

Université de Montréal

Étude de la formation d'agrégats de défauts ponctuels
et d'impuretés de lithium dans le silicium cristallin par
méthodes Monte-Carlo cinétique.

par

Mickaël Trochet

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en physique

11 décembre 2017

© Mickaël Trochet, 2017

Université de Montréal

Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée

Étude de la formation d'agrégats de défauts ponctuels et d'impuretés de lithium dans le silicium cristallin par méthodes Monte-Carlo cinétique.

présentée par

Mickaël Trochet

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Laurent Lewis

(président-rapporteur)

Normand Mousseau

(directeur de recherche)

François Schiettekatte

(membre du jury)

Matthieu Micoulaut

(examineur externe)

(représentant du doyen de la FAS)

Thèse acceptée le

RÉSUMÉ

Cette thèse est composée de trois articles scientifiques et est séparée en deux parties : «Théorie, Méthodologie et Algorithmie» et «Simulations, Analyses et Résultats». Elle présente nos travaux sur les méthodes numériques atomistiques ainsi que leur application à des systèmes à base de silicium cristallin.

La première partie, composée de trois chapitres, introduit la problématique des processus activés suivis de l'utilisation de la théorie de l'état de transition permettant d'aborder cette thématique. On enchaînera sur les points clés de la méthode de Monte-Carlo cinétique, avec une revue historique des avancées qui ont été faites jusqu'à ce jour. Le second chapitre présente la Technique d'Activation-Relaxation cinétique (ARTc), un algorithme de Monte-Carlo cinétique (KMC) hors réseau avec construction *à la volée* du catalogue des transitions à partir de la Technique d'Activation-Relaxation nouveau (ARTn). ARTn est une méthode de recherche de point de selle sans connaissance a priori de la destination finale. Elle capture entièrement les potentiels effets élastiques pouvant être causés par la présence de défauts ou d'impuretés dans le voisinage proche ou lointain de la région analysée. La première partie se termine par notre premier article, qui traite en détail les récentes additions algorithmiques, de ces cinq dernières années, apportées à ARTc.

S'en suit la seconde partie, composée aussi de trois chapitres, dont le quatrième chapitre est une mise en contexte comportant : les propriétés de base du silicium telles que ses phases cristallines ; une définition des différents types de défauts ponctuels existant dans les cristaux ; une présentation des potentiels interatomiques utilisés ; une introduction sur le phénomène du bruit télégraphique ; les phases binaires c-LiSi ; une discussion sur l'amorphisation rapide

de l'anode de c-Si lors de la première lithiation. Le cinquième chapitre explique l'agrégation et détaille les chemins de diffusions des défauts intrinsèques dans le silicium cristallin. La caractérisation d'amas de défauts intrinsèques et les différentes transitions présentées dans le cinquième chapitre ainsi que les travaux de Jay *et al.* [1] ont permis d'identifier une des causes responsables du phénomène de bruit télégraphique (RTS) observé dans les semi-conducteurs fortement endommagés. En effet, le mouvement oscillatoire des états non-diffusifs de certains agrégats de défauts intrinsèques de petites tailles, dont les niveaux d'énergies sont non-dégénérés, peut être associé aux fluctuations en tension ou en courant mesurées dans ces matériaux.

Le sixième chapitre caractérise les états d'énergies des différentes configurations de systèmes à faibles concentrations d'impureté de lithium dans le silicium cristallin. Nous montrons à l'aide d'ARTc que les impuretés de lithium interagissent très faiblement entre elles, les agrégats formés étant aussitôt dissociés dus à une contribution non négligeable d'entropie configurationnelle.

Mots clés : Stabilité, Agrégations, Mécanisme de diffusions, défauts ponctuels, impuretés, silicium, Monte-Carlo cinétique

SUMMARY

This thesis, including three scientific articles, split in two parts: “Theoretical, Methodology and Algorithmic” and “Simulations, Analysis and Results”, concerning our results on atomistic numerical methods as well as their application on systems based on crystalline silicon.

The first part consisting of three chapters introducing the problematic about activated process followed by the use of the transition state theory to address this thematic. Then we will discuss the key point of the kinetic Monte-Carlo method, with a review of advances that has been made so far. The second chapter presents the kinetic Activation-Relaxation Technique (kART), an off-lattice kinetic Monte-Carlo algorithm with on-the-fly catalogue building based on the Activation-Relaxation Technique nouveau (ARTn). ARTn is a powerful open-ended saddle search method, handling the long-range elastic effect completely. The first part ends with our first article, which addresses in detail the recent algorithmic additions, from the five past years, made to kART.

It is followed by the second part, consisting of three chapters, whose chapter four is a contextualization of: basic properties of silicon such as its crystalline phases; a definition of the various types of points defects existing in crystals; a presentation of interatomic potentials used; an introduction about the random telegraphic signals (RTS) noise; binary phases of c-LiSi; a discussion of the quick amorphisation of the c-Si anode during the first lithiation. Chapter 5 explains the aggregation and details pathways of diffusion of intrinsic defects in crystalline silicon. Jay *et al.* [1] work, with our complete and precise preliminary results, led to a better understanding of random telegraphic signal (RTS) noise observed in

highly damage semiconductors by correlating the oscillatory motion of vibrational states of small clusters of intrinsic defects present in these materials. Chapter 6 characterized energy states of the various configurations of systems with low concentration of lithium impurity in crystalline silicon. Thanks to kART, we show that impurities of lithium weakly interact, formed clusters shortly dissociate due to a non-negligible configuration entropy contribution.

Keywords: Stability, Aggregation, Diffusion pathways, Point defects, Impurity, Silicon, Kinetic Monte Carlo

Table des matières

Résumé	iii
Summary	v
Liste des tableaux.....	xv
Table des figures	xvii
Liste des sigles et des abréviations	xxi
Notations	xxiii
Dédicaces	xxiv
Remerciements	xxv
Première partie. Théorie, Méthodologie et Algorithmie	xxvii
Introduction	1
Chapitre 1. Théorie et approches numériques	3
1.1. Introduction	3
1.2. Les processus activés	4
1.3. La théorie de l'état de transition (TET)	7
1.4. La méthode de Monte-Carlo cinétique	9
1.5. Revue des méthodes Monte-Carlo cinétique	12

1.6. Conclusions	15
Chapitre 2. Technique d'Activation et de Relaxation cinétique	17
2.1. Introduction	17
2.2. Identification topologique (NAUTY)	18
2.3. ART nouveau	21
2.3.1. L'activation	22
2.3.2. La convergence au point de selle	22
2.3.3. La relaxation	22
2.4. Catalogue de transitions	23
2.5. Les déformations élastiques à longue portée	25
2.6. La méthode des bassins	26
2.7. Couplage ARTc-LAMMPS	29
2.8. Filtrage	30
2.8.1. Chimique	30
2.8.2. Cristallin	30
2.8.3. Énergétique	32
2.8.4. Métrique	32
2.8.5. Manuel	32
2.9. Autres additions algorithmiques	33
2.10. Conclusion	34

Chapitre 3. Algorithmic developments of the kinetic Activation-Relaxation Technique : accessing long-time kinetics of larger and more complex systems	35
3.1. Objectifs	35
3.2. Contributions des auteurs.....	36
3.3. abstract	36
3.4. Introduction.....	36
3.5. Fundamentals of kinetic Monte Carlo.....	39
3.6. Basic Algorithm.....	40
3.6.1. Topological classification.....	41
3.6.2. ART nouveau : Saddle point searching method	43
3.6.3. Including short and long-range strain	45
3.7. Using k-ART efficiently.....	45
3.7.1. Forces and Energies calculations: connecting to the LAMMPS library .	46
3.7.2. Flickering states : Basin-accelerated Mean-Rate Method.....	46
3.8. Further algorithmic improvements	47
3.8.1. Redefining the local cluster environment.....	47
3.8.2. Allowing deformations: triclinic simulation box.....	49
3.8.3. Handling large and/or costly systems	49
3.8.3.1. Local-force calculations.....	50
3.8.3.2. Two-level parallelization.....	51
3.8.4. Going beyond kinetics.....	52
3.8.4.1. Restricted Events Sampling.....	52

3.8.4.2. Biased sampling	53
3.8.4.3. Directed pathway	54
3.9. Examples	54
3.9.1. Unidirectional fast diffuser defect in c-Si	54
3.9.2. Relaxation of clusters from damage induced by a primary knock-on atom (PKA) in c-Si	56
3.10. Conclusion	59
3.11. Code availability	60
Acknowledgment	60
Deuxième partie. Simulations, Analyses et Résultats	61
Chapitre 4. Les défauts ponctuels dans le silicium cristallin	63
4.1. Introduction	63
4.2. Le silicium	63
4.3. La structure cristalline	64
4.3.1. Les défauts ponctuels	64
4.3.2. Agrégation et diffusion de défauts ponctuels	65
4.4. Potentiels interatomiques	66
4.5. Candidat potentiel pour le bruit télégraphique	69
4.6. Les alliages silicium lithium	71
4.6.1. Les phases cristallines	71
4.6.2. Première lithiation de l'anode de c-Si	72

Chapitre 5. Diffusion of point defects in crystalline silicon using the kinetic activation-relaxation technique method.....	75
5.1. Objectifs	75
5.2. Contributions des auteurs.....	75
5.3. abstract	76
5.4. Introduction.....	76
5.5. Methods: kinetic ART.....	77
5.5.1. Topologies vs. events.....	80
5.5.2. Simulated system.....	80
5.6. Results.....	81
5.6.1. Vacancies.....	81
5.6.1.1. Mono-vacancy.....	81
5.6.1.2. Di-vacancy.....	82
5.6.1.3. Tri vacancy.....	86
5.6.1.4. Tetra-vacancy.....	90
5.6.2. Interstitials.....	94
5.6.2.1. Mono-interstitial.....	94
5.6.2.2. Di-interstitials.....	96
5.6.2.3. Tri-interstitials.....	97
5.6.2.4. Tetra-interstitials.....	102
5.7. Discussion and Conclusion.....	103
5.8. Acknowledgments.....	106

Chapitre 6. Energy landscape and diffusion kinetics of lithiated silicon : a kinetic activation-relaxation technique study	107
6.1. Objectifs	107
6.2. Contributions des auteurs.....	107
6.3. abstract	108
6.4. Introduction	108
6.5. Methods.....	110
6.5.1. kinetic ART	110
6.5.2. Forcefields	113
6.5.3. Simulated systems	113
6.5.3.1. Input parameters chosen.....	113
6.5.3.2. Analysis.....	113
6.6. Results	114
6.6.1. Comparison with the state of the art.....	114
6.6.2. Mono-interstitial.....	116
6.6.3. Di-interstitial.....	118
6.6.3.1. Structure and Stability	118
6.6.3.2. Details of the energy landscape.....	120
6.6.3.3. Average lifetime of the di-Li bound compound	121
6.6.4. Tri-interstitial	123
6.6.4.1. Structure and Stability	123
6.6.4.2. Diffusion and lifetime.....	126
6.6.5. 4 Li atoms.....	127
6.6.6. 10 Li atoms	129

6.7. Discussion and Conclusions	131
6.8. Code availability	132
Acknowledgments	132
Conclusion	133
Bibliographie	137
Annexe A. Inclusion d'un trou dans un matériau homogène	A-i
Annexe B. Amélioration annexe à ARTc et ARTn	B-i

Liste des tableaux

5. I	Comparison of the formation and migration energy, respectively, E_f and E_m , for the mono-vacancy.	81
5. II	Relative configuration energies and barrier energies the di-vacancy complex.	82
5. III	Relative configuration energies and barrier energies the tri-vacancy complex.	86
5. IV	Relative configuration energies and barrier energies the tetra-vacancy complex.	90
5. V	Relative minimum and barrier energies for the tri-interstitial complex.	99
5. VI	Relative configuration energies and barrier energies for the tetra-interstitial complex.	102
6. I	Comparison of formation and activation energies for different configuration of the mono-Li interstitial.	115
6. II	Formation and activation energies for the mono-Li-interstitial complex.	117
6. III	Detailed of the energy landscape for the two Li-atom system.	119
6. IV	Details of formation, binding and activation energies for the three Li-atom system.	123
6. V	Details of formation, binding and activation energies for the four Li-atom system.	128

