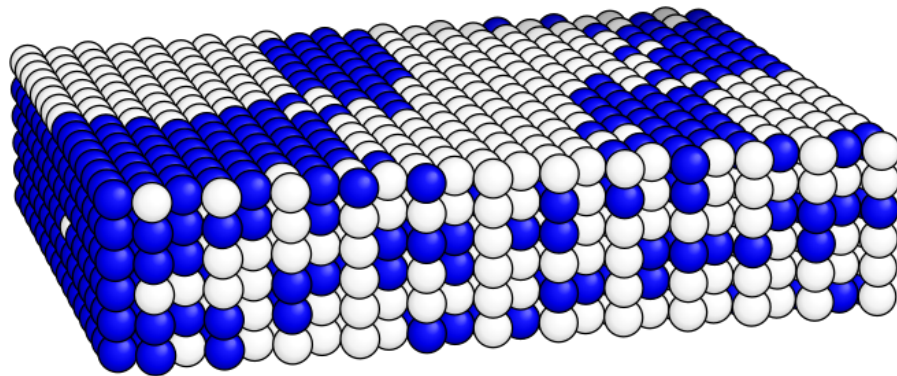


FIGURE 9.7 – État final après 7 échantillonnages à 350 K. À gauche se situe le bord d'entrée des lithiums. L'état final présente un premier domaine en stade I au bord de l'électrode, un stade III sur le reste du système.

stade II plus facilement. Nous nous sommes cependant limités à la transition d'un stade III à un stade II. Nous allons par la suite utiliser ces résultats pour reproduire des comportements observés expérimentalement : une charge complète dans un premier cas, l'influence du potentiel chimique dans un secondes.

9.2 Cycle complet

Nous avons étudié, dans les parties précédentes, divers aspects du processus d'intercalation. Nous avons construit un modèle reproduisant les différents stades observé expérimentalement. En observant la transition d'un stade III à un stade II lors du processus d'intercalation, différents phénomènes ont été mis en avant.

Tout d'abord, lors du changement de stade il se crée des domaines. Ces domaines sont un élément clé de la cinétique. Les atomes de lithium se regroupent en îles, et diffusent majoritairement au bord de ces îles.

Ensuite, lors d'une transition de stade III à II, un domaine de stade II apparaît au bord de l'électrode et se propage ensuite au cœur de l'électrode. Une fois que l'ensemble du système a atteint le stade II, les domaines se réorganisent de façon à minimiser leur frontière, et ainsi leur énergie.

Grâce à la technique d'échantillonnage utilisée, nous avons pu simuler des systèmes plus grands. Nous allons utiliser cet algorithme pour pouvoir réaliser des simulations permettant d'analyser des comportements macroscopiques.

Nous allons dans une première partie présenter les expériences montrant le comportement du graphite lithié lors d'un cycle de charge complet, sans nous limiter à une transition d'un stade III à II. Dans une seconde partie nous allons simuler une charge complète avec le modèle déjà présenté, afin de reproduire ces résultats.

9.2.1 Les expériences

Les transitions de phase entre les différents stades de l'intercalation on déjà été observés expérimentalement. Certaines expériences sont basées sur une transition entre deux stades[26], et les mesures sont optiques et spectroscopiques.

D'autres expériences sont basées sur les caractéristiques électriques de l'électrode. Une mesure couramment utilisée est la tension en circuit ouvert, qui mesure la tension aux bornes d'un système à courant nul. Une autre mesure est la tension aux bornes du circuit lors de (dé)charge galvanostatique, c'est à dire à courant constant.

Lors de l'intercalation et de la déintercalation du lithium au sein du graphite, les différents stades ont un impact sur les caractéristiques électriques de l'électrode. On observe une variation de la tension en circuit ouvert en fonction du stade au sein du graphite lithié.

Ces variations ont été expérimentalement mesurées[99]. La figure 9.8 présente les variations de la tension en fonction de la concentration du lithium au sein de l'électrode, lors de la charge et de la décharge du graphite. Trois plateaux sont visibles, avec un changement de tension à des concentrations précises. Ces changements s'observent à 70 et 180 $mAh.g^{-1}$ pour une capacité de $C_{totale} = 360 mAh.g^{-1}$ pour un stade I.

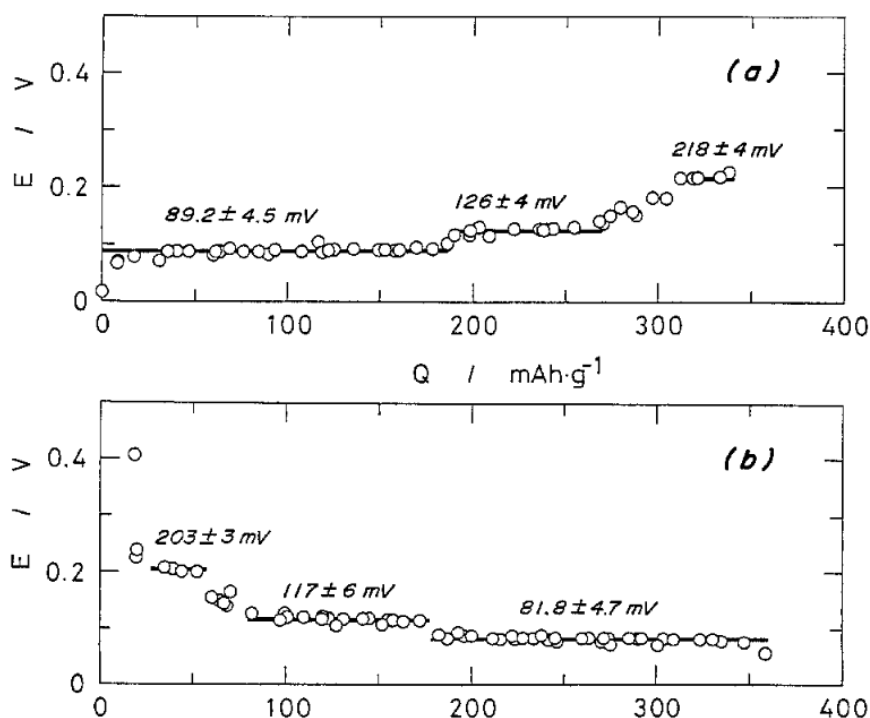


FIGURE 9.8 – Tension en circuit ouvert lors de a) la décharge du graphite lithié et b) la charge du graphite. Les changements de tension sont dus aux changements de phase, d'un stade à un autre. Graphique publié par Ohzuku T. *et al.*[99].

On observe donc une transition entre les différents voltages pour des concentrations correspondantes à un stade II à $C_{\text{totale}}/2$. La transition à $70 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ correspond à l'apparition du stade IV. Les stades III et II sont présents de $C_{\text{totale}}/4$ à $C_{\text{totale}}/2$, le stade II et I de $C_{\text{totale}}/2$ à C_{totale} . Chaque plateau de tension correspond à la coexistence de deux phases, et une variation à l'existence d'une seule phase au sein de l'électrode.

Les variations de potentiel lors des changements de phase s'observent aussi dans d'autres GIC. Ce phénomène se produit dans l'intercalation d'un composé d'aluminium, AlCl_4^- , au sein du graphite[68]. Les variations de tension d'une cellule graphite/aluminium lors de la charge/décharge sont présentées figure 9.9. L'encart présente la même tension pour plusieurs cycles de charge/décharge en fonction du temps. Deux plateaux sont visibles lors de la charge et de la décharge, entre 0 et $40 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, puis entre 50 et $60 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. La capacité maximale de l'électrode est de $C_{\text{totale}} = 65 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

Durant la charge, le spectre Raman de l'électrode montre une dissociation du pic caractéristique de l'intercalation[68]. Cette dissociation est caractéristique de la présence de plusieurs empilements différents présents au sein de l'électrode[40]. Une fois la charge complète, le doublet s'est regroupé, ce qui montre qu'une seule phase est présente, un stade IV dans le cas du graphite/

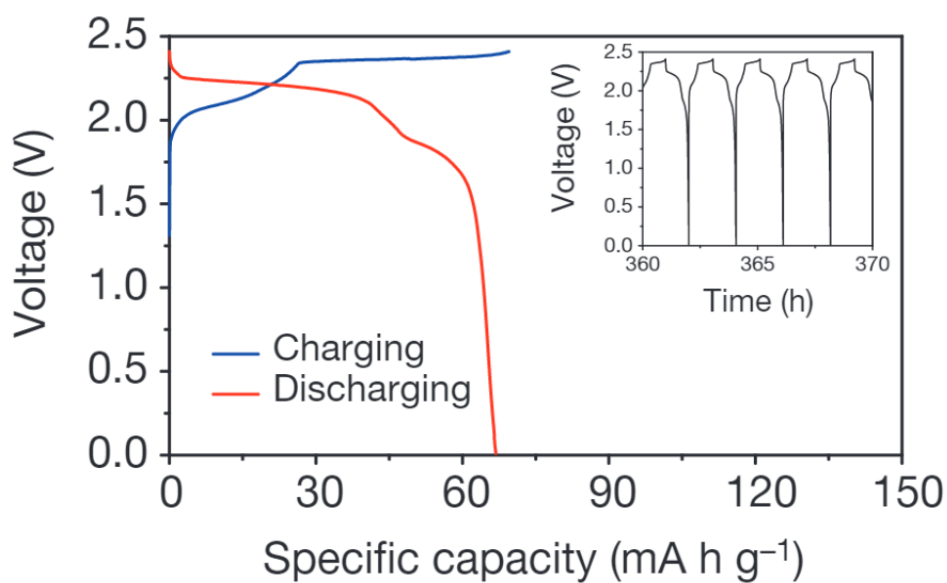


FIGURE 9.9 – Tension d’une cellule de graphite/aluminium lors d’un cycle de charge/décharge. L’encart montre l’évolution de la tension lors de plusieurs cycles de charge/décharge. Graphique publié par Lin M. *et al.*[68].