Table des figures

1.1	Exemple de SEP.....	5
1.2	La selle de Singe.....	6
2.1	Organigramme de ARTc.....	18
2.2	Illustration de la classification topologique utilisant de NAUTY.....	19
2.3	Groupe d'automorphisme pour deux graphes.....	19
2.4	Illustration des étapes d'activation et de relaxation de ARTn.....	23
2.5	Traitement algorithmique des événements clonés ou raffinés.Reproduit de [2]	26
2.6	Schématisation à deux dimensions du filtrage cristallin.....	31
3.1	Illustration of the topological classification using NAUTY.....	41
3.2	Connectivity graph sent to NAUTY for c-SiLi system.....	48
3.3	Relaxation of the di-interstitial system.....	55
3.4	Time evolution of the number of interstitial atoms.....	56
3.5	Exemple of point defects (I and V), of small clusters (2I,2V,3I,3V) and of large cluster.....	57
4.1	Schéma de la structure avec une hybridation sp^3	66
4.2	Aperçu de ReaxFF.....	68
4.3	Évolution de l'énergie du système avec trois interstitiels (eV) en fonction du temps simulé (ms).....	69

4.4	Fluctuations du courant de drain à tension de grille différente pour un MOSFET submicrométrique profonds.....	70
4.5	Diagramme de phase binaire du Li-Si.....	72
4.6	Résumé schématique des phases se formant en fonction de la capacité spécifique pendant le cycle de charge-décharge de la cellule électrochimique Li/Si, à température ambiante.....	73
5.1	Topological classification using NAUTY.....	79
5.2	Representation of all 5000 k-ART accepted activation events for the di-vacancy system.....	83
5.3	Three histograms of initial, saddle and final states for the di-vacancy system.....	84
5.4	Squared displacement of a function of time for the di-vacancy system.....	85
5.5	Representation of all 2000 k-ART accepted activation events for the tri-vacancy system.....	87
5.6	Three histograms of initial, saddle and final states for the tri-vacancy system.....	88
5.7	Cartoon representation of three events connecting different $3V(2,5)$ configurations.....	89
5.8	Shortest diffusion mechanisms for the tri-vacancy and the tetra-vacancy systems.....	91
5.9	Three histograms of initial, saddle and final states for the tetra-vacancy system.....	92
5.10	Representation of all 2671 k-ART accepted activation events for the tetra-vacancy system.....	93
5.11	Diffusion mechanisms for the mono-interstitial.....	95

5.12	Representation of all 1048 k-ART accepted activation events for the di-interstitial system.....	97
5.13	Three histograms of initial,saddle and final states for the di-interstitial system.	98
5.14	Representation of all 13623 k-ART accepted activation events for the tri-interstitial system.....	99
5.15	Three histograms of initial,saddle and final states for the tri-interstitial system.	100
5.16	Dominant configurations and transitions for the tri-interstitial system.....	101
5.17	Representation of all 1595 k-ART accepted activation events for the tetra-interstitial system.....	103
5.18	Three histograms of initial,saddle and final states for the tetra-interstitial system.....	104
5.19	Shortest diffusion mechanisms for the tetra-interstitial system.....	105
6.1	Diffusion mechanism for 1-Li _{Td} in c-Si	110
6.2	2 IV pairs formation with 1-Li ₍₁₎	112
6.3	Representation of the dominant states for 2-Li in c-Si.....	117
6.4	Evolution of the energy landscape associated with Li atoms only as a function of KMC steps for the two-Li-atom system.....	120
6.5	Evolution of the di-Li system in a bound state (KMC steps 500 to 700).	122
6.6	Representation of the 3-Li _(2,2,2) ring and trigonal states.....	124
6.7	Representation of the rotational and translational mechanisms for the 3-Li system.....	125
6.8	Evolution of the energy landscape associated with Li atoms only as a function of KMC steps for the three-Li-atom system.	125
6.9	Evolution of the di-Li system in a bound state (First 150 KMC steps).....	126

6.10	Evolution of distance between 5 Li pairs out of 45 for a the 10-Li system as a function of simulated time.	129
6.11	Evolution of the 10-Li system during the 993 KMC steps.....	130

LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS

ARTc	La Technique de l'Activation-Relaxation cinétique
ARTn	La Technique de l'Activation-Relaxation nouveau
KMC	La méthode de Monte-Carlo cinétique, de l'anglais kinetic Monte-Carlo
kART	The kinetic Activation-Relaxation Technique
SEP	Surface d'énergie potentielle
TET	Théorie de l'état de transition
TST	Transition State Theory
eV	Unité d'énergie, l'électron volt
K	Unité de température, le Kelvin
Å	Unité de distance, l'Angström
NAUTY	No AUTomorphisms, Yes?
RTS	Random Telegraphic Signal
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator

NOTATIONS

ΔF	Une variation d'énergie libre
ΔE	Une variation d'énergie interne
ΔS	Une variation d'entropie
k_B	La constante de Boltzmann
T	La température
$\tilde{\nu}$	Une fréquence effective
E	Une énergie interne
F	Une énergie libre
S	Une entropie
r^*	La fréquence d'essai
ν_i	Une fréquence modale i au minimum local
ν'_i	Une fréquence modale i au point de selle

Je dédicace cette thèse à mon fils et ma femme, Mathis et Evguenia Trochet

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier en premier lieu ma femme Evguenia Kharseeva (mais bientôt Trochet) pour son amour et sa confiance. Bientôt dix ans que nous sommes ensemble, et cela n'a pas toujours été facile d'être séparé de toi, malgré le soulagement et un bonheur de te revoir. Le 23 août 2017, tu m'as offert le plus beau cadeau avec l'arrivée de notre enfant Mathis, je t'en serai à jamais reconnaissant.

J'aimerais également remercier mes parents Francisco Alves et Isabelle Trochet, qui m'ont toujours encouragé dans mes choix. Je souhaite aussi remercier mes deux petits frères Lionel et Joël avec qui j'ai vécu d'innombrables moments de joie et mon cousin Yannick Duchange qui a été un modèle et un grand frère pour moi et mes frères.

Je remercie également mes beaux-parents Alla et Aleksandr, vous m'avez accueilli les bras ouverts dans votre famille.

Merci à Steeve Prochot, Denis Virassamy, Daniel Noslen, Davy Pallarols et la famille Sakr, vous avez toujours cru en moi et cela m'a donné le courage de persister dans les moments difficiles. Merci à Pierre Desforges, j'ai aimé vivre avec toi pendant les cinq dernières années, nos discussions scientifiques m'ont stimulé dans mon travail à l'université aussi bien pour ma thèse que pour mes charges de cours.

Un grand merci à mes anciens collègues formateurs, Jean-François Joly, Peter Brommer et Laurent-Karim Béland. Vous m'avez, tous les trois, accueilli très chaleureusement au sein du groupe de Normand et mis dans les meilleures conditions pour apprendre. Et un autre pour les plus récents, Kokou Gawonou N'Tsouaglo, Sami Mahmoud et Oscar Restrepo les discussions scientifiques et les échanges d'idées étaient parfois tendus, mais elles m'ont poussé à donner le meilleur de moi-même.

Je voudrais aussi remercier Simon Gelin et Daniel Förster. Vous êtes arrivés, il y a un et deux ans, respectivement, mais dans ce court laps de temps vous m'avez énormément aidé pour la fin de ma thèse.

Finalement, je remercie mon directeur de thèse, Normand Mousseau. Depuis le début, tu as toujours su trouver les mots pour m'encourager lorsque j'en avais besoin, mais aussi tu ne cessais jamais d'être de plus en plus exigeant dans le but de parfaire mes compétences qu'elles soient scientifiques ou humaines.

Première partie

Théorie, Méthodologie et Algorithmie

INTRODUCTION

Cette thèse s'intéresse à la cinétique et à la dynamique des défauts ponctuels et des impuretés de lithium dans le silicium cristallin. Malgré le demi-siècle d'études faites à son sujet, il reste encore des défis concernant la compréhension ainsi que la connaissance des mécanismes à l'échelle atomique.

L'avènement de l'ère numérique justifie désormais l'utilisation de méthodes de simulation numériques, qui échantillonnent de manière rigoureuse et avec différents degrés de réalisme les états ainsi que les propriétés de la matière. Idéalement, les méthodes numériques simuleraient l'évolution de systèmes atteignant des temps expérimentaux et avec une description à l'échelle atomique. Cependant, il n'existe malheureusement pas encore de méthode unique traitant totalement la description à l'échelle atomique pour des temps expérimentaux.

Par exemple, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT de l'anglais density functional theory) décrit de manière très précise les propriétés électroniques et atomistiques. Tandis que, les méthodes des éléments finis donnent une meilleure image de la dynamique et des propriétés macroscopiques et mésoscopiques telles que : les quantités mécaniques, thermodynamiques, acoustiques. Actuellement, l'utilisation couplée de plusieurs méthodes numériques permet en partie de comprendre la matière dans sa globalité à des échelles de temps longues et une description atomistique.

L'étude des processus de diffusion, de relaxation structurelle et d'agrégation des défauts dans les matériaux et, plus spécifiquement dans cette thèse, dans le silicium nécessite l'utilisation de puissantes méthodes numériques multi échelles. En effet, nous verrons que

l'ensemble de ces processus se distribue sur plusieurs ordres de grandeur aussi bien spatiaux que temporels.

Il est important d'avoir des outils qui décrivent le plus fidèlement possible les niveaux d'énergies et les configurations atomiques. Dans le même temps, ces outils doivent suivre l'évolution du système sur des échelles de temps allant jusqu'à la seconde.

Le premier chapitre consiste à mettre en contexte la problématique des processus activés (aussi appelé «événements rares»). Les processus activés décrivent, entre autres, la nature de la diffusion des atomes ainsi que de possibles défauts structuraux présents dans les solides. Pour ce faire, la théorie de l'état de transition, qui à l'heure actuelle est l'une des plus pertinentes pour traiter de manière efficace et rapide les processus activés, sera présentée. Parmi l'ensemble des méthodes dites *accélérées*, nous détaillons la méthode de Monte-Carlo cinétique dans sa forme originale, puis nous faisons une revue des évolutions de cette méthode au cours des vingt dernières années. Le rappel bibliographique permettra d'abord de se familiariser avec la terminologie utilisée tout au long de cette thèse. Par la même occasion, il situera au sein de la communauté la Technique d'Activation et de Relaxation cinétique (ARTc). Cela montrera la nécessité grandissante de méthodes de ce type qui sera présenté dans les chapitre 2 et 3, ce qui terminera la première partie de cette thèse.

Viens ensuite, la seconde partie dont le chapitre 4 introduira les connaissances acquises sur le silicium cristallin et les phases binaires LiSi et présentera, deux phénomènes physiques encore mal compris : le bruit télégraphique et la première lithiation de l'anode de silicium. Le chapitre cinq présentera les simulations numériques faites avec l'aide de ARTc qui ont permis avec succès la caractérisation exhaustive de défauts intrinsèques dans le silicium cristallin et de leurs interactions. En outre, le chapitre 5 montre l'évaluation de la diffusion d'agrégats de lacunes et d'interstitiels ainsi que la richesse des mécanismes aussi bien diffusifs qu'oscillatoires, qu'ils soient probables ou non. Le chapitre 6, quant à lui, présentera la diffusion du lithium au sein du cristal de silicium avec autant de succès.

Chapitre 1

THÉORIE ET APPROCHES NUMÉRIQUES

1.1. INTRODUCTION

Ce chapitre présente la problématique des processus activés, qui caractérise la cinétique des atomes et des défauts au sein des matériaux, mais qui nécessite de comprendre des phénomènes atomiques sur des échelles de temps longues. Par exemple, la réorganisation atomique dans un matériau après avoir été endommagé, la diffusion de défauts et d'impuretés piégés dans les solides, les échelles de temps associées aux mécanismes de relaxation d'un matériau.

Pour caractériser ces phénomènes, il est nécessaire d'avoir un modèle théorique qui est fourni par la théorie de l'état de transition que nous présentons. En effet, la théorie de l'état de transition conceptualise la cinétique d'un système en discrétisant l'évolution temporelle en un nombre d'événements se produisant.

Il existe plusieurs méthodes numériques utilisant la théorie de l'état de transition. Elles sont appelées méthodes *activées* ou *accélérées*, et elles sont séparées en deux familles : les méthodes de dynamique moléculaire (MD) [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10] et les méthodes de Monte-Carlo cinétique (KMC) [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18]. Toutes deux ont pour vocation de simuler la cinétique d'un système à l'échelle atomique et pour des échelles de temps longues. La dynamique moléculaire suit l'évolution d'un système via la seconde loi de Newton. Dans ce chapitre, nous présentons la méthode de Monte-Carlo cinétique originale. L'approche KMC consiste à simuler la cinétique d'un système en une série de processus activés. Cependant,

nous verrons que les premières versions de ces méthodes KMC étaient limitées. Pour clôturer ce chapitre, nous faisons une revue des avancées de la méthode KMC, entre autres, pour illustrer comment ont été levées les limitations initiales de cette méthode.

1.2. LES PROCESSUS ACTIVÉS

Un processus activé consiste en un mécanisme atomistique nécessitant une certaine quantité d'énergie libre, de l'ordre de quelques $k_B T$, à une cinquantaine de $k_B T$ pour avoir lieu, est apportée par l'énergie thermique du système. La nature des transitions est variée; par exemple, en chimie et biologie, les réactions chimiques sont pensées comme des processus activés tandis qu'en physique ce sont plutôt les mécanismes de diffusion d'atomes dans les solides qui sont traités comme des processus activés. Les matériaux sont rarement purs, des défauts de structure tels que les joints de grains, les dislocations, les défauts ponctuels et les impuretés étant présents dans les solides. La compréhension de la cinétique et la dynamique, de ces défauts de structure, améliore entre autres les procédés techniques de fabrication des matériaux. Par exemple, la fabrication de lame de sabres japonais [19] la dureté de l'acier (alliage fer-carbone) est corrélée à la présence de dislocations multiples. La répétition du processus d'encochage et pliage crée ces dislocations. La concentration de carbone et le traitement thermique, introduits par le four à charbon, sont aussi des facteurs affectant la qualité de la lame. L'étude de la cinétique des défauts de structure permet de mieux comprendre pourquoi des techniques parfois millénaires étaient si performantes et par la même occasion de potentiellement les perfectionner.

Pour traiter le problème des processus activés, il faut dans un premier temps être capable d'évaluer les énergies libres des différentes configurations d'un système. Cependant, attardons-nous sur l'énergie interne du système. L'énergie potentielle d'un système est calculée à partir des interactions entre les particules du solide et dépend uniquement de la position de ces particules et de la dimension spatiale du solide considéré. On nomme surface d'énergie potentielle (SEP) l'ensemble des configurations possibles et donc à un instant donné, le système se trouve en un point de la SEP. En effet, l'énergie potentielle est une

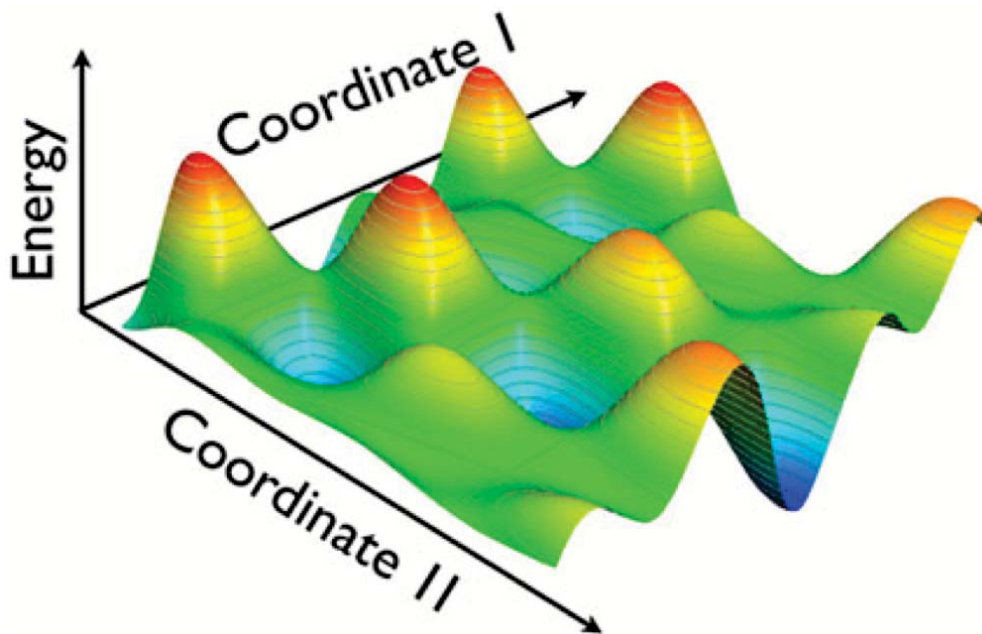


FIGURE 1.1. Illustration tridimensionnelle d'une surface d'énergie potentielle représentée en 2 dimensions (dépendante de $3N+1$ variables) avec des points de selles du premier ordre. Tiré de [20]

fonction à $3N$ variables, avec N le nombre d'atomes, dans un espace à 3 dimensions. Une représentation 3D est présentée dans la figure 1.1. Tous les éléments de la nature ont tendance à minimiser leur énergie de Gibbs, en minimisant leur énergie et en maximisant leur entropie dans le but d'atteindre un repos/équilibre dynamique. Il en est de même pour les atomes et leurs réarrangements au sein de structures, et la SEP décrit les configurations probables ou non en fonction de leur niveau d'énergie. La majorité du temps, un système est dans un minimum local sur la SEP. Les vibrations atomiques par l'apport d'énergie thermique permettent à un système de se déplacer localement dans ce minimum, qui peut être perçu comme un équilibre thermodynamique local. Cependant, lorsqu'une suite de fluctuations favorables (constructives) a lieu, le système peut accumuler suffisamment d'énergie pour franchir une barrière d'énergie et tomber dans un nouveau minimum.

La quantité d'énergie interne nécessaire lors d'une transition est appelée l'énergie d'activation (ΔE) et est définie par la différence entre l'énergie potentielle au minimum initial et au point de selle. De plus, l'apport d'entropie (ΔS) peut être calculé en évaluant l'intégrale de chemin entre ces mêmes deux points.

Ces énergies d'activation et la contribution entropique, et plus généralement la notion de processus activé, définissent la cinétique d'un système. En effet, elles caractérisent les échelles de temps associées à chaque transition.

Nous verrons dans la section suivante qu'à partir de la théorie de l'état de transition (TET) et d'un certain nombre d'hypothèses sous-jacentes, un taux de transition peut être assigné aux différents processus activés.

Cette quantité d'énergie libre ($\Delta F = \Delta E - T\Delta S$) indispensable lors d'une transition sépare formellement deux états de la matière telle qu'une transition peut être décrite par : un état initial stable (minimum d'énergie), un état instable point de selle et un état final stable.

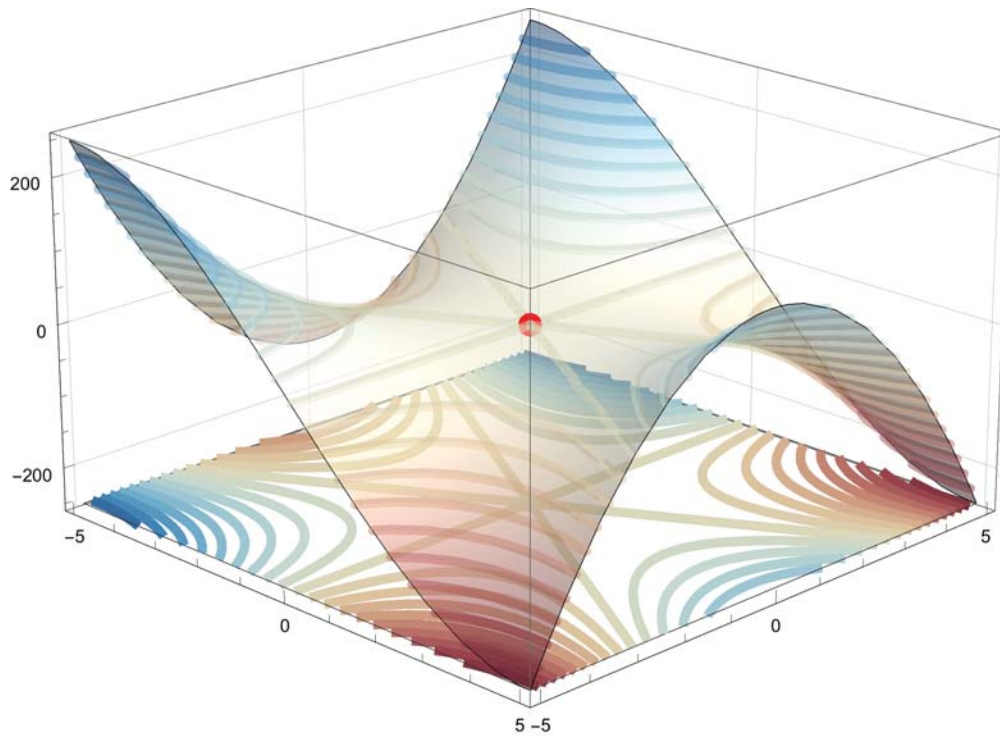


FIGURE 1.2. La selle de singe à partir de l'équation $z = x^3 - 3xy^2$, avec le point critique dégénéré au point de coordonnées $(0, 0, 0)$ représenté par la sphère rouge.

La difficulté réside au niveau de la caractérisation des points de selles puisque l'on doit calculer les points critiques et les valeurs propres, de la matrice Hessienne, de l'énergie potentielle.

Les points critiques d'une fonction à plusieurs variables sont les points où le gradient de cette fonction s'annule. Le calcul des valeurs propres de la matrice Hessienne de l'énergie potentielle H sépare les points critiques en quatre catégories :

1. Si toutes les valeurs propres de la matrice Hessienne sont positives et non nulles alors le point critique est un minimum local de l'énergie potentielle. Illustré par les minimums en bleu sur la figure 1.1.
2. Si toutes les valeurs propres de la matrice Hessienne sont négatives et non nulles alors le point critique est un maximum local de l'énergie potentielle. Illustré par les maximums en rouge sur la figure 1.1.
3. Si la matrice Hessienne admet des valeurs propres mixtes et non nulles alors le point critique est un point de selle non dégénéré dont l'ordre du point de selle est le nombre de valeurs propres négatives. Illustré par les cols en vert connectant deux minimums sur la figure 1.1.
4. Si la matrice Hessienne admet au moins une valeur propre nulle alors le point critique est dégénéré. La figure 1.2 représente la selle de singe, un très bel exemple de point critique dégénéré au point de coordonnées $(0, 0, 0)$ indiqué par la sphère rouge.

1.3. LA THÉORIE DE L'ÉTAT DE TRANSITION (TET)

La théorie de l'état de transition (*Transition State Theory (TST)*) est une manière élégante de traiter les processus activés. Elle permet de calculer un taux associé à une transition sur une surface d'énergie potentielle. Le concept de base de la TST sépare la SEP en deux régions voisines chacune associée à un minimum local, partageant au moins un point de selle commun. En supposant que ce point de selle soit du premier ordre, cette séparation est un hyperplan de $3N-1$ dimensions. La dernière dimension, communément appelée coordonnée de réaction, relie les états : initial, point de selle et final. D'un point de vue purement théorique, le taux de transition sera défini par le flux traversant l'hyperplan. Les hypothèses de la TST sont :

1. Un point de selle du premier ordre existe.

2. Les différentes transitions disponibles sont décorréliées.
3. Les énergies vibrationnelles sont négligeables par rapport aux énergies d'activations.