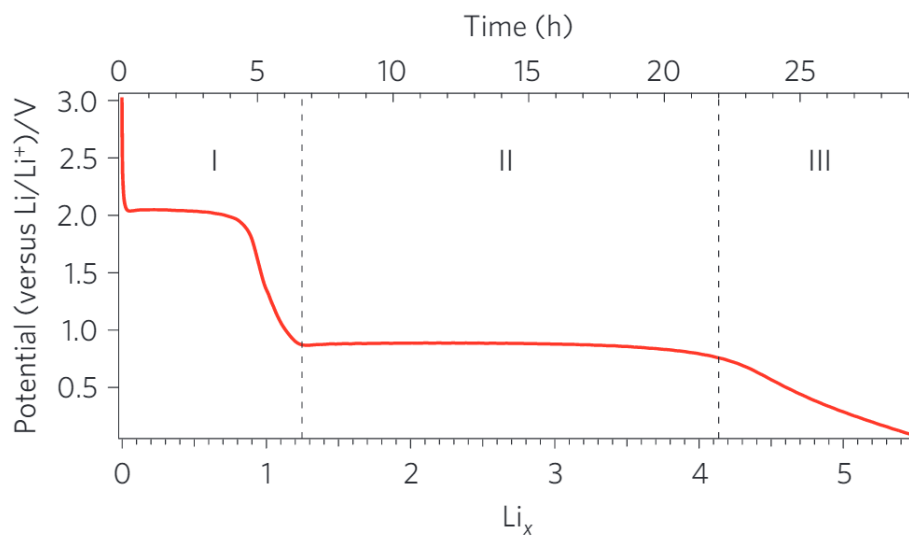


FIGURE 9.10 – Tension d’une électrode de RuO_2 lors d’une intercalation de lithium à courant constant. Les changements de tension sont dus aux changements de phase dans la structure du ruthénium. Graphique publié par Hu Y. *et al.*[107].

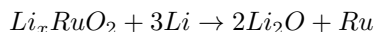
aluminium[68].

[107] Nous avons vu que les transitions entre les différents stades ont un impact sur le potentiel des cellules lors de la charge des GIC. L'existence monophasique d'une stade cause une transition dans la valeur du potentiel de l'électrode. Ces transitions sont observables au sein d'autres structures que les GIC. Elles sont caractéristiques des changements de phases qui apparaissent lors de la charge.

Cette caractéristique associée aux changements de potentiels en fonction de la phase n'est pas réservée aux GIC. Le lithium peut, par exemple, s'intercaler au sein de l'oxyde de ruthénium RuO_2 . Plusieurs composés peuvent alors se former, en fonction de la teneur en lithium de l'électrode. La figure 9.10 montre la variation de la tension d'une électrode de RuO_2 lors de l'intercalation de lithium. Trois différents stades sont visibles, deux plateaux à basse concentration de lithium et une décroissance du potentiel constante à haute concentration.

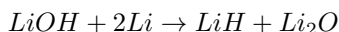
L'électrode a été analysé lors de ces différentes phase par résonance magnétique nucléaire, ce qui permet d'obtenir la structure lors de ces phases. Dans la première phase, où la concentration de lithium Li_x vaut $0 < x < 1,2$, le lithium s'intercale au sein de la structure tétragonale de RuO_2 pour former Li_xRuO_2 . La tension est stable jusqu'à $x = 1$, or la concentration maximale au sein des particule est $LiRuO_2$. Ce plateau en tension est donc caractéristique de cette phase.

Dans la seconde phase, où $1,2 < x < 4$, une autre phase est présente. Le Li_xRuO_2 est consommé par la réaction suivante :



Les nouvelles phases sont donc $Li_2O + Ru$. La concentration maximale au sein de la particule devient donc de 4 lithiums pour un atome de ruthénium, c'est donc à $x = 4$ que cette phase se termine.

Pour $x > 4$, une autre réaction prend place. À l'interface entre les particules solides et l'électrolyte se situe une couche de $LiOH$. Cette couche se transforme par la réaction suivante :



Ainsi cette fois le changement de phase se situe non pas au sein de l'électrode mais à l'interface. La phase au sein de la particule est toujours $Li_2O + Ru$. Les changements de phases sont donc toujours à l'origine de variation dans la tension de l'électrode, cependant ils n'ont pas toujours lieu au sein de l'électrode mais aussi parfois en surface.

La variation du potentiel est donc un facteur clé pour mesurer des changements de phases au sein de matériaux lors de charges et décharges. Pouvoir le reproduire avec notre simulation multi-échelles est donc important pour pouvoir comparer nos résultats aux résultats expérimentaux.

Ces variations de potentiel en fonction de la phase ont également été reproduites par des simulations pour le cas du graphite lithié. Des calculs DFT permettent d'obtenir les structures ainsi que les énergies de différentes phases. La physique statistique permet ensuite d'extrapoler le comportement théorique du système à une température non nulle, en prenant en compte l'énergie thermique. La courbe de tension en circuit ouvert en fonction de la concentration en lithium ainsi obtenue est présentée figure 9.11.

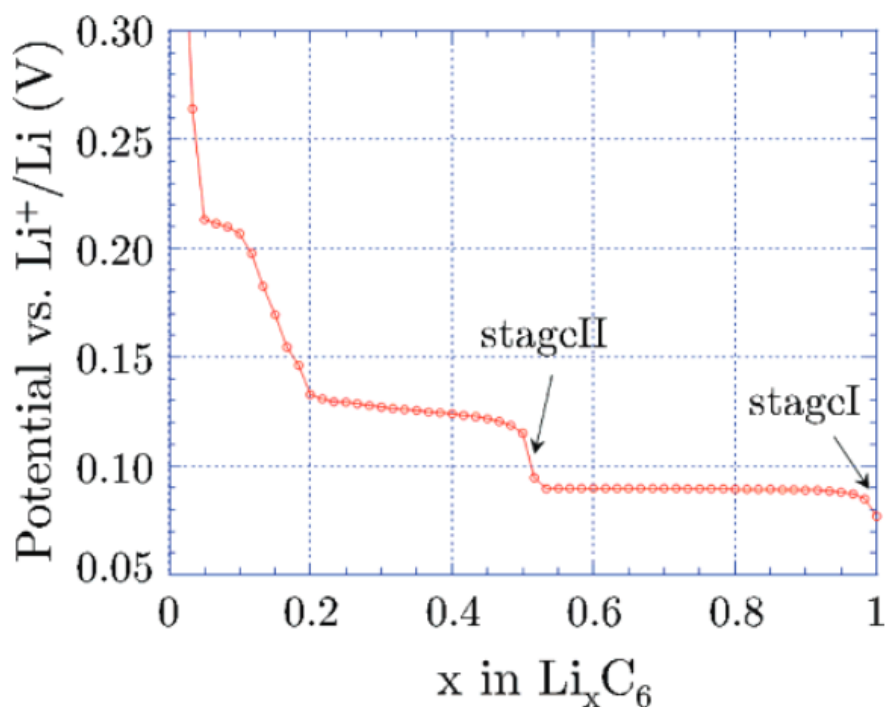


FIGURE 9.11 – Courbe de la tension en circuit ouvert en fonction de la concentration en lithium lors d’une insertion de lithium dans une électrode en graphite. Graphique publié par Filhol J. *et al.*[34].

On retrouve dans cette analyse les différents plateaux observés expérimentalement. Avec une concentration en lithium de Li_xC_6 , le stage II apparaît à $x = 0,2$, le stage I à $x = 0,5$. À chaque changement de phase entre les différents stades, le potentiel de l’électrode diminue. Ces résultats sont équivalents aux résultats présentés dans la figure 9.8. Ces résultats ne tiennent cependant pas compte de la cinétique. Chaque point est calculé à partir d’une structure parfaite et à l’équilibre thermodynamique.

Nous avons vu dans cette section que les variations de potentiel lors de l’intercalation sont caractéristiques de changements de phases au sein du système. Il convient cependant d’être prudent, car le changement de phase peut avoir lieu en dehors de l’électrode comme pour les cellule d’oxyde de ruthénium. Dans la section suivante, nous allons simuler la charge complète d’une électrode de lithium, et observer l’évolution du potentiel chimique de notre système.

9.2.2 La variation du potentiel chimique

Nous avons dans les simulations précédentes analysé la transition d’un stade III à un stade II dans une électrode de graphite lithié. Les domaines sont primordiaux dans ce changement de phase, puisque les intercalants diffusent principalement au bord des îles. Nous avons de plus montré l’utilité d’un nouvel

algorithme, basé sur l'échantillonnage d'un panel de simulations KMC.

Nous allons maintenant étudier une transition complète, d'un graphite pur à un stade I. La concentration en lithium de Li_xC_6 va varier de $x = 0$ à $x = 1$. Il faut donc, comme précédemment, nous placer dans un système grand-canonique. Le paysage énergétique du système a déjà été fixé précédemment. Il faut encore choisir les conditions initiales qui permettront de reproduire les conditions expérimentales.

Pour un système grand-canonique se pose la question du potentiel chimique du lithium. Il était fixé à $0,90 \text{ eV}$ dans les simulations précédentes, pour une transition de stade III à stade II. Fixer la valeur du potentiel pour une large gamme de concentration serait contraire aux expériences, où le potentiel chimique varie avec la concentration en intercalant.

Nous avons donc choisi un potentiel chimique qui va se modifier au fur et à mesure de la simulation. Nous allons commencer par un potentiel bas, $0,10 \text{ eV}$, puis réaliser le premier échantillonnage. À la fin de chaque échantillonnage, il y a deux possibilités : soit la concentration en lithium est supérieure à celle de l'échantillonnage précédent, soit elle ne l'est pas. Dans le premier cas, la simulation progresse, donc et un autre échantillonnage est lancé. Dans le cas contraire, le potentiel chimique est augmenté.

L'algorithme complet régissant la simulation est présenté figure 9.12. Cet

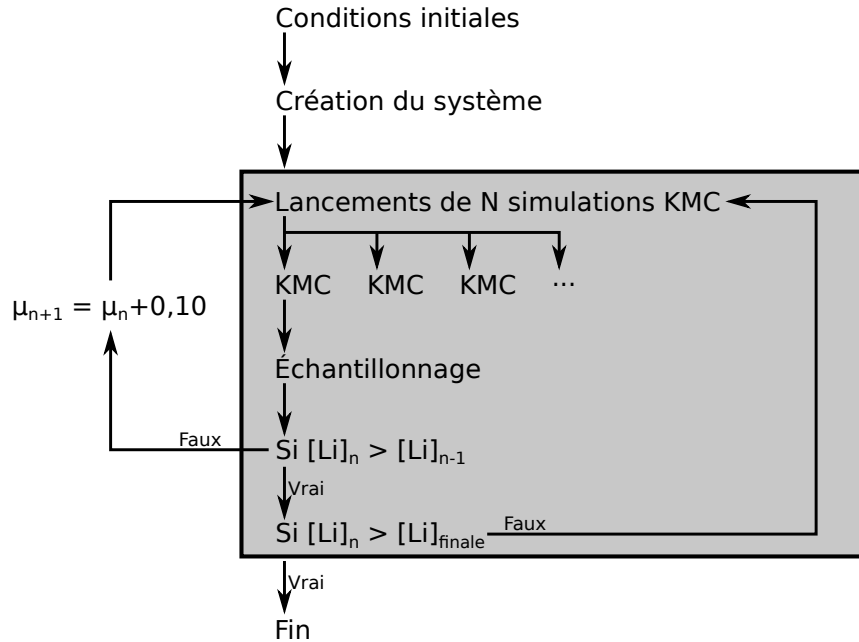


FIGURE 9.12 – Algorithme permettant de réaliser une simulation à potentiel chimique (μ) variable. La cadre grisé correspond à la boucle d'un échantillonnage classique. Si lors d'un échantillonnage la simulation ne progresse pas, le potentiel chimique est augmenté de $0,10 \text{ eV}$.

l'algorithme permet de réaliser une série d'échantillonnages à potentiel chimique constant, de façon équivalente aux simulations précédentes (partie grisée). Cependant, lorsque la simulation est bloquée (pas d'augmentation de [Li] dans tout le panel), le potentiel chimique est augmenté (ici de $0,10 \text{ eV}$) au lieu de stopper la simulation. Ensuite, une nouvelle série d'échantillonnage reprend.