Avec ces hypothèses, Vineyard [21] a montré que le taux de transition pouvait prendre la forme suivante :

$$r = \tilde{r} \exp \left[\frac{-\Delta F}{k_B T} \right], \quad (1.1)$$

avec ΔF la quantité d'énergie libre à fournir pour passer d'un minimum local à un autre (appelé *l'énergie libre d'activation*), T la température absolue, k_B la constante de Boltzmann et \tilde{r} une *fréquence effective* dépendante des vibrations atomiques dans la région du minimum initial et du point de selle de la SEP. À partir, de l'identité thermodynamique $F = E - TS$ l'équation 1.1 peut être reformulée de la manière suivante :

$$r = \tilde{r} \exp \left[\frac{\Delta S}{k_B} \right] \exp \left[\frac{-\Delta E}{k_B T} \right] \quad (1.2a)$$

$$r = r^* \exp \left[\frac{-\Delta E}{k_B T} \right], \quad (1.2b)$$

avec $r^* = \tilde{r} \exp \left[\frac{\Delta S}{k_B} \right]$, communément, appelé la *fréquence d'essai*, correspondant encore aux vibrations atomiques dans les régions du minimum initial et du point de selle, mais aussi aux contributions entropiques, ΔE l'énergie d'activation définie par la différence d'énergie potentielle entre le minimum initial et le point de selle et ΔS la variation d'entropie entre le minimum initial et le point de selle. L'utilisation de l'expression 1.2b permet de dissocier les contributions entropiques de la contribution d'énergie potentielle. Rappelons que pour un cristal contenant N atomes, dans un espace à 3 dimensions, le nombre de degrés de liberté associé au cristal est $3N$ et l'énergie potentielle est une fonction à $3N$ variables. Malgré cette séparation, le calcul de la *fréquence d'essai* requiert d'évaluer l'intégrale de chemin sur l'ensemble de la SEP entre le minimum initial et le point de selle, ce qui numériquement parlant est extrêmement lourd. Néanmoins, l'hypothèse des faibles vibrations a permis à Vineyard d'approximer l'énergie potentielle de manière quadratique (à partir d'un développement en

série) au voisinage du minimum initial et du point de selle, déduisant ainsi une expression de la *fréquence d'essai* r^* . Cette *fréquence d'essai* est définie par le rapport des produits des fréquences modales (ν_i) de vibration au minimum et des fréquences modales (ν'_i) au point de selle privé de la fréquence négative telle que :

$$r^* = \left(\prod_{i=1}^{3N} \nu_i \right) / \left(\prod_{i=1}^{3N-1} \nu'_i \right) \quad (1.3)$$

À l'aide des hypothèses sous-jacentes de la TST et celle des faibles vibrations, le calcul du taux de transition associé à un processus activé devient plus abordable numériquement, et la théorie de l'état de transition harmonique (hTST) est exprimée telle que :

$$r^{hTST} = \left(\frac{\prod_{i=1}^{3N} \nu_i}{\prod_{i=1}^{3N-1} \nu'_i} \right) \exp \left[\frac{-\Delta E}{k_B T} \right] \quad (1.4)$$

Dans les solides cristallins, il est admis que la *fréquence d'essai* (r^*) est associée à une constante de l'ordre de la fréquence de vibration moyenne (par exemple pour le silicium cristallin la valeur 10^{13} s^{-1} est communément utilisée) pour permettre encore un gain en temps de calcul. Le calcul de l'*énergie d'activation* pour un processus activé donné dépend des niveaux d'énergies du minimum initial et du point de selle. Cependant, le calcul de ces deux niveaux d'énergies n'est pas toujours le problème majeur. En effet, l'identification de la configuration du point de selle peut parfois nous échapper. Dans la prochaine section, nous présentons la méthode de Monte-Carlo cinétique originale qui au fil des années est devenue un des outils numériques les plus efficaces, versatiles et pertinents, pour étudier l'évolution cinétique et thermodynamique des solides.

1.4. LA MÉTHODE DE MONTE-CARLO CINÉTIQUE

La méthode de Monte-Carlo cinétique (KMC de l'anglais *kinetic Monte Carlo*) est une méthode de simulation numérique suivant l'évolution cinétique d'un système à partir d'une

série de processus activés. L'évolution cinétique est caractérisée par le pas de temps assigné à chaque pas Monte-Carlo, qui dépend de l'ensemble de transitions accessibles à cet instant.

L'algorithme présenté par Bortz *et al.* [11], dans les années 70, appelé «*the n-fold way*», est l'algorithme de base de la majorité des méthodes de Monte-Carlo cinétique qui ont été développées jusqu'à ce jour et qui seront en partie revus dans la prochaine section.

À partir des hypothèses TST, on suppose que les processus activés sont décorrélés, permettant ainsi de traiter une série de processus activés de manière stochastique, et d'y associer un pas de temps Δt pour chaque itération de cette série. L'évolution temporelle de cette série de processus activés obéit alors à l'équation maîtresse suivante :

$$\frac{dP(i, t)}{dt} = \sum_{j \neq i} (r_{j \rightarrow i} P(j, t) - r_{i \rightarrow j} P(i, t)), \quad (1.5)$$

avec $P(i, t)$ la probabilité d'être dans l'état i à l'instant t à dt près. Une fameuse interprétation de l'équation maîtresse est l'idée de «bilan gain-perte». En effet, le premier terme dans la somme correspond au terme de «gain» qui représente toutes transitions en partance d'un état j menant à l'état i . Le second terme dans cette somme est associé à la «perte» décrit toutes les transitions depuis l'état i menant aux états j [22].

Si l'on souhaite interpréter la dynamique et la cinétique de la méthode Monte-Carlo alors il nous faut discrétiser le temps de sorte que deux processus ne puissent avoir lieu simultanément puis déterminer un «pas de temps» caractéristique nommé *temps de résidence*.

Pour déterminer le *temps de résidence*, on définit le processus comptant le nombre d'événements pendant un temps t donné, par la variable aléatoire $N(t)$, qui suit une loi de Poisson de paramètre $r_{i \rightarrow j} t$. En supposant que chaque événement admet un taux de transition unique tel que défini par $r_{i \rightarrow j}$ pour passer de l'état i vers un état j et aussi que chaque événement est sans mémoire. La méthode de Monte-Carlo cinétique se place dans le cadre de la TST, et donc toutes ces hypothèses sont respectées. La probabilité d'observer une transition entre un état initial i et un état j n fois pendant un temps t est alors donné par :

$$P_{i \rightarrow j}(N(t) = n, t) = e^{-r_{i \rightarrow j} t} \frac{(r_{i \rightarrow j} t)^n}{n!} \quad (1.6)$$

Par définition, la loi exponentielle décrit l'intervalle de temps entre les événements dans un processus de Poisson. Soit $X_i(t)$ ces variables aléatoires indépendantes et identiques correspondant à l'intervalle de temps entre deux transitions du processus de Poisson. La densité de probabilité de chaque X_i est donnée par :

$$\forall t \geq 0 \quad ; \quad f(X_i(t)) = r_i^{tot} e^{-r_i^{tot} t}, \quad (1.7)$$

avec $r_i^{tot} = \sum_{j=1}^{M_i} r_{i \rightarrow j}$ et M_i correspondant au nombre de transitions accessibles dans l'état i .

De plus, par définition, *le temps de résidence* dans l'état i est donné par le premier moment de la distribution des X_i :

$$\mathbb{E}(X_i) = \int_0^{\infty} t f(X_i(t)) dt = \frac{1}{R_i^{tot}} = \Delta t_i \quad (1.8)$$

Pour reproduire stochastiquement l'espérance de la variable aléatoire X_i à l'instant t_i dans l'algorithme KMC, un nombre μ aléatoire uniformément distribué sur $[0; 1[$ est déclaré et *le temps de résidence* KMC est donc défini comme :

$$\Delta t_i^{KMC} = -\frac{\log \mu}{r_i^{tot}} \quad (1.9)$$

Le rapport entre le taux de la transition choisie et la somme des taux des transitions accessibles est la probabilité relative associée à cette transition et est défini par :

$$P_{i \rightarrow j} = \frac{r_{i \rightarrow j}}{r_i^{tot}} \quad (1.10)$$

La transition exécutée par l'algorithme KMC est déterminée en construisant le *taux de transition cumulatif ascendant* (ou *descendant*) tel que $r_{i;k} = \sum_{j=1}^k r_{i \rightarrow j}$ ($r_{i;0} = 0$ par définition) pour k allant jusqu'à M_i , le nombre de transitions accessibles depuis l'état i . Puis en tirant un nombre η aléatoire uniformément distribué sur $[0; 1[$ tel que ηr_i^{tot} désignera la transition k comme étant celle à exécuter lorsque la condition $r_{i;k-1} < \eta r_i^{tot} \leq r_{i;k}$ est satisfaite.

En résumé, l'algorithme de Monte-Carlo cinétique suit les étapes suivantes :

1. Lire l'état initial i du système.
2. Identifier la liste des M_i transitions possibles du système à partir de cet état initial i vers les états accessibles j .
3. Les taux de transitions $r_{i \rightarrow j}$ de cette précédente liste peuvent être :
 - (a) Définis au préalable de la simulation.
 - (b) Calculés à la volée au cours de la simulation.
 - (c) Des options hybrides sont aussi valables.
4. Construire le taux de transition cumulatif *ascendant*, $r_{i,k} = \sum_{j=1}^k r_{i \rightarrow j}$. On en déduit aussi le taux de transition total $r_{tot} = r_{i,M_i}$.
5. Tirer x un nombre aléatoire uniformément distribué sur l'intervalle $]0, 1]$.
6. Sélectionner la transition k à partir de la relation $r_{i,k-1} < xr_{tot} \leq r_{i,k}$ et exécuter la transition menant à la nouvelle configuration.
7. Tirer y un second nombre aléatoire uniformément distribué sur l'intervalle $]0, 1]$.
8. Mettre à jour le temps simulé en ajoutant $\Delta t = -\frac{\ln y}{r_{tot}}$, supposé correspondre au temps de résidence dans l'état i , tout en produisant les effets stochastiques pour imiter un processus de Poisson.
9. Reprendre à l'étape 2 avec la nouvelle configuration.

Par contre, dans sa forme originale, la méthode de Monte-Carlo cinétique était limitée par trois aspects :

1. Elle était capable de traiter uniquement des problèmes sur réseau.
2. Elle nécessitait la construction au préalable du catalogue de transitions.
3. Elle ne prenait pas en compte les possibles effets dus aux déformations élastiques.

1.5. REVUE DES MÉTHODES MONTE-CARLO CINÉTIQUE

Bortz *et al.* [11], avec l'algorithme «*the n-fold way*», ont été les premiers à appliquer la méthode de Monte-Carlo cinétique pour caractériser l'évolution temporelle d'un ensemble de spins suivant le modèle d'Ising. En s'inspirant des travaux de Bortz, Voter *et al.* [12]

ont développé un algorithme qui a permis de caractériser la diffusion à deux dimensions d'agrégats de rhodium sur une surface (100) de rhodium. La plupart des utilisations des méthodes de Monte-Carlo cinétique développées jusqu'en 2000 étaient des utilisations directes ou des dérivés de la méthode de Voter *et al.*. Par exemple, Barnett *et al.* [13] ont simulé par KMC la croissance et la reconstruction de silicium (001) pendant l'épitaxie par jet moléculaire (MBE de l'anglais Molecular Beam Epitaxy); de même que Maksym *et al.* [14] qui ont introduit l'utilisation de probabilités conditionnelles favorisant certaines transitions d'intérêt, toujours dans l'optique de simuler par KMC la croissance d'arséniure de gallium GaAs par MBE; Amar *et al.* [23] ont étudié la croissance bidimensionnelle d'un système de spins d'Ising encore par KMC; Shakhnovich *et al.* ont travaillé sur le repliement de protéine modélisé par KMC sur un réseau cubique [24]; Lu *et al.* ont simulé la cinétique et la distribution de la longueur de chaîne lors d'une polymérisation radiale [25]; aussi, Wang *et al.* ont simulé la croissance des facettes (100), (110) et (111) de cuivre (Cu) sur cuivre, et ont introduit les prémisses d'une prise en charge de possible corrélation en redéfinissant certaines probabilités [26].

C'est au cours des années 2000 que les premières avancées ont été faites pour lever une, deux ou la totalité des limitations de la méthode KMC originale.

Henkelman et Jónsson [15], en 2001, ont implémenté une méthode de recherche de point de selle dite *ouverte* (nommée méthode des dimères [4]) dans un algorithme KMC. Cela a permis de générer les différentes transitions accessibles à chaque pas KMC, et levé la limitation sur réseau pour simuler la diffusion d'aluminium sur une surface (100) d'aluminium. Leurs travaux ont obtenu un succès considérable puisque l'algorithme était capable de trouver à la volée, et sans biais humain, des mouvements concertés impliquant deux ou plusieurs atomes d'aluminium. Un de ces mouvements concertés a une énergie d'activation plus faible que celui de saut direct. Cela avait déjà été prédit par des calculs de DFT par Feibelman [27] dans l'aluminium (Al) et par Kellogg et Feibelman [28] dans le platine (Pt). L'inconvénient de cette approche réside dans l'absence de catalogue de transitions. En effet à chaque pas

KMC l'information des transitions antérieures est perdue, rendant l'approche très coûteuse et inefficace numériquement.

Trushin *et al.* [16], en 2005, proposent la méthode SLKMC (pour Self Learning Kinetic Monte Carlo) limitée à deux dimensions et partiellement hors réseau. La position des atomes n'est restreinte à aucun réseau, mais l'algorithme de recherche de point de selle quant à lui est «fermé» puisqu'ils utilisent un modèle d'identification des différents sites cubiques à face centrée (cfc) des potentiels minimums locaux finaux. Cependant, l'utilisation d'une identification des différentes configurations à l'aide de clés binaires leur permet de construire à la volée un catalogue de transitions réutilisable. Cette méthode est vraiment très efficace pour l'étude de la diffusion et l'agrégation d'adatoms en surface dans les métaux d'autant plus qu'expérimentalement ces adatoms ont tendance à être observés sur les sites cristallographiques associés à l'orientation de la surface. De plus, cette méthode a été généralisée aux cas 3D par Latz *et al.* [29] et étendue aux sites hcp dans le modèle d'identification dans la version SLKMC-II par Shah *et al.* [30, 31], respectivement en 2012 et 2013.

El-Mellouhi *et al.* [18] en 2008 ont développé ARTc ou k-ART [32, 33, 34, 35, 36] (kinetic Activation-Relaxation Technique), que nous présentons en détail dans le chapitre 2. Cette méthode lève les trois limitations de la méthode de Monte-Carlo cinétique originale.

Xu *et al.* [37, 38] ont développé la méthode SEAK-MC (Self-Evolving Atomistic Kinetic Monte Carlo), basée sur une première version nommée aKMC [17] (adaptive Kinetic Monte Carlo). SEAK-MC effectue des recherches de points de selles uniquement sur des zones d'intérêt particulier, qu'ils ont nommé des volumes actifs. Les volumes actifs sont essentiellement les environnements défectueux au sein de la boîte de simulation. Dans les faits, SEAK-MC est capable d'identifier des domaines où lacunes et interstitiels sont présents et de faire croître ce domaine en fonction de sa taille, caractérisant les défauts de structure. Cette approche est pertinente lorsque l'on souhaite étudier l'évolution complexe et sur des échelles de temps longues, par exemple la relaxation des agrégats de défauts causée par bombardement ionique. De plus, SEAK-MC incorpore la prise en charge des déformations élastiques après la phase

de recherche de point de selle, en recalculant les différentes énergies du système en fonction des interactions entre les différents volumes actifs.

En 2016, Alexander et Schuh [39] proposent de travailler sur la nature de la classification. En effet, que cela soit la méthode SLKMC ou même ARTc que l'on discutera dans le chapitre suivant, la classification se fait à partir de paramètres géométriques et d'identifiants numériques binaires ou hexadécimaux. Ils ont utilisé ARTc, mais suivi une approche avec un sens physique plus poussé plutôt que d'utiliser NAUTY[40, 41] que nous présenterons dans le chapitre 2. Les transitions sont classées en fonction du vecteur déplacement de chaque atome entre le minimum initial et le point de selle, à partir d'une distance seuil. Ce seuil est basé sur l'incertitude des positions atomiques au minimum local et au point de selle qui est induite par la tolérance en force utilisée pour définir les positions de ces deux états. Les conclusions montrent que la classification faite avec NAUTY est aussi efficace que la celle avec le vecteur déplacement. De plus, ils ont aussi exploré des manières de déterminer la complétude du catalogue de transition, mais cela reste des résultats préliminaires qui demandent à être approfondis.

1.6. CONCLUSIONS

Nous avons présenté la problématique des processus activés qui est élégamment approchée et traitée par la théorie de l'état de transition (TST). De plus, la méthode de KMC originale est parfaite pour la détermination des quantités physiques, présentes au sein de cette théorie de par sa forme.

La plupart des méthodes traitant la problématique des processus activés utilisent des méthodes de caractérisations des points de selles sophistiquées qui sont détaillées dans la thèse de Laurent Karim Béland [42]. Le lecteur intéressé à approfondir ce sujet est invité à consulter cet ouvrage. Malgré tout, la méthode de recherche de point de selle utilisée par ARTc sera présentée dans le chapitre deux. Finalement, la revue historique des avancées des méthodes KMC au cours des 30 dernières années va servir d'introduction et de mise en perspective du prochain chapitre qui présente la méthode ARTc (ou en anglais kART).

Chapitre 2

TECHNIQUE D'ACTIVATION ET DE RELAXATION CINÉTIQUE

2.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons la Technique d'Activation et de Relaxation cinétique (ARTc). ARTc est une méthode de Monte-Carlo cinétique avec construction du catalogue d'événements à la volée et non *a priori*. Elle combine NAUTY, un algorithme identifiant les différentes topologies des configurations atomiques, et la Technique d'Activation et de Relaxation nouveau (ARTn), une méthode de recherche de point de selle. Nous introduirons la manière dont est construit le catalogue de transitions, ainsi que l'approche suivie pour traiter les déformations élastiques à longue portée. Ensuite, nous présentons la méthode des bassins qui permet de réduire le temps de calcul consommé par les états oscillants.

Vient ensuite une description de fonctions ajoutées à ARTc (et ARTn) par nous-mêmes. Nous discutons du couplage de ARTc avec LAMMPS qui a ouvert le champ d'application d'ARTc (et ARTn) et qui a donné accès aux calculs de forces en parallèle. Nous présentons les différents types de filtrages accessibles à ARTc qui permettent d'accélérer et d'optimiser encore plus le temps de calcul dans l'optique d'atteindre toujours des temps de simulation de plus en plus longs. Pour finir, nous montrons des ajouts mineurs facilitant l'utilisation de ARTc et l'analyse des simulations.

Voici dans un premier temps (Fig. 2.1), un organigramme de ARTc qui résume son fonctionnement global.

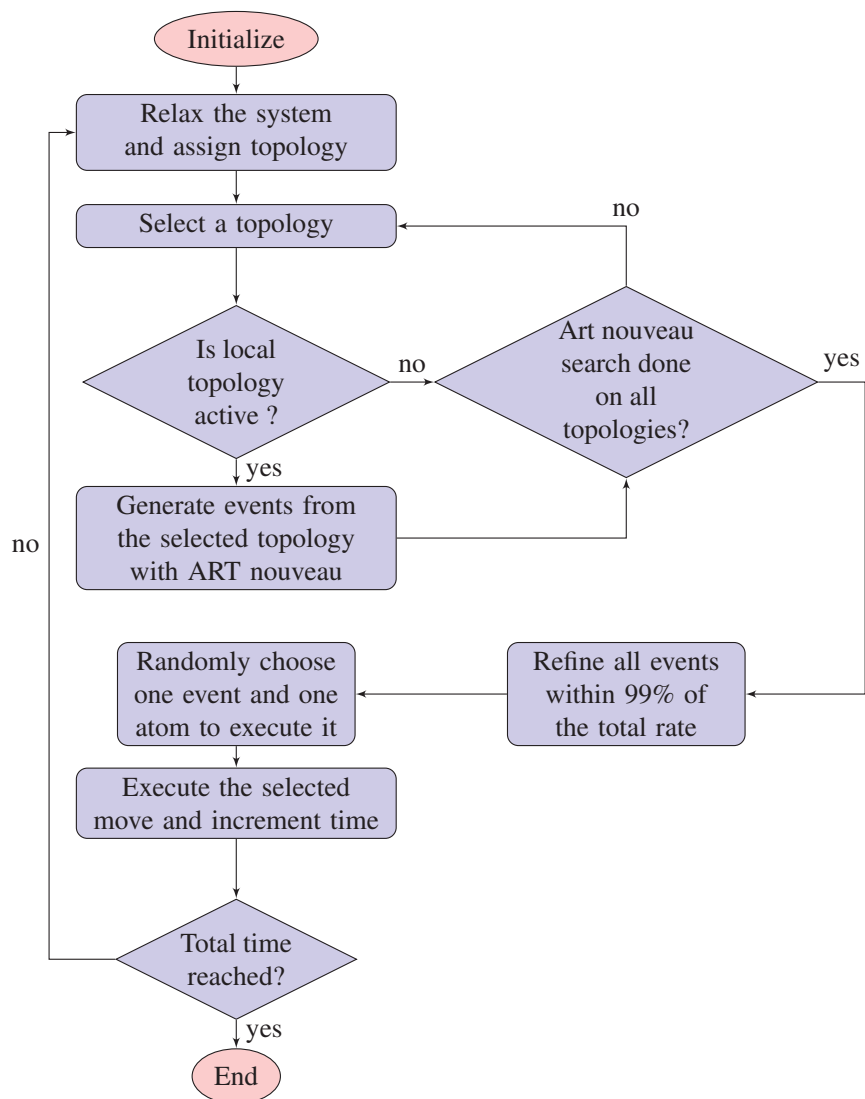


FIGURE 2.1. Organigramme de ARTc

2.2. IDENTIFICATION TOPOLOGIQUE (NAUTY)

Dans le but de lever deux contraintes du KMC original, qui sont : la capacité de traiter des problèmes hors-réseaux et la possibilité de construire un catalogue d'événements réutilisable, il est important d'avoir un moyen de classifier les configurations atomiques. NAUTY [40, 41] permet l'identification topologique de chaque configuration locale.