Cette stratégie permet de faire évoluer le potentiel chimique en fonction de la concentration en lithium. Il reste à fixer l'ensemble des conditions initiales de la simulation. Nous allons utiliser le même système que précédemment, afin de pouvoir comparer les résultats. Le système est ainsi constitué d'une boîte de $16 \times 12 \times 6$ mailles unitaires, soit 2304 sites possibles d'intercalation. Les conditions aux bords sont périodiques sur \vec{y} et \vec{z} .

Chaque simulation KMC dure 3×10^6 pas à 500 K , avec un panel de 80 simulations KMC. Le potentiel chimique est fixé à $\mu_0 = 0,10 \text{ eV}$, et progresse de $\Delta\mu = 0,10 \text{ eV}$ à chaque fois que la simulation est bloquée. Le système initial est vide et ne contient aucun lithium. Les conditions d'arrêt sont un nombre de lithium supérieur à 2000, soit un taux de remplissage de 87% d'un stade I, ou un potentiel chimique supérieur à 2 eV . Les conditions de simulation étant fixées, il reste à réaliser la simulation et analyser les résultats.

9.2.3 Simulation et résultat

Nous avons défini dans la partie précédente un algorithme permettant de simuler les variations du potentiel chimique en fonction de la concentration en lithium. La simulation avait deux conditions d'arrêt : un potentiel chimique trop élevé (2 eV) ou une concentration proche du stade I. La simulation s'est arrêtée après avoir atteint 2284 atomes de lithium, soit un remplissage de 99%, pour un potentiel chimique de $1,10 \text{ eV}$.

La figure 9.13 présente le potentiel chimique du lithium en fonction du nombre de lithiums dans l'électrode. Chaque point correspond à un échantillonnage. Le potentiel chimique du lithium augmente avec la charge, ce qui est cohérent avec les résultats précédents.

La transition stade III à stade II, qui correspond à un passage de 768 lithiums à 1152 lithiums, s'effectue à $1,00 \text{ eV}$. Cette valeur est légèrement supérieure à celle observée précédemment ($0,90 \text{ eV}$). Cet écart provient de la différence de durée des simulations. En effet chaque simulation dure 3×10^6 pas, alors que les précédentes simulations duraient 80×10^6 pas. Cette durée réduite fait que les simulations progressent moins, il faut donc un potentiel chimique supérieur pour atteindre des stades équivalents aux précédentes expériences.

Ces résultats sont difficilement comparables aux expériences [99, 68], puisqu'elles comparent le potentiel en circuit ouvert de la batterie et non pas le simple potentiel chimique d'une espèce. Lors de l'intercalation, le potentiel chimique du lithium augmente dans notre simulation. Cependant, dans les expériences, l'intercalation correspond à une décharge de la batterie et à une diminution du potentiel mesuré.

Afin de pouvoir mieux comparer les résultats, le potentiel chimique du lithium est soustrait à un potentiel arbitraire de $1,5 \text{ eV}$, pouvant correspondre au potentiel chimique du lithium au sein de l'électrolyte par exemple. Ainsi, le potentiel observé n'est plus celui du lithium dans le graphite, mais bien une différence de potentiel entre divers éléments d'une batterie. Cette différence de

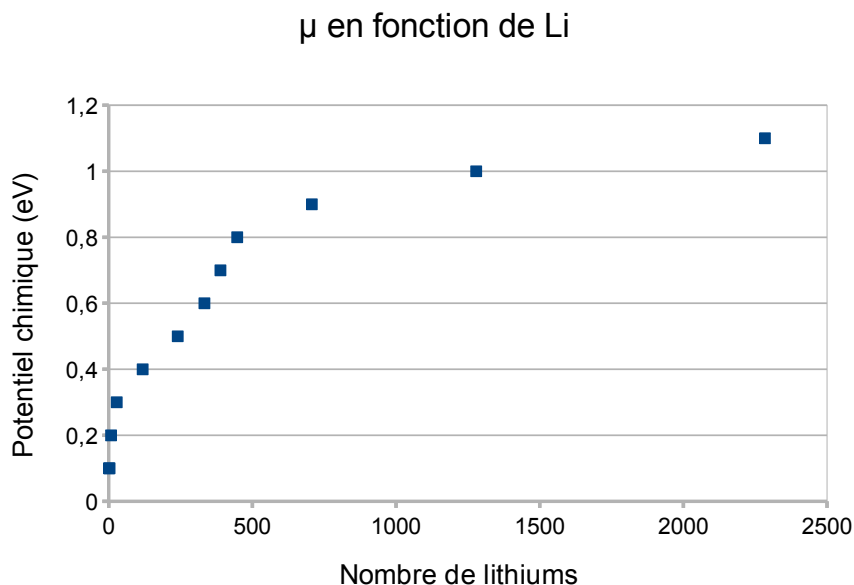


FIGURE 9.13 – Potentiel chimique du lithium en fonction du nombre de lithiums au sein du graphite, lors d'une charge complète.

potentiel est présenté figure 9.14, en fonction de la concentration en lithium dans l'électrode.

Plusieurs régions sont visibles sur cette courbe. Nous allons les décrire en fonction de la hausse de la concentration en lithium en sein du graphite. La première phase correspond à une baisse rapide du potentiel, de 0 à 5% de lithiums. Cette phase est très diluée, les lithiums sont en faible concentration et n'interagissent pas les uns les autres. Il s'agit d'une monophasé de lithium très dilué.

La phase suivante présente un premier plateau, dans la gamme de concentration de 5 à 15%. Le potentiel évolue moins rapidement, à une valeur permettant l'inclusion de lithiums à plus haute concentration. Cette phase n'est pas ordonnée, les lithiums en faible concentration se répartissent de façon homogène au sein de la structure. Il y a deux phases : une première en lithium très dilué, où ils n'interagissent pas, et une seconde où les lithiums commencent à interagir, mais sont toujours dilués.

Le prochain changement de potentiel de produit entre 15 et 20% de site occupés. On voit apparaître les premiers domaines. Ces domaines sont des stades II, mais dont les îles ne sont pas compactes. En effet la concentration en lithium au sein des îles est proche de 50%. trois galeries sont présentées figure 9.15. Ces galeries permettent de voir que le lithium se répartit en stade II, mais que les domaines ne sont pas compacts : on obtient une monophasé de stade II dilué. En effet les îles contiennent environ 50% de sites vacants.

Ce stade II dilué est un effet de cinétique. Dans le diagramme des phases que nous avons établi pour notre modèle, le stade II dilué n'apparaît pas en tant que

phase stable. Cependant, la stabilisation énergétique induite par un stade III compact par rapport à un stade II dilué est relativement faible ($0,06 \text{ eV}$ pour une température de 500 K). Ainsi, comme passer d'un stade dilué à un stade II dilué nécessite moins de mouvements que passer à un stade III compact, le stade II dilué est favorisé par la cinétique ainsi que la haute température.

Enfin, un dernier plateau occupe la majorité de la gamme de concentration : de 20% à 100%. Cette phase couvre une importante gamme de concentration, et plusieurs phénomènes se produisent. Au début, de 20% à 50%, la concentration en lithium au sein des îles augmente. Les îles du bord de l'électrode sont les premières à se densifier. Ensuite, un domaine de stade I apparaît au bord de

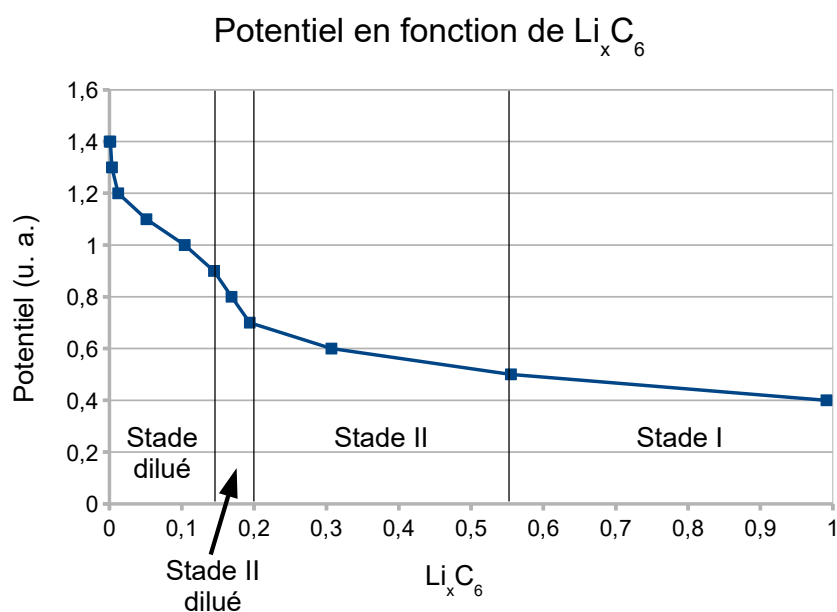


FIGURE 9.14 – Potentiel en fonction de la concentration x en lithium, au sein de Li_xC_6 , lors d'une charge complète.

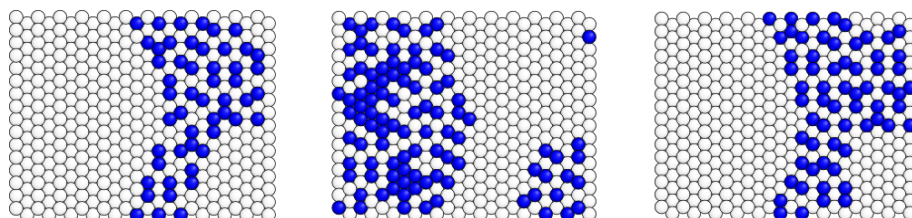


FIGURE 9.15 – Vue de trois galeries de graphite lithié. Ces galeries correspondent à un potentiel chimique du lithium de $0,80 \text{ eV}$, pour une concentration de 20%. Le lithium se répartit au sein de trois domaines, de stade II. Au sein des îles, le lithium n'occupe que 50% des sites d'intercalation.

l'électrode, puis se propage jusqu'à occuper tout le système. Il y a donc tout d'abord une biphasse stade II dilué/stade II compact, puis une biphasse stade II compact/stade I.