NAUTY lit les graphes que ARTc génère à partir de chaque configuration locale et assigne une clé canonique associée au groupe d'automorphisme à chacun de ces graphes. Les Figures 2.2 et 2.3 illustre la classification topologique faite par ARTc à l'aide de NAUTY et la notion

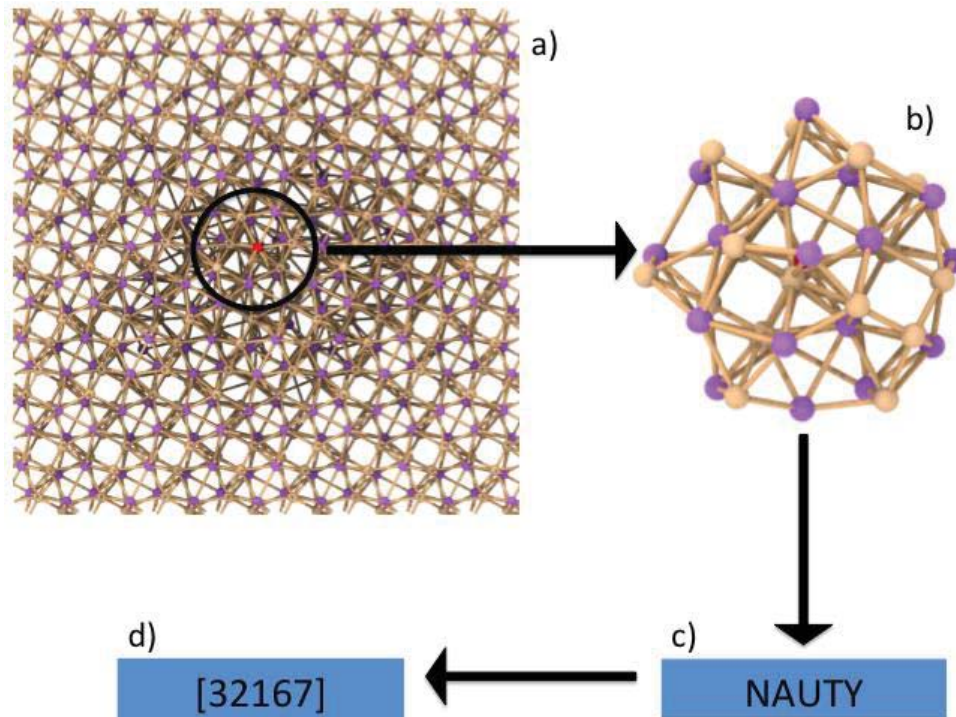


FIGURE 2.2. Illustration de la classification topologique utilisant NAUTY. (a) Les atomes contenus dans la sphère de rayon donné autour d'un atome central (atome en rouge) sont extraits du système. (b) Les liens sont assignés entre les paires d'atomes selon une distance-seuil. (c) Le graphe est ensuite analysé par NAUTY et (d) caractérisé par un unique identifiant. Reproduction de la figure 3.1 du Chapitre 3.

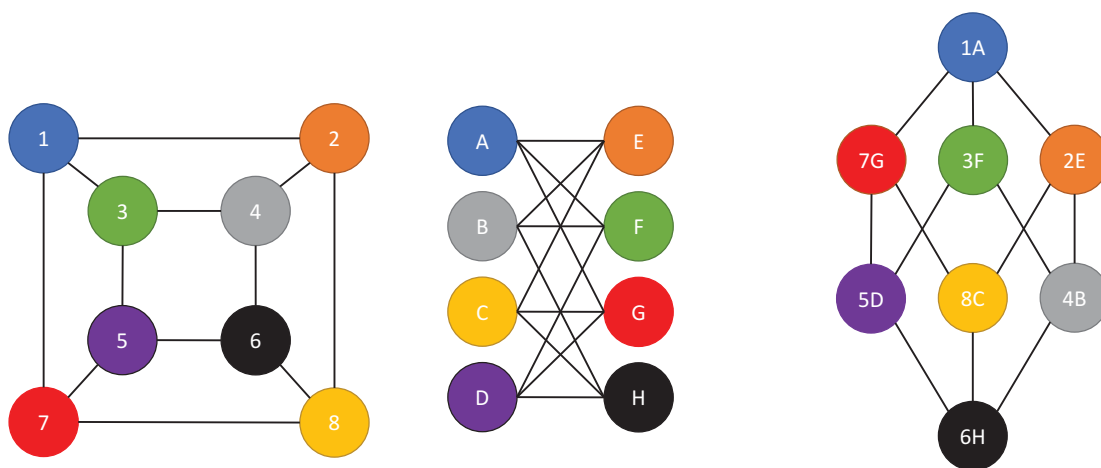


FIGURE 2.3. Illustration de deux graphes (à gauche et au centre) par leur groupe d'automorphisme (à droite).

de graphe et d'automorphisme, respectivement. Au sein d'ART cinétique, la configuration atomique est uniquement représentée par la position des atomes. Pour identifier la topologie associée à un atome, ART cinétique procède de la manière suivante :

1. À partir d'un atome dit *central*, on construit une sphère autour de cet atome *central* à l'aide d'un paramètre définissant le rayon de cette sphère. Les atomes présents dans cette sphère seront les nœuds du graphe. Ce rayon doit être choisi de sorte que les atomes *centraux* ayant la même topologie initiale partagent la même liste de transitions. Ainsi, ce rayon doit minimiser le nombre d'incohérences potentiellement induites dans les listes de transitions de chacun de ces atomes *centraux*. Pour ce faire, on peut choisir 4 à 6 fois la distance interatomique moyenne du système ou bien la taille typique des transitions (taille de la région dans laquelle la distance entre deux atomes voisins est significativement modifiée par la transition). Pour résumer, ce rayon doit au minimum contenir la région locale active de toutes les transitions accessibles. Par exemple, un rayon de 6 Å permet d'obtenir entre 35 et 50 atomes par sphère pour le silicium cristallin. En effet, cela dépend de la configuration locale de l'atome *central* considéré (région purement cristalline 47 atomes, configuration au point de selle 37 atomes).
2. Lorsqu'il y a plusieurs espèces chimiques, dans un graphe, les nœuds ne possèdent pas d'identifiant permettant de connaître l'espèce chimique de l'atome associé. Pour ce faire, on va associer un identifiant N_i allant de 0 à $N - 1$, i étant l'espèce chimique et N le nombre d'espèces chimiques présentes dans le système. Ensuite, on auto-connecte chaque nœud, représentant l'espèce i , un nombre N_i de fois à lui-même; ce type de lien est appelé auto-lien. Par exemple, pour les simulations sur les impuretés de lithium dans le silicium, les nœuds représentant les atomes de Si n'admettent aucun auto-lien tandis que ceux représentant les atomes de Li admettent un auto-lien. Ceci est généralisable à plus que deux espèces en ajoutant un deuxième auto-lien, voire un troisième et ainsi de suite.

3. La création des liens est faite avec un second paramètre seuil. Si deux atomes admettent une distance inférieure à cette distance seuil alors le lien sera créé. Pour le silicium cristallin, une distance-seuil de 2.8 Å est choisie. Ce paramètre est placé entre les deux premiers pics cristallographiques du silicium cristallin (2.35 et 3.83 Å, à température pièce et pression atmosphérique [43]) mimant les liens atomiques dans la construction du graphe.
4. Lorsqu'il y a plusieurs espèces chimiques, la création des liens est généralisée pour pouvoir définir une distance-seuil pour chacune des paires de natures différentes. Par exemple, dans le cas, d'un système binaire AB, on a les types de liens suivant : A-A, A-B et B-B.
5. Une fois le graphe construit, il est envoyé à NAUTY.
6. NAUTY identifie le groupe d'automorphisme de ce graphe et fournit une clé numérique caractérisant ce groupe d'automorphisme.

Cette méthode de classification est stable et permet de bien identifier les environnements atomiques.

2.3. ART NOUVEAU

Plusieurs méthodes ont été développées dans le but de trouver les différents processus activés dans les matériaux [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Ces méthodes, de même qu'ART nouveau [44, 45, 46], ont pour objectif d'identifier la configuration du point de selle et/ou de la configuration du minimum finale.

Dans le cas où les états initial et final sont connus, ces méthodes permettent de déterminer les points de selles liant les deux minimums voisins, ou bien, dans le cas de méthodes dites *ouvertes* (comme ART nouveau) d'identifier, dans un premier temps, un point de selle connecté au minimum initial puis d'en déduire le minimum final. L'algorithme d'ART nouveau se décompose en trois étapes.

2.3.1. L'activation

Pour sortir du minimum initial, il nous faut perturber le système. Un atome et ses voisins, déterminés à partir d'une distance-seuil, sont très légèrement et aléatoirement déplacés. Ceci augmentant l'énergie associée à cet environnement local. On considère que la phase d'activation est un succès lorsque l'une des valeurs propres de la matrice Hessienne (matrice des dérivées secondes spatiales de l'énergie potentielle) est négative. Bien entendu, ces déformations locales et aléatoires sont choisies faibles au départ. Après chaque échec, un faible incrément est donné dans le but de déformer un peu plus l'environnement local jusqu'à un nombre d'échecs maximal paramétrable par l'utilisateur (généralement entre 10 et 50 itérations).

2.3.2. La convergence au point de selle

Une fois la phase d'activation réussie, il nous reste à converger vers le point de selle associé à cette valeur propre négative trouvée lors de l'activation. Pour ce faire, le système est dirigé vers le point de selle en suivant la direction du vecteur propre de la valeur propre négative tout en minimisant les forces légèrement dans toutes les directions de l'espace défini par un hyperplan perpendiculaire.

La convergence s'effectue en séparant la coordonnée de réaction et toutes les autres directions, de l'hyperplan perpendiculaire. Deux paramètres sont présents dans ARTn pour définir la précision de la convergence. Le premier est un critère concernant la norme de la force globale, tandis que le second est un seuil à atteindre pour la norme des forces perpendiculaires.

La convergence au point de selle est atteinte lorsque l'un de ces deux paramètres est respecté.

2.3.3. La relaxation

Une fois le point de selle caractérisé, le système est une fois de plus poussé dans la direction du déplacement du minimum initial au point de selle. En minimisant les forces, le système atteint un nouveau minimum.

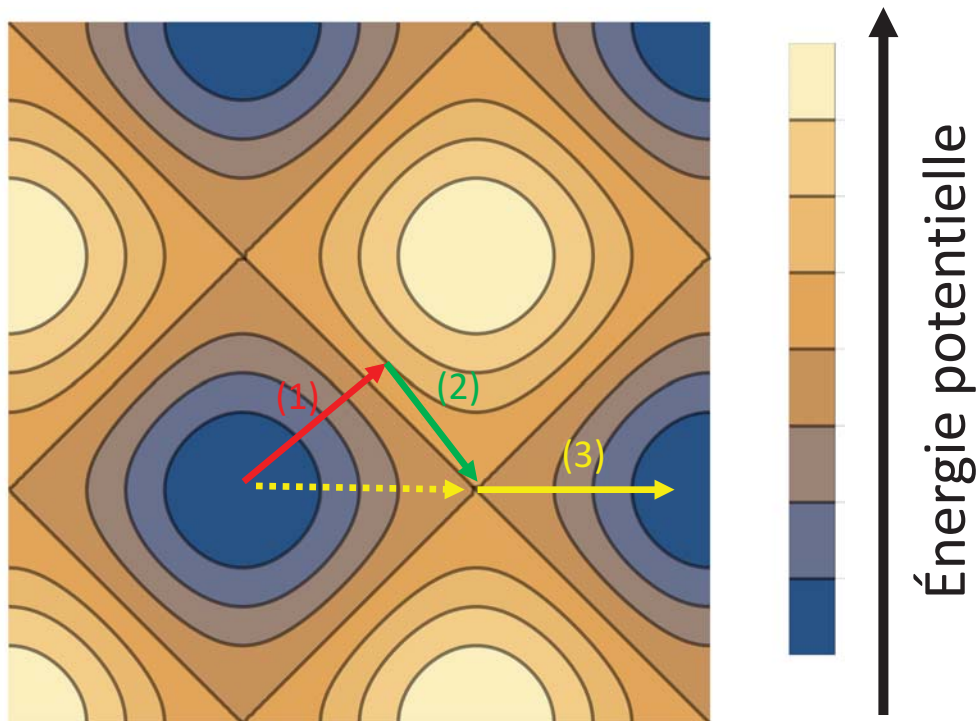


FIGURE 2.4. Illustration des étapes d’activation et de relaxation de ARTn d’une surface d’énergie à deux dimension. 1) L’activation (la flèche rouge) 2) La convergence au point de selle (la flèche verte) 3) La relaxation (la flèche jaune). La flèche jaune pointillée représente la direction entre le minimum local initial et le point de selle. Cette direction est utilisée à partir du point de selle pour trouver le minimum local final.