Les différents stades sont visibles figure 9.16. La concentration x , en Li_xC_6 , y est représentée en fonction de la profondeur de l'électrode, pour plusieurs concentrations.

À 447 lithiums, soit $x = 0,20$, le lithium est uniformément réparti le long de l'électrode, qui contient des domaines en stade II. La concentration au sein des îles est donc de 0,40, ce qui montre que les îles ne sont pas compactes.

À 707 lithiums, soit 0,30, la concentration en lithium augmente en commençant par le bord de l'électrode. Elle atteint 0,50 pour un stade II, les îles proches du bord de l'électrode sont donc devenues compactes.

À 1279 lithiums, soit 0,55, la concentration en lithium montre la cohabitation de trois phases. La première est un stade I, de concentration $x = 1$ dans les deux premiers ångströms. La seconde est un domaine de stade II de 2 à 5,5 Å, où les îles sont compactes. Enfin, de 5,5 à 8,5 Å, subsiste un domaine de stade II de concentration $x = 0,35$. La concentration au sein des îles est donc de 0,70.

À 2284 lithiums, $x = 1$ et l'électrode est complètement remplie de lithiums.

Ainsi, même si la variation de potentiel chimique n'est pas fortement visible, plusieurs phases apparaissent dans ce dernier plateau où $0,20 < x < 1$. Il y a cependant bien une variation de potentiel de 0,10 à $x = 0,50$, qui correspond du passage de stade II au stade I. Afin de confirmer ce résultat, il faudrait réaliser la même simulation avec un pas plus réduit sur le potentiel chimique.

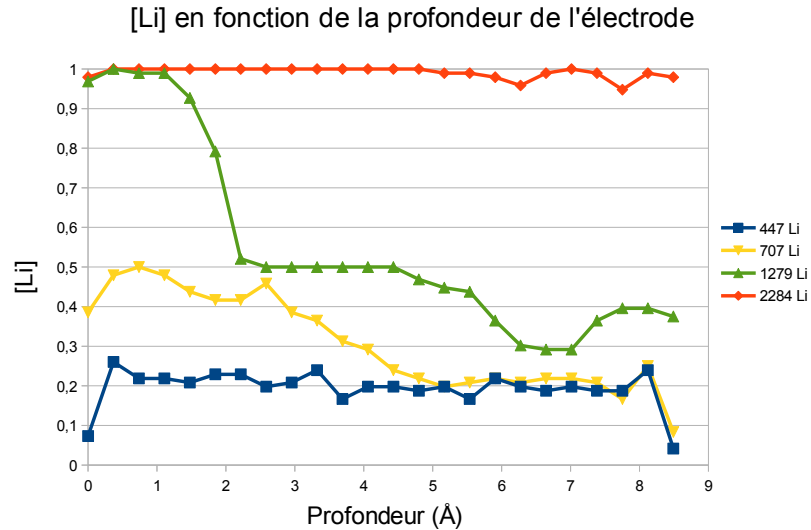


FIGURE 9.16 – Concentration en lithium au sein de l'électrode, en fonction de la profondeur, pour différentes concentrations totales.

Ceci permettrait d'affiner la précision sur μ , afin scinder plus clairement les plateaux. La disparition des plateaux peut en effet être due à une charge trop rapide de l'électrode[41].

Cette charge complète reproduit les résultats expérimentaux[99] montrés figure 9.8. Les changements de potentiel sont observés aux mêmes concentrations : $C_{max}/4$ et $C_{max}/2$. Le modèle que nous avons développé permet donc de reproduire le comportement macroscopique de l'intercalation du lithium. D'autres expériences avec des un nombre de pas augmenté, ainsi qu'une variation plus fine du potentiel chimique permettrait d'affiner les résultats afin d'obtenir une meilleure correspondance avec les expériences, ou d'analyser les écarts.

La principale limitation de cette série de simulations est la haute température. En effet, cette température n'est pas réaliste car les batteries prennent feu à ces températures, à cause du point d'inflammabilité relativement bas des électrolytes[45]. Même si notre technique d'échantillonnage a permis de réaliser une charge complète, avec un système plus grand, il est impossible de réaliser une simulation de graphite à stade I, pour un système assez grand pour voir des domaines non-infinis, et à température réaliste.

Afin de pouvoir poursuivre cette étude et de construire un modèle macroscopique complet, il faudrait pouvoir réaliser l'expérience décrite ci-dessus. Une solution est donc de développer un KMC en domaines, afin de pouvoir changer l'échelle du système ainsi que sa température de simulation. Notre modèle énergétique fonctionne, et permet de reproduire certains résultats macroscopiques. Réaliser ces simulations permettrait de construire un modèle continu, qui prenant en compte différents paramètres tels que l'énergie effective de migration, l'énergie de liaison entre les intercalants, simulerait les changements de phase dans les GIC.

9.3 Charge rapide

Nous avons vu, dans la partie précédente, la charge complète d'une électrode en graphite. Le modèle que nous avons créé reproduit certains comportements expérimentaux, dont notamment l'existence de plateaux de potentiels en fonction de la concentration en lithium, et la propagation des changements de phase à partir du bord de l'électrode.

Cependant notre étude est limitée par la technique de simulation que nous utilisons. En effet, il nous est impossible de réduire la température de simulation à celle de l'expérience, et le système simulé est trop restreint pour observer le mouvement des domaines.

9.3.1 Les expériences

C'est pourquoi, dans cette partie, nous allons observer si notre simulation peut reproduire un autre phénomène expérimental : la variation de la capacité de la batterie en fonction du courant de charge. Ce résultat est parfois présenté comme la variation de la densité énergétique en fonction de la densité de puissance.

La figure 9.17 présente la capacité de décharge d'une électrode de graphite lithié lors de cycles d'intercalation[96]. Deux phénomènes sont visibles : le premier concerne la baisse de la capacité au fur et à mesure des cycles, et l'autre

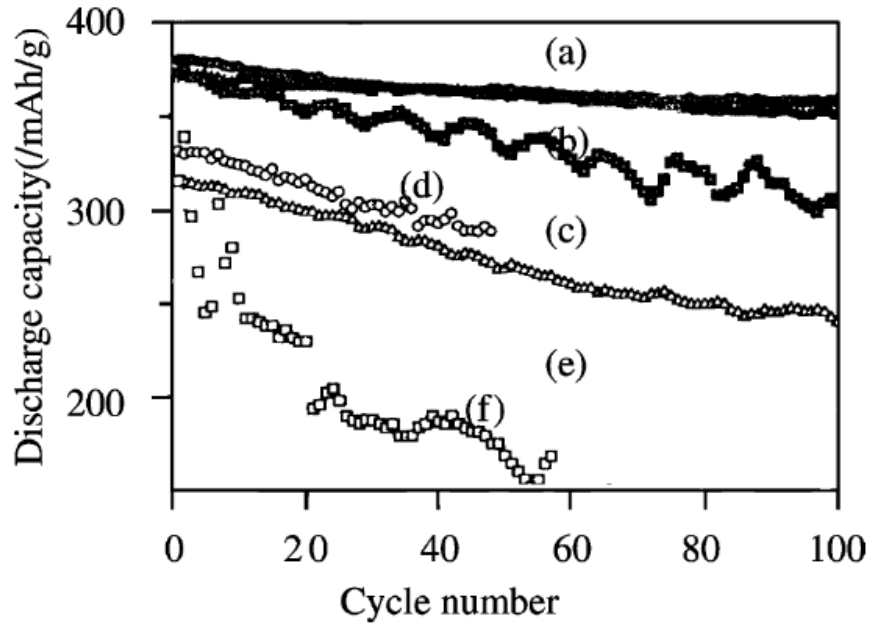


FIGURE 9.17 – Performance lors de cycles d’intercalation de lithium dans du graphite naturel (courbes d, e et f) et d’échantillons traités avec de l’aluminium (courbes a, b et c). Les cercles, triangles et rectangles sont respectivement des taux de charge de $0,2 C$, $0,5 C$ et $1 C$. Données extraites de Kim *et al.*[96].

est la variation de la capacité en fonction du courant de décharge.

La diminution de la capacité lors des cycles est irréversible, nous ne pouvons donc pas la reproduire avec notre modèle. Il s’agit de plus d’un phénomène variant avec un traitement de surface des particules de graphite, donc dû à la SEI et non au comportement du lithium au sein du graphite.

Le second phénomène est la diminution de la capacité, à cycle comparable, en fonction du courant de charge. Plus le courant de charge est élevé, plus la capacité de l’électrode est réduite. Ce phénomène s’observe aussi bien sur les particules avec traitement de surface que sans. Il est donc possible qu’il s’agisse d’un phénomène interne à l’électrode.

La figure 9.18 montre le même phénomène lors d’une intercalation de lithium au sein du graphite[41]. Ainsi, en passant d’une vitesse de décharge de $C/20$ à C , 20% de la capacité de l’électrode sont perdus. Cette expérience souligne également une autre variation de comportement en fonction de la vitesse de décharge de la batterie.

La charge lente, à un taux de $C/20$, montre le comportement déjà étudié dans la précédente partie 9.2. Plusieurs plateaux de tension sont visibles lors de la charge, avec des variations brusques de tension à des concentration Li_xC_6 de $x = 0,2$ et $0,5$. Avec l’augmentation de la vitesse d’intercalation, les plateaux tendent à disparaître. Ainsi, la dérivée de la tension devient plus constante. Ceci pourrait indiquer une disparition des différents stades observés à l’équilibre, et

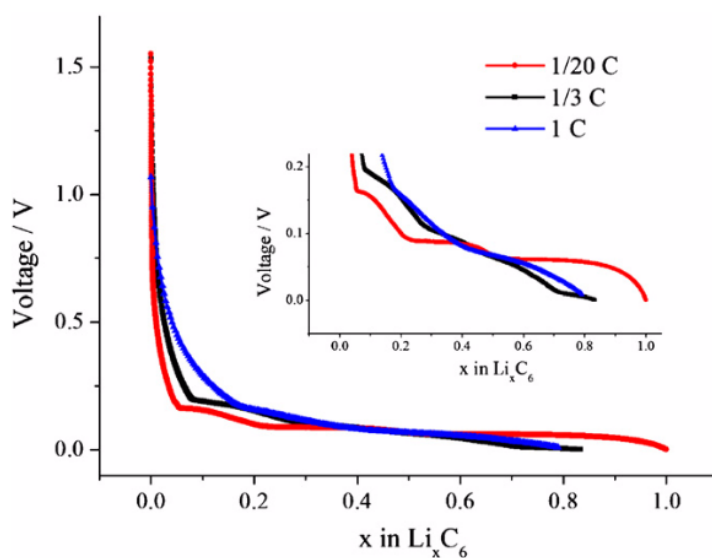


FIGURE 9.18 – Courbe de décharge tension/[Li] pour plusieurs courants, pour des électrodes de graphite lithié. L'encart est un grossissement des courbes. Données extraites de H. He *et al.*, *Electrochimica Acta*, **92**, 2013[41].

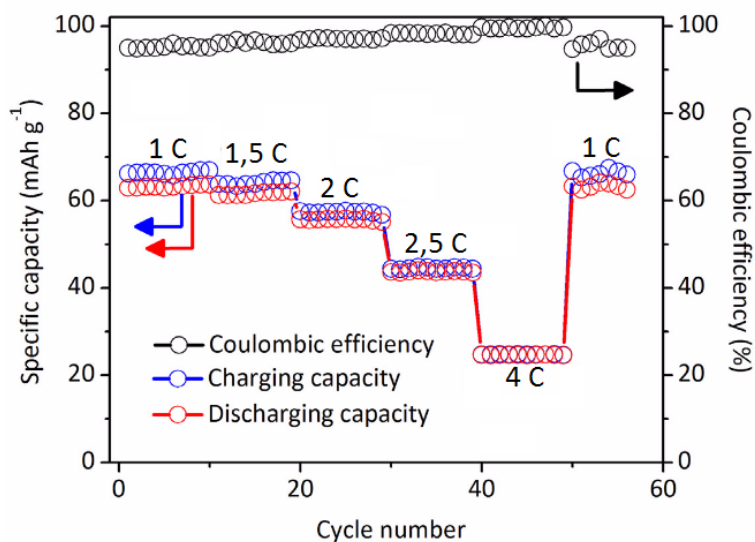


FIGURE 9.19 – Capacité de charge et de décharge d'aluminium intercalé dans du graphite, pour plusieurs courants et cycles. L'efficacité coulombique est également représentée. Données publiées par M. C. Lin *et al.*(2015)[68].

donc un effet purement cinétique sur l'existence de ces phases.

La variation de capacité apparaît aussi avec d'autres intercalants. La figure 9.19 montre la capacité de charge et de décharge, lors de plusieurs cycles, d'une électrode de graphite où s'intercale de l'aluminium[68]. Cette expérience ne montre pas de variation de capacité au fur et à mesure des cycles, ce qui permet de confirmer la décorrélation des deux phénomènes.

La diminution de la capacité entre le courant de charge minimal et maximal est de 60%. De plus, il apparaît que lors de cycles ultérieurs, la capacité de la batterie retrouve son niveau initial à faible courant. Le phénomène est donc réversible, ce qui permet de l'étudier. En effet, notre modèle est réversible et tout phénomène irréversible ne peut être reproduit par nos simulations.

Il apparaît donc expérimentalement une variation de la capacité lors de l'intercalation, en fonction de la vitesse d'intercalation. Cette variation s'accompagne de la disparition progressive des stades avec l'augmentation courant. Nous allons étudier ces deux phénomènes dans la partie suivante.

9.3.2 La simulation

La variation de capacité ainsi que la disparition des stades est corrélée au courant utilisé pour réaliser l'intercalation. Dans nos simulations nous ne pouvons pas directement contrôler la vitesse d'intercalation. Il est cependant possible de reproduire cet effet en faisant varier le potentiel chimique de l'intercalant.

Un potentiel chimique faible va nous permettre de reproduire un courant faible car, statistiquement, pour un même temps de simulation, la probabilité d'insérer un intercalant sera plus faible. Ainsi la simulation sera plus proche de la thermodynamique. À l'opposée, un potentiel fort va favoriser l'intercalation par rapport à la migration des intercalants au sein du graphite, en mettant en évidence les effets de la cinétique.

Nous allons utiliser le même système que précédemment, afin de pouvoir comparer les résultats. Le système est ainsi constitué d'une boîte de $16 \times 12 \times 6$ mailles unitaires, soit 2304 sites possibles d'intercalation. Les conditions aux bords sont périodiques sur \vec{y} et \vec{z} . Le système initial est un stade III, réparti en 6 domaines sur \vec{x} et deux sur \vec{y} .

Les simulations ont été réalisées pour des potentiels chimiques de 0,90 eV, dont les résultats ont été présentés précédemment, et au dessus. La température est conservée à 500 K, et le nombre de pas de KMC a été fixé à 5×10^6 .

Lors de l'intercalation à 0,90 eV, on observe une transition de stade III à stade II. Le changement de phase démarre au bord de l'électrode avant de se propager au centre de l'électrode. Le processus complet s'effectue en 6 échantillonnages.

Pour les potentiels chimiques plus élevés, le stade II n'apparaît pas. L'état final obtenu est directement un stade I, obtenu en une seule simulation. Le courant de décharge de la batterie est donc bien supérieur à celui de la simulation précédente. Le stade I apparaît toujours au bord de l'électrode avant de se propager au centre. La concentration est de LiC_6 dans toute l'électrode, il n'y a plus de diminution de la concentration en lithium en fonction de la profondeur de l'électrode.

Ainsi, si l'on reproduit la disparition des stades intermédiaires, on n'observe aucune diminution de la capacité de l'électrode. Ceci peut s'expliquer par la

haute température de la simulation. En effet, à 500 K , les domaines sont moins stables et la transition stade III à stade I peut se réaliser.

Nous avons réalisé une autre simulation à plus basse température : 350 K . Le résultat de 7 échantillonnages est montré figure 9.20. Deux différents domaines apparaissent : un premier de stade I au bord de l'électrode, un second de stade III occupant le reste de l'électrode. La température plus basse rend le mouvement des îles très lent, et la simulation s'arrête car les lithiums ne parviennent plus à parvenir au cœur de l'électrode.

Avec un potentiel chimique légèrement inférieur, à $0,85\text{ eV}$, le résultat varie sensiblement. La figure 9.21 présente une coupe de l'électrode après 12 échantillonnages. L'entrée des lithiums s'effectue par le bord gauche de l'électrode. L'entrée de l'électrode contient deux galeries vides. Elle a mis plus d'échantillonnages pour arriver à la même concentration (11 simulations pour 920 lithiums contre 7 précédemment).

Ces deux simulations n'ont pas atteint un état stable, qui serait un stade I à cette température pour un potentiel chimique supérieur à $0,72\text{ eV}$. Le potentiel le plus faible a atteint une concentration plus élevée, grâce aux galeries restées vides qui permettent à l'intercalation de continuer sans créer un domaine de

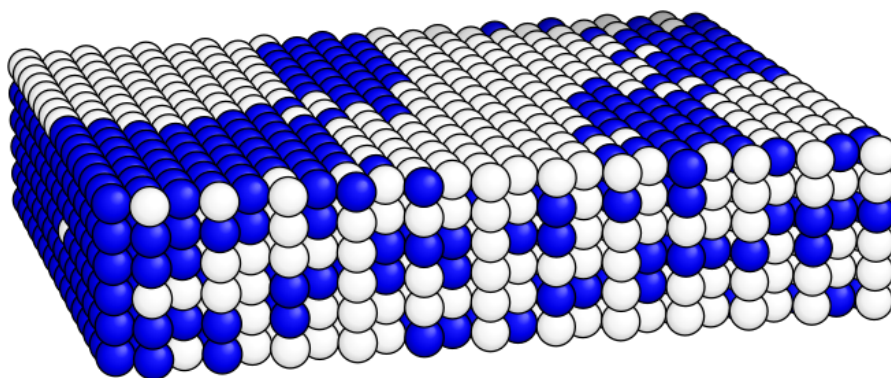


FIGURE 9.20 – État final après 7 échantillonnages à 350 K . À gauche se situe le bord d'entrée des lithiums. L'état final présente un premier domaine en stade I au bord de l'électrode, un stade III sur le reste du système.

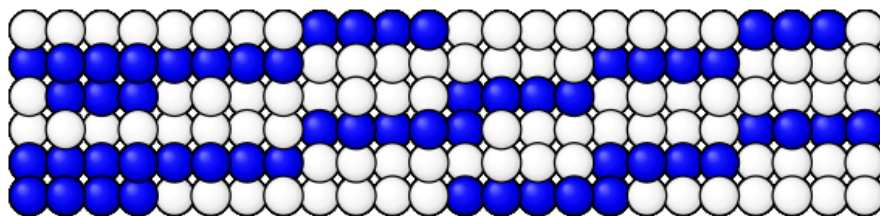


FIGURE 9.21 – Coupe de l'état final après 12 échantillonnages à 350 K . À gauche se situe le bord d'entrée des lithiums. L'état final présente un premier domaine en stade II au bord de l'électrode, un stade III sur le reste du système.

stade I.

La baisse de capacité pour les charges rapides peut donc venir de la création d'un stade I au bord des particules de graphite. Les sites d'intercalation disponibles sont donc au centre de l'électrode, auquel les intercalants n'ont pas accès dans un temps réaliste d'utilisation.

Il faudrait cependant confirmer ce résultat avec des simulations qui atteignent un état stable. Nous atteignons ici les limites de l'échantillonnage, comme pour l'analyse de la charge complète. La taille limitée du système rend également difficile l'analyse de la variation de la concentration de l'intercalant en fonction de la profondeur dans l'électrode.

Nous avons montré que les stades ne sont visibles que lorsque la cinétique d'intercalation est lente. Une intercalation plus rapide crée directement un domaine de stade I. Une explication possible à la baisse des capacités en fonction du courant de charge est que ce domaine de stade I empêche les intercalants de diffuser au centre des particules de graphite.

9.3.3 Conclusion et perspectives

Nous avons étudié le processus d'intercalation du lithium dans le graphite. Nous avons vu que ces problématiques sont communes au processus d'intercalation, et ce pour divers matériaux tant au niveau de l'intercalant que de l'hôte. Nous avons concentré notre étude sur le phénomène d'empilement, qui crée des domaines de différents stades au sein du matériau. Nous avons analysé l'évolution de ces domaines en fonction du potentiel chimique de l'intercalant et de la profondeur de l'électrode.

En nous basant sur des simulations *ab initio*, nous avons construit un modèle permettant de réaliser des simulations MC reproduisant le phénomène d'empilement. Dans un premier temps nous avons pu reproduire le diagramme de phase du graphite lithié.

Nous avons ensuite utilisé ce modèle pour mettre en évidence l'importance des îles dans la migration du lithium au sein du graphite. Les lithiums diffusent jusqu'au cœur de l'électrode en se déplaçant le long des îles, et en circulant d'une île à l'autre par les galeries vides. Le modèle de Daumas-Hérol, supposant l'existence de ces domaines, est donc confirmé.