2.4. CATALOGUE DE TRANSITIONS

Comme mentionné dans le chapitre 1, la construction d’un catalogue requiert une connaissance de l’ensemble des transitions accessibles si l’on souhaite le construire *a priori*. Cette approche mène inévitablement à des transitions manquantes dans le catalogue qui affecteront les pas de temps KMC définis à partir du temps de résidence.

La construction du catalogue *a priori* était une des limitations des méthodes KMC originales. L’approche suivie pour la construction du catalogue de transitions *à la volée* nécessite deux ingrédients : 1) Classifier les différentes configurations atomiques ou quantités atomiques. Cela permet de réutiliser les transitions antérieurement trouvées. 2) Trouver à la volée l’ensemble des transitions accessibles à partir d’une configuration atomique initiale. ARTc a ces deux outils, NAUTY pour classifier les configurations atomiques et ARTn pour effectuer les recherches de points de selles.

Dans le détail, chaque topologie initiale est susceptible d'être envoyée à ARTn dans le but de générer des *événements*. Il existe deux types d'événements : 1) Les événements, dits *génériques*, qui sont caractérisés par un ensemble de trois topologies correspondant à trois configurations de référence (minimum initial, point de selle et minimum final), et correspondent donc à des processus activés pour leur configuration de référence respective. 2) Les événements, dits *spécifiques*, qui sont caractérisés par un ensemble de trois configurations, sont associées à un atome *central* et à un événement *générique*.

Une fonction de hachage permet de déclarer un unique identifiant pour chaque événement à partir des trois clés topologiques le décrivant. Dans le but d'imposer à ARTc de respecter le *bilan détaillé*, l'événement *inverse*, qui décrit la transition depuis l'état final vers l'état initial par le même point de selle, sera généré automatiquement. De plus, ARTc sauvegarde le catalogue de transitions dans un dossier réutilisable pour une autre simulation pourvu que le système soit similaire. ARTc utilise ARTn pour générer des événements.

Dans un premier temps, ARTn génère les événements *génériques*. Dans un second temps, à partir des événements *génériques*, ARTn crée les événements *spécifiques*. Dans le but d'utiliser la classification topologique de manière adéquate, il faut que l'ensemble des transitions générées pour une topologie initiale soit identique pour chaque atome ayant cette même topologie.

La phase de création des événements *génériques* est terminée lorsque l'on a échantillonné chaque topologie initiale présente, à un instant donné. Cependant, une topologie initiale peut admettre une multiplicité, c'est-à-dire, qu'il peut exister plusieurs régions locales (centrée sur des atomes *centraux*) ayant la même topologie, mais une seule de ces régions a été évalué pendant la recherche des événements *génériques*.

La phase de création des événements *spécifiques* permet d'assigner les événements *génériques* à chacun des atomes *centraux*. De plus, la précision utilisée pour la convergence au point de selle et le minimum final local peut être améliorée pendant cette étape pour obtenir une meilleure description de chaque environnement local. Cela permet aussi de prendre

en compte les potentiels effets élastiques susceptibles d’être présents aux alentours de ces régions. Une discussion sur les événements *spécifiques* est présentée dans la section suivante.

2.5. LES DÉFORMATIONS ÉLASTIQUES À LONGUE PORTÉE

Comme l’illustre le problème de l’inclusion d’Eshelby [47, 48] et la mécanique des milieux continus [49], la présence de défauts dans un matériau génère des champs de contraintes et de déformations. Intuitivement, ces déformations (élongations, allongements) induisent des interactions élastiques entre les défauts ponctuels. Ce champ de déformation élastique induit par la présence d’un défaut ponctuel suit un comportement en $1/r^d$ avec d la dimension du type de défauts, le défaut ne peut avoir une dimension supérieure à celle du système. Par exemple le champ de déformation de la lacune aura une dépendance en $1/r^3$ si l’on se place dans un système volumique tandis qu’il variera selon $1/r^2$ pour un système en 2D (ceci sera présenté dans l’annexe A). La convention la plus communément acceptée est que toute dépendance s’évanouissant plus lentement qu’une loi exponentielle de forme $\exp^{-r/l}$ avec l une longueur caractéristique est considérée comme une interaction à longue portée. Il est extrêmement difficile théoriquement d’incorporer toutes les formes d’effets élastiques à longue portée puisque cela demande de connaître un ensemble de quantités physiques qui dépendent de la taille, de la forme et de la nature des défauts considérés ainsi que de leur nombre. C’est pour cela qu’il est important d’avoir des méthodes numériques capables de prendre en compte ces déformations élastiques à longue portée.

ARTc traite les déformations élastiques de la manière suivante : dans un premier temps, ARTn génère les événements dits *génériques* à partir d’un atome de référence partageant la clé topologique initiale. Ceci est fait pour chacune des topologies initiales du système à un temps donné. Les effets élastiques ne sont alors traités que pour ces configurations de référence. Une fois, l’ensemble des recherches ARTn terminées, ARTc passe en revue l’ensemble des transitions accessibles. Cela englobe toutes les transitions déjà présentes dans le catalogue, ainsi que celles trouvées pendant la dernière recherche ARTn. Chaque événement *générique* est alors soit *cloné* soit *raffiné* tel qu’illustré sur la figure 2.5.

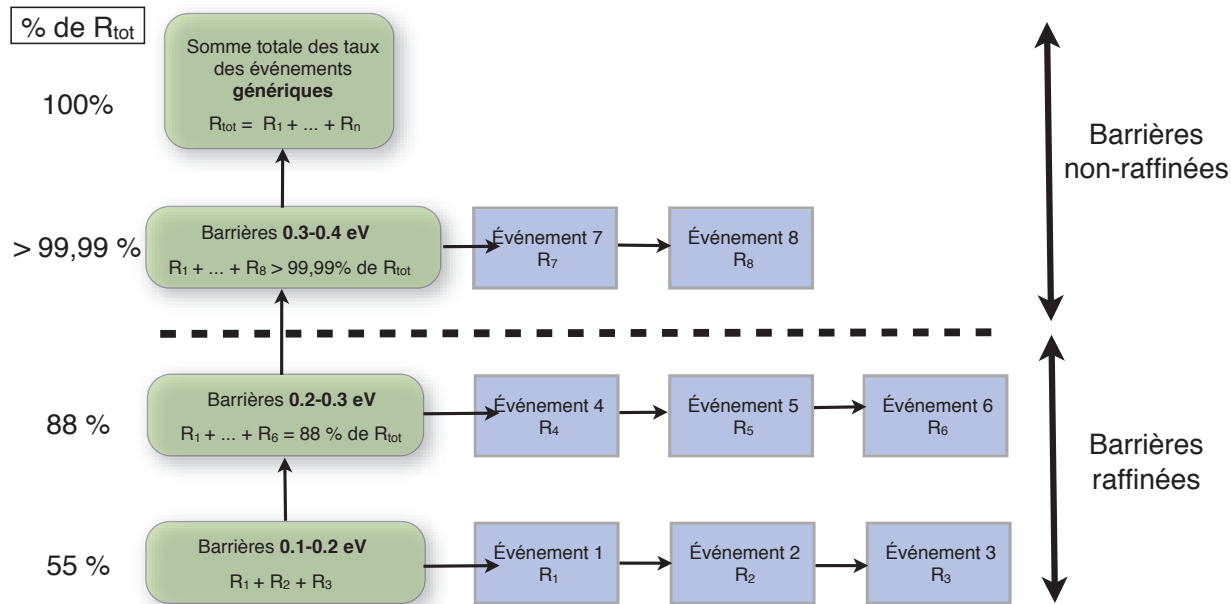


FIGURE 2.5. Traitement algorithmique des événements clonés ou raffinés. Reproduit de [2]

Les événements *clonés* sont simplement des copies des événements *génériques* vers la liste d'événements *spécifiques* sans réévaluation des énergies au point de selle et au minimum final. Les événements *raffinés* sont reconvergés sur chacun des atomes dont la topologie est identique à celle associée à l'événement *générique*.

Reconverger un événement signifie de calculer, dans les configurations géométriques actuelles, minimisées, l'énergie au point de selle et au minimum final, associée à ces événements pour chacun des atomes. Cette étape de raffinement nous permet par la même occasion d'augmenter les précisions de convergence au point de selle et au minimum final.

2.6. LA MÉTHODE DES BASSINS

Les méthodes KMC sont parfois piégées dans des régions de la SEP où plusieurs états sont séparés par de faibles énergies d'activation. Ces états sont appelés des états oscillants (de l'anglais *Flickering states*), c'est-à-dire des états d'énergies similaires séparés par des énergies d'activation faibles sans mener à une quelconque diffusion. Bien qu'il existe, dans le voisinage de ces états, des points de selles accessibles de plus haute énergie pouvant mener à une évolution non monotone de la simulation. La probabilité d'exécuter ces événements

à haute énergie d'activation est très faible en comparaison de celle des événements à basse énergie d'activation. La simulation KMC se trouve ainsi à évoluer entre plusieurs états ne permettant pas d'échantillonner de manière plus large la SEP, tout ceci en utilisant l'entièreté des ressources numériques.

La méthode des bassins accélérés (*bacMRM*), basée sur la méthode des taux moyens de Puchala *et al.* [50] (*MRM*) permet de traiter les états oscillants. Lorsqu'un nouvel état est visité et identifié comme un état oscillant, il est ajouté à ce qu'on appelle un bassin qui est défini comme un ensemble d'états oscillants. La cinétique interne du bassin est résolue directement à partir de l'équation maîtresse et les taux de transition permettant de sortir du bassin sont corrigés en prenant en compte les corrélations entre les états du bassin. Cependant, la trajectoire inter bassin de la SEP (et donc les déplacements atomiques) lors de la sortie du bassin est perdue. En effet, l'état initial de la configuration est une combinaison linéaire de tous les états inter bassins empêchant donc de savoir d'où on part exactement. Cependant, cela permet d'optimiser les efforts numériques vers les mouvements d'intérêts au lieu des mouvements oscillants tout en gardant une cinétique exacte.

Le temps moyen de sortie du bassin $\langle \tau_i \rangle$ est défini en prenant en compte les corrélations entre chaque état intra bassin et chaque état hors bassin accessible à l'état intra bassin i . Soit \bar{T} la matrice des probabilités de transition telle que :

$$T_{ji} = \frac{R_{i \rightarrow j}}{\sum_k R_{i \rightarrow k}} = \tau_i R_{i \rightarrow j} \quad (2.1)$$

Chaque coefficient représente la probabilité associée à la transition depuis l'état intra bassin i vers l'état j . La somme sur les k comprend tous les états intra bassin et hors bassin accessible à l'état i . Le temps moyen de résidence dans l'état i est $\tau_i = (\sum_k R_{i \rightarrow k})^{-1}$ lorsque celui-ci est occupé.