Nous avons également reproduit certains résultats expérimentaux macroscopiques. Nous avons pu réaliser la charge complète d'une électrode et observer la variation du potentiel en fonction de la concentration en lithium. Nous avons également proposé une explication de la variation de capacité observée en fonction du courant de charge.

Les principales limites de nos simulations sont liées aux conditions de simulation. La température de nos simulation est très élevée par rapport aux expériences, et le système très réduit en taille. Afin de pouvoir construire un modèle continu, qui serait capable de répliquer la vitesse de propagation des domaines, il faudrait simuler de plus grands domaines et vérifier nos assertions à la température des expériences.

Utiliser le même modèle dans un KMC en domaines permettrait de résoudre ces problèmes. Il serait alors possible de simuler des systèmes plus grands, à plus basse température. Cela permettrait de mesurer la vitesse de propagation des domaines en fonction du potentiel chimique, et l'influence de la température. Un

autre phénomène mesurable avec précision serait la variation de concentration spatiale des intercalants au sein de l'hôte.

Généraliser ces observations à n'importe quel hôte et intercalant offrirait la possibilité d'optimiser par la simulation la taille des particules au sein des électrodes, et de prévoir l'effet de la variation de leur taille.

Conclusion

Cette thèse synthétise et présente mes résultats concernant l'étude de la cinétique des matériaux pour l'énergie. Les exigences croissantes dans le secteur de l'énergie nécessitent de mettre en place des stratégies d'innovation performantes, capables de proposer des matériaux adaptés à chaque problématique à moindre coût. Il n'est plus possible de continuer à développer des matériaux par essais et erreurs, du fait du coût qu'engendre cette stratégie.

Afin de pouvoir répondre à cette demande, cette thèse a abordé trois aspects centrés sur la simulation en lieu et place des expériences. Le premier concerne la création d'une méthode de simulation multi-échelles, le second les défauts dans le silicium photovoltaïque et le troisième le graphite lithié. Ainsi, les méthodes présentées dans un premier temps seront par la suite exploitées afin de pouvoir tester et démontrer leur efficacité, sur deux matériaux exploités à une vaste échelle.

Concernant les méthodes de simulation, nous avons montré comment articuler la simulation à l'échelle macroscopique, par la DFT, avec l'échelle mésoscopique, par les simulations Monte Carlo, avec l'échelle macroscopique, par les modèles continus. Cette stratégie permet de tester les performances de matériaux sans avoir besoin de les synthétiser.

Une première étape de simulation permet d'obtenir les caractéristiques microscopiques des défauts. Il faut alors extraire les énergies de liaisons, qui permettent de prendre en compte les aspects de thermodynamique, et les énergies d'activation qui vont permettre de modéliser les effets de la cinétique.

Ces énergies sont ensuite exploitées par des méthodes de simulations mésoscopiques : les simulations Monte-Carlo. Nous avons proposé des solutions au problème de passage à l'échelle que rencontre l'algorithme de Monte-Carlo cinétique de Bortz-Kalos-Lebowitz.

La première solution exploite les développements récents effectués en parallélisation : le découpage en domaines. Nous avons présenté un moyen de résolution des conflits, compatible avec un algorithme stochastique, et qui permette de conserver un algorithme sans erreur.

Une seconde solution a été proposée, cette fois-ci en exploitant la variabilité statistique intrinsèque aux algorithmes stochastiques : une méthode d'échantillonnage. Nous avons proposé une méthode d'échantillonnage synchrone, ainsi que l'équation permettant de corriger les erreurs de mesure induites par l'échantillonnage.

Enfin, nous avons proposé une méthode de résolution du problème des bassins énergétiques. Les techniques de résolution traditionnelles telles que le calcul des bassins à la volée est coûteuse en temps de calcul. C'est pourquoi nous avons proposé une méthode de pré-traitement analytique, adaptée au cas où le paysage énergétique est connu avant la simulation.

Nous avons ensuite appliqué ces méthodes de simulation au cas du silicium photovoltaïque. De nombreux défauts coexistent dans ce matériau, à des concentrations si faibles qu'il est trop coûteux de chercher à les supprimer par la purification.

Nous avons dans un premier temps analysé le comportement d'un des défauts mis en cause dans la baisse de performances du silicium : le complexe

lacune-oxygène. Nous avons montré qu'un nouveau mouvement de diffusion de l'oxygène au sein du complexe mène à un nouveau mécanisme diffusif : celui du halage, avec une énergie d'activation de $1,50 \text{ eV}$.

En nous basant sur cette analyse, nous avons ensuite construit un modèle continu permettant, à partir d'un set réduit de variables, de reproduire les variations temporelles des concentrations en défauts. Nous nous sommes concentrés sur les défauts formés à partir des lacunes, siliciums interstitiels, carbones substitutionnels et oxygènes interstitiels.

Nous avons pu analyser les résultats de ce modèle, en très bonne corrélation avec les résultats expérimentaux. En plus de montrer la fiabilité du modèle, nous avons pu apporter des indices forts quant à l'existence de C_iI et de la forme C de C_iC_s .

Enfin, nous avons trouvé le chemin réactionnel menant à la formation de O_{i2} , un complexe mis en cause dans la dégradation induite par la lumière, en présence de carbone et de paires de Frenkel. La présence de carbone interstitiel à la même température que VO_2 serait ainsi le principal vecteur de création de ce défaut à des températures inférieures à 800 K .

Le modèle étant performant, et ne requérant que peu de paramètre, il serait intéressant de rajouter les données d'autres défauts que les paires de Frenkel, l'oxygène et le carbone, comme le germanium ou le bore par exemple. Il serait alors possible d'explorer une gamme de matériaux bien plus large, à moindre coût, afin de proposer des stratégies d'ingénierie des défauts ponctuels performantes et à moindre coût.

Enfin, nous avons utilisé la même méthodologie dans le cadre de la diffusion du lithium au sein du graphite. Le graphite lithié est le composant de l'électrode négative des batteries Li-ions. Le phénomène de l'intercalation est globalement méconnu, surtout au niveau atomique.

Le premier résultat que nous avons obtenu est une preuve théorique de l'existence du modèle de Daumas-Hérolld dans le graphite lithié. Nous avons en effet montré que le modèle standard n'est pas compatible avec la cinétique d'un processus d'intercalation.

Dans un second temps, nous avons reproduit certains résultats expérimentaux, comme la variation de potentiels aux bornes de l'électrode en fonction de la concentration en lithium. Nous avons de plus montré que la diffusion des atomes de lithium se produit majoritairement aux bords des îles de lithiums existant à l'intérieur du matériau.

Ces résultats ne sont cependant pas encore suffisants pour pouvoir réaliser un modèle analytique. Il est en effet nécessaire de pouvoir reproduire des boîtes de simulation plus grande afin de pouvoir observer la propagation des domaines au sein de l'électrode de graphite.

Une fois cet objectif atteint, il serait intéressant d'identifier les paramètres clés de la diffusion du lithium en sein du graphite (énergies d'activation, diffusion intra-île, inter-galeries par exemple), afin de pouvoir évaluer quels sont les paramètres essentiels pour accélérer cette diffusion.

Une autre possibilité est de réaliser des calculs sur la métallisation du lithium au sein de l'électrode pour voir si ce paramètre pourrait expliquer la perte de capacité observée lorsqu'une batterie atteint un état de décharge profonde.

Bibliographie

- [1] Atomic reference data for electronic structure calculations. <http://www.nist.gov/pml/data/dftdata/>. Accessed : 2016.
- [2] Global energy statistical yearbook 2016. <https://yearbook.enerdata.net/>. Accessed : 2016.
- [3] Takeshi Abe, Yasukazu Yokota, Yasuo Mizutani, Mitsuru Asano, and Toshio Harada. Bi-intercalation of icl into a stage-5 fecl₃ graphite intercalation compound. *Phys. Rev. B*, 52 :14159–14162, Nov 1995.
- [4] Leland C. Allen and Arnold M. Karo. Basis functions for *Ab Initio* calculations. *Rev. Mod. Phys.*, 32 :275–285, 1960.
- [5] Rosalind J Allen, Chantal Valeriani, and Pieter Rein ten Wolde. Forward flux sampling for rare event simulations. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(46) :463102, 2009.
- [6] H. Ch. Alt, Y. V. Gomeniuk, F. Bittersberger, A. Kempf, and D. Zemke. Far-infrared absorption due to electronic transitions of n-o complexes in czochralski-grown silicon crystals : Influence of nitrogen and oxygen concentration. *Applied Physics Letters*, 87(15), 2005.
- [7] O. O. Awadelkarim, H. Weman, B. G. Svensson, and J. L. Lindstrom. Deep-level transient spectroscopy and photoluminescence studies of electron-irradiated czochralski silicon. *Journal of Applied Physics*, 60(6) :1974, 1986.
- [8] S.H.Anderson Axdal and D.D.L. Chung. A theory for the kinetics of intercalation of graphite. *Carbon*, 25(3) :377 – 389, 1987.
- [9] I. B. Azarov and M. S. Veshchunov. On the theory of point defect recombination in crystals. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 119(3) :473–478, 2014.
- [10] Evgenij Barsoukov, JH Kim, CO Yoon, and Hosull Lee. Kinetics of lithium intercalation into carbon anodes : in situ impedance investigation of thickness and potential dependence. *Solid State Ionics*, 116 :249–261, 1999.
- [11] A.R. Bean and R.C. Newman. Low temperature electron irradiation of silicon containing carbon. *Solid State Communications*, 8(3) :175 – 177, 1970.
- [12] Hanns-peter Boehm, Ralph Setton, and Eberhard Stumpp. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Pure & applied chemistry*, 66(9) :1893–1901, 1994.

- [13] Alfred B Bortz, Malvin H Kalos, and Joel L Lebowitz. A new algorithm for monte carlo simulation of ising spin systems. *Journal of Computational Physics*, 17(1) :10–18, 1975.
- [14] Karsten Bothe and Jan Schmidt. Electronically activated boron-oxygen-related recombination centers in crystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 99(1) :-, 2006.
- [15] G. Brenet, D. Timerkaeva, E. N. Sgourou, C. A. Londos, D. Caliste, and P. Pochet. An atomistic vision of the mass action law : Prediction of carbon/oxygen defects in silicon. *Journal of Applied Physics*, 118(12), 2015.
- [16] M. Broussely, Ph. Biensan, F. Bonhomme, Ph. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, and R.J. Staniewicz. Main aging mechanisms in li ion batteries. *Journal of Power Sources*, 146(1–2) :90 – 96, 2005.
- [17] Stephen L Campbell, Jean-Philippe Chancelier, and Ramine Nikoukhah. Modeling and simulation in scilab. In *Modeling and Simulation in Scilab/Scicos with ScicosLab 4.4*, pages 73–106. Springer, 2010.
- [18] Abhijit Chatterjee and Arthur F. Voter. Accurate acceleration of kinetic monte carlo simulations through the modification of rate constants. *The Journal of Chemical Physics*, 132(19), 2010.
- [19] A. Chroneos, C. a. Londos, E. N. Sgourou, and P. Pochet. Point defect engineering strategies to suppress a-center formation in silicon. *Applied Physics Letters*, 99(24) :241901, 2011.
- [20] Thomas H Cormen. *Introduction to algorithms*. MIT press, 2009.
- [21] J. R. Dahn. Phase diagram of li_xc_6 . *Phys. Rev. B*, 44 :9170–9177, Nov 1991.
- [22] M. A. Dumas and N. Hérold. Phase diagram of li_xc_6 . *C. R. Acad. Sci.*, 268 :373, 1969.
- [23] G. Davies and E. C. Lightowers. A model for radiation damage effects in carbon-doped crystalline silicon. *Semiconductor Science and Technology*, 524, 1987.
- [24] Gouri Dhatt, Emmanuel Lefrançois, and Gilbert Touzot. *Finite element method*. John Wiley & Sons, 2012.
- [25] Ayrat M Dimiev, Sergei M Bachilo, Riichiro Saito, and James M Tour. Reversible formation of ammonium persulfate/sulfuric acid graphite intercalation compounds and their peculiar Raman spectra. *ACS nano*, 6(9) :7842–9, 2012.
- [26] Ayrat M Dimiev, Gabriel Ceriotti, Natnael Behabtu, Dante Zakhidov, Matteo Pasquali, Riichiro Saito, and James M Tour. Direct real-time monitoring of stage transitions in graphite intercalation compounds. *ACS nano*, 7(3) :2773–80, 2013.
- [27] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, 51(1) :1–186, 2002.
- [28] S. Dubois, N. Enjalbert, and J. P. Garandet. Slow down of the light-induced-degradation in compensated solar-grade multicrystalline silicon. *Applied Physics Letters*, 93(10) :-, 2008.

- [29] E Fehlberg. Low-order classical runge-kutta formulas with step size control and their application to some heat transfer problems. *Nasa technical report*, 1969.
- [30] Jacques Ferber. *Multi-agent systems : an introduction to distributed artificial intelligence*, volume 1. Addison-Wesley Reading, 1999.
- [31] Todd R. Ferguson and Martin Z. Bazant. Phase transformation dynamics in porous battery electrodes. *Electrochimica Acta*, 146 :89 – 97, 2014.
- [32] Kristen A Fichthorn and Yangzheng Lin. A local superbasin kinetic monte carlo method. *The Journal of chemical physics*, 138(16) :164104, 2013.
- [33] Kristen A Fichthorn and W Hh Weinberg. Theoretical foundations of dynamical monte carlo simulations. *The Journal of chemical physics*, 95(2) :1090–1096, 1991.
- [34] J.-S. Filhol, C. Combelles, R. Yazami, and M.-L. Doublet. Phase diagrams for systems with low free energy variation : A coupled theory/experiments method applied to li-graphite. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(10) :3982–3988, 2008.
- [35] J. R. Troxell G. D. Watkins and A.P. Chatterjee. *Defects and Radiation Effects in Semiconductors*. 1978.
- [36] R.C. Newman G. Davies. *Hand-book in Semiconductors*, volume 3. Elsevier, 1994.
- [37] Luigi Genovese, Alexey Neelov, Stefan Goedecker, Thierry Deutsch, Seyed Alireza Ghasemi, Alexander Willand, Damien Caliste, Oded Zilberberg, Mark Rayson, Anders Bergman, and Reinhold Schneider. Daubechies wavelets as a basis set for density functional pseudopotential calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 129(1), 2008.
- [38] Luigi Genovese, Brice Videau, Matthieu Ospici, Thierry Deutsch, Stefan Goedecker, and Jean-François Méhaut. Daubechies wavelets for high performance electronic structure calculations : The bigdft project. *Comptes Rendus Mécanique*, 339(2) :149–164, 2011.
- [39] D. Guerard and A. Herold. Intercalation of lithium into graphite and other carbons. *Carbon*, 13(4) :337 – 345, 1975.
- [40] Laurence J. Hardwick, Matthias Hahn, Patrick Ruch, Michael Holzapfel, Werner Scheifele, Hilmi Buqa, Frank Krumeich, Petr Novák, and Rüdiger Kötz. An in situ raman study of the intercalation of supercapacitor-type electrolyte into microcrystalline graphite. *Electrochimica Acta*, 52(2) :675 – 680, 2006.
- [41] Hao He, Chen Huang, Cai-Wu Luo, Juan-Juan Liu, and Zi-Sheng Chao. Dynamic study of li intercalation into graphite by in situ high energy synchrotron xrd. *Electrochimica Acta*, 92 :148 – 152, 2013.
- [42] Graeme Henkelman, Blas P Uberuaga, and Hannes Jónsson. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of chemical physics*, 113(22) :9901–9904, 2000.
- [43] F. Horn and R. Jackson. General mass action kinetics. *Arch. Rational. Mech. Anal.*, 47(2) :81, 1972.
- [44] Mark F Horstemeyer. *Integrated Computational Materials Engineering (ICME) for metals : using multiscale modeling to invigorate engineering design with science*. John Wiley & Sons, 2012.

- [45] P. Isken, C. Dippel, R. Schmitz, R.W. Schmitz, M. Kunze, S. Passerini, M. Winter, and A. Lex-Balducci. High flash point electrolyte for use in lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 56(22) :7530 – 7535, 2011.
- [46] Torben Jacobsen and Keld West. Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry. *Electrochimica Acta*, 40(2) :255 – 262, 1995.
- [47] G. Kirzenow. Kinetics of stage ordering and stage transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :2810–2813, 1985.
- [48] G Korniss, MA Novotny, H Guclu, Zoltán Toroczkai, and Per Arne Rikvold. Suppressing roughness of virtual times in parallel discrete-event simulations. *Science*, 299(5607) :677–679, 2003.
- [49] G Korniss, Zoltán Toroczkai, MA Novotny, and Per Arne Rikvold. From massively parallel algorithms and fluctuating time horizons to nonequilibrium surface growth. *Physical review letters*, 84(6) :1351, 2000.
- [50] Sridevi Krishnan, Gilles Brenet, Eduardo Machado-Charry, Damien Caliste, Luigi Genovese, Thierry Deutsch, and Pascal Pochet. Revisiting the domain model for lithium intercalated graphite. *Applied Physics Letters*, 103(25) :251904, 2013.
- [51] F Lancon, L Billard, W Chambron, and A Chamberod. Simulation of interstitial diffusion in an amorphous structure. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 15(7) :1485, 1985.
- [52] Antonio C Lasaga. Transition state theory. *Rev. Mineral. ;(United States)*, 8, 1981.
- [53] EV Lavrov, L Hoffmann, and BB Nielsen. Local vibrational modes of the metastable dicarbon center (c s-c i) in silicon. *Physical Review B*, 60(11) :1–6, 1999.
- [54] Michele Lazzeri, Claudio Attaccalite, Ludger Wirtz, and Francesco Mauri. Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion : Failure of lda and gga dft functionals in graphene and graphite. *Phys. Rev. B*, 78 :081406, 2008.
- [55] S. Legrand, A. P. et Flandrois. *Chemical physics of intercalation*. Plenum press, 1987.
- [56] Jerzy Leszczynski and Manoj Shukla. *Practical aspects of computational chemistry : methods, concepts and applications*. Springer Science & Business Media, 2009.
- [57] M. D. Levi and D. Aurbach. Simultaneous measurements and modeling of the electrochemical impedance and the cyclic voltammetric characteristics of graphite electrodes doped with lithium. *J. Phys. Chem. B*, 101 :4630–4640, 1997.
- [58] C. A. Londos, A. Andrianakis, E. N. Sgourou, V. Emtsev, and H. Ohyama. Effect of germanium doping on the annealing characteristics of oxygen and carbon-related defects in czochralski silicon. *Journal of Applied Physics*, 107(9) :-, 2010.
- [59] C. a. Londos, E. N. Sgourou, D. Timerkaeva, a. Chroneos, P. Pochet, and V. V. Emtsev. Impact of isovalent doping on radiation defects in silicon. *Journal of Applied Physics*, 114(11) :113504, 2013.

- [60] C.a. Londos, M.S. Potsidi, and E. Stakakis. Carbon-related complexes in neutron-irradiated silicon. *Physica B : Condensed Matter*, 340-342 :551–555, 2003.
- [61] CA Londos, NV Sarlis, and LG Fytros. Isochronal annealing studies of the oxygen–vacancy centres in neutron-irradiated si. *physica status solidi (a)*, 163(2) :325–335, 1997.
- [62] CA Londos, E N Sgourou, a Chroneos, and V V Emtsev. Carbon, oxygen and intrinsic defect interactions in germanium-doped silicon. *Semiconductor Science and Technology*, 26(10) :105024, 2011.
- [63] CA Londos, EN Sgourou, A Andrianakis, A Misiuk, VV Emtsev, and H Ohyama. *Solid State Phenomena Vols.*, 178-179 :147–153, 2011.
- [64] George Marsaglia, Arif Zaman, and Wai Wan Tsang. Toward a universal random number generator. *Statistics & Probability Letters*, 9(1) :35 – 39, 1990.
- [65] Enrique Martínez, Jaime Marian, Malvin H Kalos, and José Manuel Perlado. Synchronous parallel kinetic monte carlo for continuum diffusion-reaction systems. *Journal of Computational Physics*, 227(8) :3804–3823, 2008.
- [66] a. Mattoni, F. Bernardini, and L. Colombo. Self-interstitial trapping by carbon complexes in crystalline silicon. *Physical Review B*, 66(19) :195214, 2002.
- [67] W. V. Mayneord. John alfred valentine butler. 14 february 1899-16 july 1977. *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society*, 25 :144–178, 1979.
- [68] Bingan Lu Yingpeng Wu Di-Yan Wang Mingyun Guan Michael Angell Changxin Chen Jiang Yang Bing-Joe Hwang Meng-Chang Lin, Ming Gong and Hongjie Dai. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery. *Nature*, 520 :324–328, 2015.
- [69] Nicholas Metropolis. The beginning of the monte carlo method. *Los Alamos Science*, 15(584) :125–130, 1987.
- [70] Nicholas Metropolis and S. Ulam. The monte carlo method. *Journal of the American Statistical Association*, 44(247) :335–341, 1949.
- [71] Vincent Meunier, Jeremy Kephart, Christopher Roland, and Jerry Bernholc. *Ab Initio* investigations of lithium diffusion in carbon nanotube systems. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :075506, Feb 2002.
- [72] F Montalenti and AF Voter. Exploiting past visits or minimum-barrier knowledge to gain further boost in the temperature-accelerated dynamics method. *The Journal of chemical physics*, 116(12) :4819–4828, 2002.
- [73] Keith W Morton and David Francis Mayers. *Numerical solution of partial differential equations : an introduction*. Cambridge university press, 2005.
- [74] Normand Mousseau and GT Barkema. Traveling through potential energy landscapes of disordered materials : The activation-relaxation technique. *Physical Review E*, 57(2) :2419, 1998.
- [75] R. Newman. Oxygen diffusion and precipitation in czochralski silicon. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12(25) :335–365, 2000.

- [76] R. C. Newman, J. H. Tucker, A. R. Brown, and S. A. McQuaid. Hydrogen diffusion and the catalysis of enhanced oxygen diffusion in silicon at temperatures below 500c. *Journal of Applied Physics*, 70(6), 1991.
- [77] R. Nishitani, Y. Uno, and H. Suematsu. *In situ* observation of staging in potassium-graphite intercalation compounds. *Phys. Rev. B*, 27 :6572–6575, May 1983.
- [78] Michikazu Hara Norio Takami, Asako Satoh and Takahisa Ohsaki. Structural and kinetic characterization of lithium intercalation into carbon anodes for secondary lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 142 :371–379, 1995.
- [79] Shuichi Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52(2) :255–268, 1984.
- [80] A. S. Oates and R. C. Newman. Involvement of oxygen-vacancy defects in enhancing oxygen diffusion in silicon. *Applied Physics Letters*, 49(5), 1986.
- [81] John P. Perdew, Matthias Ernzerhof, and Kieron Burke. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*, 105(22) :9982–9985, 1996.
- [82] Kristin Persson, Yoyo Hinuma, Ying Meng, Anton Van der Ven, and Gerbrand Ceder. Thermodynamic and kinetic properties of the li-graphite system from first-principles calculations. *Physical Review B*, 82(125416) :1–9, 2010.
- [83] V. Quemener, B. Raeissi, F. Herklotz, L. I. Murin, E. V. Monakhov, and B. G. Svensson. Kinetics study of vacancy–oxygen-related defects in monocrystalline solar silicon. *physica status solidi (b)*, 251(11) :2197–2200, 2014.
- [84] Stephen A Rice. *Diffusion-limited reactions*, volume 25. Elsevier, 1985.
- [85] James E. Saal, Scott Kirklin, Muratahan Aykol, Bryce Meredig, and C. Wolverton. Materials design and discovery with high-throughput density functional theory : The open quantum materials database (oqmd). *JOM*, 65(11) :1501–1509, 2013.
- [86] S. A. Safran. Phase diagrams for staged intercalation compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 44 :937–940, 1980.
- [87] Beat Sahli and Wolfgang Fichtner. *Ab initio* molecular dynamics simulation of self-interstitial diffusion in silicon. *Phys. Rev. B*, 72 :245210, 2005.
- [88] T. Sasa, Y. Takahashi, and T. Mukaibo. Ternary lamellar compounds of graphite with aluminum bromide and bromine. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 45 :2250–2254, 1972.
- [89] E. N. Sgourou, D. Timerkaeva, C. a. Londos, D. Aliprantis, a. Chroneos, D. Caliste, and P. Pochet. Impact of isovalent doping on the trapping of vacancy and interstitial related defects in si. *Journal of Applied Physics*, 113(11) :113506, 2013.
- [90] Lin Shao, Jiarui Liu, Quark Y. Chen, and Wei-Kan Chu. Boron diffusion in silicon : the anomalies and control by point defect engineering. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 42(3–4) :65 – 114, 2003.

- [91] Yunsic Shim and Jacques G Amar. Semirigorous synchronous sublattice algorithm for parallel kinetic monte carlo simulations of thin film growth. *Physical Review B*, 71(12) :125432, 2005.
- [92] Y. Shirakawa and H. Yamada-Kaneta. Annealing behavior and atomic composition of substitutional carbon–oxygen complexes in silicon crystals. *Journal of Applied Physics*, 80(7) :4199–4201, 1996.
- [93] T Sinno, E Dornberger, W von Ammon, R.A Brown, and F Dupret. Defect engineering of czochralski single-crystal silicon. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 28(5–6) :149 – 198, 2000.
- [94] J.P. Chancelier S.L. Campbell and R. Nikoukhah. *Modeling and Simulation in SCILAB*. Springer, 2006.
- [95] Heinz Stockinger, Marco Pagni, Lorenzo Cerutti, and Laurent Falquet. Grid approach to embarrassingly parallel cpu-intensive bioinformatics problems. In *e-Science and Grid Computing, 2006. e-Science'06. Second IEEE International Conference on*, pages 58–58. IEEE, 2006.
- [96] Hiromasa Ikuta Yoshiharu Uchimoto* Sung-Soo Kim, Yoshihiro Kadoma and Masataka Wakihara. Electrochemical performance of natural graphite by surface modification using aluminum. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4(8) :109–112, 2001.
- [97] D. Timerkaeva. Ingénierie des éléments légers dans le silicium pour applications photovoltaïques, 2015.
- [98] Kazuaki Toyoura, Yukinori Koyama, Akihide Kuwabara, and Isao Tanaka. Effects of Off-Stoichiometry of LiC₆ on the Lithium Diffusion Mechanism and Diffusivity by First Principles Calculations. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(5) :2375–2379, 2010.
- [99] Yasunobu Iwakoshi Tsutomu Ohzuku and Keiji Sawai. Formation of lithium graphite intercalation compounds in nonaqueous electrolytes and their application as a negative electrode for a lithium ion (shuttlecock) cell. *J. Electrochem. Soc.*, 140 :2490–2498, 1993.
- [100] O. Anatole von Lilienfeld, Ivano Tavernelli, Ursula Rothlisberger, and Daniel Sebastiani. Optimization of effective atom centered potentials for london dispersion forces in density functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :153004, Oct 2004.
- [101] Arthur F Voter, Francesco Montalenti, and Timothy C Germann. Extending the time scale in atomistic simulation of materials. *Annual Review of Materials Research*, 32(1) :321–346, 2002.
- [102] T. R. Waite. Theoretical treatment of the kinetics of diffusion-limited reactions. *Physical Review*, 107(2) :463–470, 1957.
- [103] Zhenhai Wang, Xiang-Feng Zhou, Xiaoming Zhang, Qiang Zhu, Huafeng Dong, Mingwen Zhao, and Artem R. Oganov. Phagraphene : A low-energy graphene allotrope composed of 5–6–7 carbon rings with distorted dirac cones. *Nano Letters*, 15(9) :6182–6186, 2015.
- [104] G. D. Watkins and J. W. Corbett. Defects in irradiated silicon. i. electron spin resonance of the si-a center. *Phys. Rev.*, 121 :1001–1014, Feb 1961.
- [105] George D. Watkins. Intrinsic defects in silicon. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 3(4) :227–235, 2000.

- [106] ZS Wu, W Ren, L Xu, F Li, and HM Cheng. Doped graphene sheets as anode materials with superhigh rate and large capacity for lithium ion batteries. *Acs Nano*, (7) :5463–5471, 2011.
- [107] Kyung-Wan Nam Olaf J. Borkiewicz Jun Cheng Xiao Hua Matthew T. Dunstan Xiqian Yu Kamila M. Wiaderek Lin-Shu Du Karena W. Chapman Peter J. Chupas Xiao-Qing Yang Yan-Yan Hu, Zigeng Liu and Clare P. Grey. Origin of additional capacities in metal oxide lithium-ion battery electrodes. *Nature Materials*, 12 :1130–1136, 2013.
- [108] G. Zumofen and A. Blumen. Survival probabilities in three-dimensional random walks. *Chemical Physics Letters*, 83(2) :372 – 375, 1981.

Résumés

La production et le stockage de l'énergie est un grand défi de notre société. Les propriétés de certains matériaux sont dues principalement aux défauts qu'ils contiennent. Afin d'améliorer les matériaux que nous utilisons, il est nécessaire de pouvoir les modéliser. Ce travail est centré sur l'étude de divers défauts dans deux matériaux, le silicium et le graphite lithié. Au travers de la simulation multi-échelles, nous modélisons les défauts et leur cinétique, afin de pouvoir prédire leur formation mais aussi leur vieillissement.

La première partie est centrée sur les différentes méthodes que nous avons employées. Ces méthodes sont réparties dans trois catégories, qui donnent accès chacune à une échelle de simulation. En démarrant sur des modèles électroniques et des simulations *ab initio*, nous avons pu mener des simulations atomistiques grâce à des algorithmes stochastiques. Ces résultats ont ensuite mené vers des modèles macroscopiques, afin de pouvoir les comparer aux résultats expérimentaux.

La seconde partie développe nos analyses sur les défauts ponctuels dans le silicium : carbones, oxygènes, lacunes et interstitiels. Ces défauts se regroupent et forment des complexes dans le silicium irradié. En analysant le comportement de ces complexes à l'échelle atomique, nous avons pu construire un modèle permettant de simuler la cinétique de multiples défauts, ainsi que la chaîne de réactions, sur plusieurs dizaines d'années. Ainsi, il est possible de déterminer les conditions permettant un meilleur contrôle de la formation et du vieillissement des complexes.

La dernière partie présente l'analyse du graphite lithié. Ce composant de base des batteries lithium-ion est du graphite dans lequel s'intercale des atomes de lithium lors de la charge. La cinétique de la charge prédit le regroupement des atomes en îles, qui se déplacent lors de la charge. La propagation des atomes de lithium des bords de l'électrode vers le centre du graphite est également analysé.

Energy production and storage is a big challenge in our society. The properties of some materials are mainly due to the defects therein. To improve the materials we use, it is necessary to be able to model them. This work focuses on the study of various defects in both materials, silicon and lithium graphite. Through the multi-scale simulation, we model the defects and their kinetics in order to predict their formation but also aging.

The first part focuses on the various methods we used. These methods are divided into three categories, each providing access to a simulation scale. By starting on electronic models with *ab initio* simulations, we were able to simulate defects behavior with atomistic simulations using stochastic algorithm. These results then led to macroscopic models, in order to compare our simulations with the experimental results.

The second part develops our analysis of point defects in silicon : carbon, oxygen, vacancies and interstitials. These defects gather and form complexes in the irradiated silicon. By analyzing the behavior of these complexes at the atomic scale, we could build a model to simulate the kinetics of multiple defects, and the reaction chain, over several decades. Thus, it is possible to determine the conditions for greater control of the formation and aging of various complexes.

The last part presents the analysis of lithium graphite. This component of lithium-ion batteries is made of graphite in which lithium atoms intercalate during charging. The kinetics of the charging predicts the grouping of lithium atoms in islands, which move during charging. The lithium atoms diffusion from the edges of the electrode towards the center of the graphite is also analyzed.