Avec cette information, il est possible de construire le vecteur probabilité d'occupation, $\bar{\Theta}_i(m)$, après un saut m et avant un saut $m + 1$, dans l'état intra bassin i . La dimension de ce vecteur est le nombre d'états intra bassin. La condition initiale est définie tel que :

$$\Theta_i(0) = \begin{cases} 1 & \text{si } i = s^{init} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.2)$$

En appliquant, la matrice des probabilités de transition \bar{T} au vecteur probabilité d'occupation, on obtient :

$$\bar{\Theta}_i(m+n) = \bar{T}^m \bar{\Theta}_i(m) \quad (2.3)$$

Pour prendre en compte entièrement les corrélations dans le bassin avant de sortir, il suffit de sommer sur toutes les possibilités de nombre de saut de la manière suivante :

$$\bar{\Theta}_i^{Tot} = \sum_{m=0}^{+\infty} \bar{T}^m \bar{\Theta}_i(0) = (\bar{I} - \bar{T})^{-1} \bar{\Theta}_i(0) \quad (2.4)$$

En multipliant la probabilité d'occupation totale ($\bar{\Theta}_i^{Tot}$) par le temps de résidence moyen d'état intra bassin lorsque celui-ci est occupé on obtient :

$$\langle \tau_i \rangle = \tau_i \bar{\Theta}_i^{Tot} \quad (2.5)$$

Ces temps de résidences sont ensuite utilisés pour mettre à jour les taux de transition sortant du bassin (depuis l'état intra bassin i vers un état hors bassin j) tel que :

$$\langle R_{i \rightarrow j} \rangle = \frac{\langle \tau_i \rangle}{\sum_k \langle \tau_k \rangle} R_{i \rightarrow j} \quad (2.6)$$

Dans ARTc, deux états sont considérés dans le même bassin lorsque les énergies d'activation, directe et inverse, associées à ces deux états sont sous un seuil énergétique paramétrable par l'utilisateur. Le bassin est ensuite construit pas à pas pour introduire les possibles états supplémentaires et ainsi faire croître le nombre de configurations inter bassin. Comme la trajectoire inter bassin lors de la sortie du bassin est perdue, il est important de caractériser les potentiels états oscillants avant d'utiliser la méthode des bassins, soit en la désactivant ou en utilisant une valeur seuil faible. Après avoir échantillonné l'environnement local de la SEP

où est présent un bassin pour en comprendre ses mécanismes, il est possible d'augmenter ce paramètre dans le but d'étudier de potentiels événements encore plus rares.

Par exemple, dans le chapitre 5, pour le système à trois interstitiels, nous avons utilisé trois valeurs différentes : i) 0.05 eV permettant d'observer l'oscillation de l'état fondamental 3Ia, ii) 0.3 eV les oscillations entre les états 3Ia, 3Ib et 3Ic, et iii) 0.7 eV pour déterminer le mécanisme de diffusion le plus probable.

2.7. COUPLAGE ARTc-LAMMPS

Le couplage entre ARTc et LAMMPS [51] (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) est un encapsulage sous forme de librairie de LAMMPS au sein de ARTc. Ceci permet à ARTc de faire trois tâches.

La première permet l'accès à un large ensemble de potentiels interatomiques énormément testés par la communauté LAMMPS. Cela évite aux utilisateurs de ARTc (et ARTn puisque le couplage a aussi été fait entre ARTn et LAMMPS) de devoir réécrire une routine pour chaque classe de potentiel énergétique. Ceci est un gain de temps considérable pour les utilisateurs, mais aussi les développeurs de ARTc.

La seconde est une réécriture profonde du calcul de force locale qui était déjà présent dans ARTc avant le couplage. Cela permet de calculer les forces localement, restreignant le calcul des forces à un sous-ensemble sphérique centré sur un atome concerné par la recherche ARTn ou pendant le raffinement des événements. Il est même possible de n'effectuer que des calculs de forces locales, mais il est préférable de vérifier au préalable que les effets des déformations élastiques sont correctement capturés.

La troisième tâche est de pouvoir paralléliser le calcul synchronisé des forces en plus de la parallélisation asynchrone des recherches ARTn. Ceci sera sûrement un atout majeur de la méthode ARTc lorsque le calcul des forces locales sera compatible avec le calcul parallélisé des forces.

Le couplage a été principalement implémenté dans ARTc et ARTn par moi-même avec l'aide de Nikolai Sergueev, un analyste de Calcul Québec, et grâce aux nombreuses discussions avec Normand Mousseau.

2.8. FILTRAGE

La notion de filtrage vient principalement du fait, que sous certaines conditions, l'utilisateur de ARTc ou ARTn souhaite négliger un ensemble de topologies ou de transitions accessibles. Ceci est à utiliser avec une extrême prudence. En effet, négliger des transitions accessibles affecte les temps de résidence de chacun des pas KMC où des transitions ont été omises. Cependant, il existe des systèmes où des transitions peuvent être omises sans trop nuire à la précision du calcul du temps de résidence. L'utilité réside dans l'optimisation du temps CPU puisque l'on restreint le domaine d'étude dans une zone d'intérêt. De même, négliger des topologies de la recherche de points de selles économise les ressources informatiques et les redirige vers des topologies supposées plus pertinentes. En ce qui me concerne, j'ai implémenté le filtrage cristallin et j'ai mis à jour le filtrage manuel tandis que le filtrage chimique a été fait principalement par Oscar Restrepo avec mon aide.

2.8.1. Chimique

Le filtrage chimique consiste à exclure de la recherche d'événement ARTn les topologies initiales centrées sur une ou plusieurs espèces non désirées. Pour caractériser la diffusion d'une faible concentration d'impuretés de façon plus optimale, on souhaite effectuer des recherches ARTn uniquement dans les zones d'intérêts, redirigeant ainsi les évaluations de forces coûteuses numériquement. Ce filtrage chimique donne la possibilité à ARTc de le faire. Par exemple, dans le chapitre six les simulations sur les impuretés de lithium dans le silicium cristallin filtrent des recherches ARTn les topologies centrées sur les atomes de silicium.

2.8.2. Cristallin

Le filtrage cristallin consiste à exclure de la recherche d'événement ARTn les topologies initiales correspondant à une région parfaitement cristalline centrée sur un atome. D'un point

de vue de l'utilisateur, ce filtrage cristallin exclut plusieurs topologies dont la clé topologique est associée à une clé topologique cristalline qui a été déterminée avec un rayon topologique plus petit illustré sur la figure 2.6.

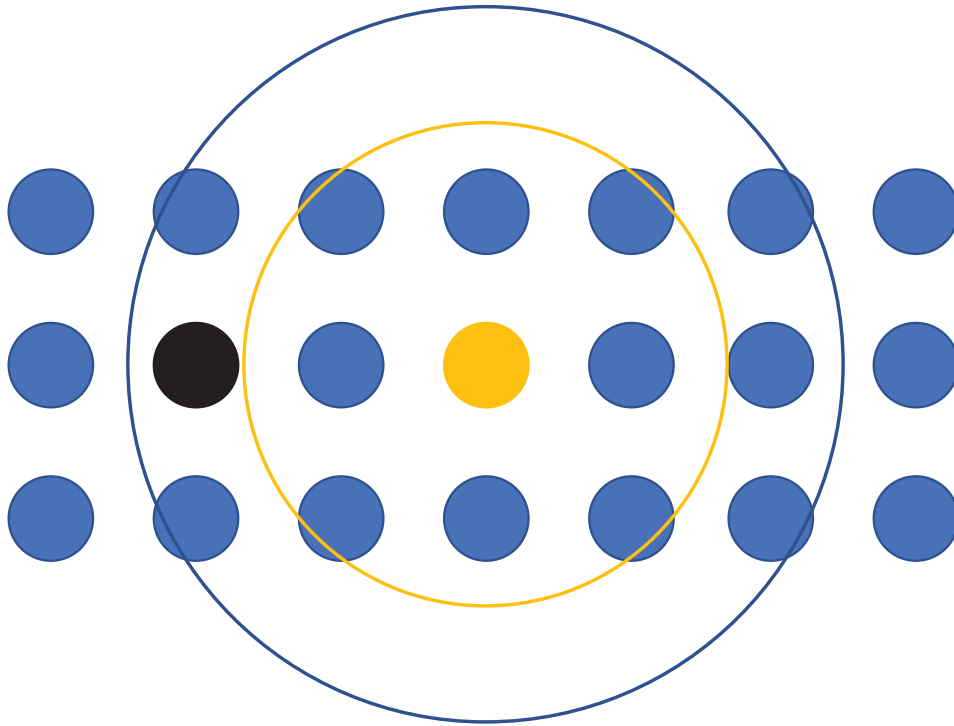


FIGURE 2.6. Schématisation à deux dimensions du filtrage cristallin. Les sphères pleines représentent les nœuds/atomes d'une topologie/configuration. La sphère noire correspond à un défaut dans le cristal. La sphère jaune correspond à l'atome central admettant une topologie cristalline par le cercle jaune malgré le rayon topologique utilisé plus grand représenté par le cercle bleu.

Ceci permet de considérer les topologies dont les bords sont non cristallins comme des topologies cristallines malgré tout. Contrairement au filtrage chimique ou manuel, le filtrage cristallin nuit uniquement à la caractérisation des événements associés aux régions cristallines dans le système ; ces événements sont souvent asymétriques et admettent des énergies d'activation élevée. Ce filtrage ne nuit en aucun cas à la caractérisation des événements associés aux régions défectueuses. En effet, les topologies centrées dont un défaut est présent dans la sphère créée à partir du rayon topologique réduit seront considérées lors de la recherche ARTn.

2.8.3. Énergétique

Le filtrage énergétique se fait à partir deux paramètres. Le premier paramètre désigne la valeur maximale de la différence d'énergie entre le point de selle et le minimum initial et entre le point de selle et le minimum final. Il évite de perdre du temps et des ressources numériques dans des évaluations de forces associées à des transitions extrêmement rares. La valeur par défaut est de 5.0 eV ; dans les faits, une transition qui admet une énergie d'activation directe ou inverse supérieure à 5.0 eV ne sera pas prise en compte dans le catalogue de transitions. Le second paramètre néglige les états finaux très instables en définissant une valeur minimale que peut atteindre l'énergie d'activation inverse. Par défaut, elle est de $\frac{1}{2}k_B T$ ceci correspond à 0.0125 eV à température ambiante.

2.8.4. Métrique

Le filtrage métrique permet de négliger les transitions à partir de critères basés sur les déplacements globaux entre le point de selle et le minimum initial et entre les minimums initial et final. La première forme de filtrage métrique est définie par un critère vérifiant si le déplacement associé à un événement est suffisamment grand lorsque les énergies d'activation, directe et inverse, sont trop basses (plus petites que le seuil utilisé par la méthode des bassins discuté dans la section 2.6). Récemment, une option supplémentaire permet à ARTc d'éliminer les transitions à partir de critères anisotropes. ARTc peut donc imposer des conditions sur les déplacements maximaux des atomes dans chaque direction de l'espace. Ce filtrage est utile lorsque l'utilisateur souhaite caractériser l'évolution du système dans une direction de l'espace ou bien réservé à un plan donné. Deux exemples standards sont : i) La diffusion dans le volume d'un adatome présent en surface, en limitant les transitions accessibles uniquement dans la direction perpendiculaire à la surface ; ii) La diffusion dans le plan d'éléments actifs au sein des plans d'intercalation de certains types de cristaux.

2.8.5. Manuel

Le filtrage manuel peut se faire de deux manières : la première consiste à négliger de la recherche ARTn une topologie et donc de ne pas générer d'événements pour cette topologie ;

la seconde consiste à interdire l'exécution d'un événement présent dans le catalogue de transitions. Ce filtrage s'effectue en déclarant la ou les clés topologiques ou des événements dans des fichiers textes que ARTc lira au moment voulu.

2.9. AUTRES ADDITIONS ALGORITHMIQUES

Dans le but d'étendre le champ d'applicabilité de ARTc, nous avons ajouté la possibilité de définir des boîtes de simulation tricliniques. Nous avons aussi introduit la possibilité de déclarer un paramètre seuil pour les liens en fonction de la nature des deux atomes impliqués, lors de la création du graphe (mentionné dans la section 2.2). Ces deux ajouts introduits dans ARTc et ARTn, par Alecsandre Sauv e-Lacoursière et avec mon aide, sont pr esent es dans le chapitre 3.

J'ai aussi effectu e d'autres améliorations mineures, mais facilitant l'utilisation des codes ARTn et ARTc ou les analyses post-simulations. En voici quelques-unes.

Le code ARTc génère un catalogue de transitions, mais souvent la proportion des événements qui ont été ex ecut es lors de la simulation est une quantité infime du nombre d'événements accessibles. J'ai impl ement e une option qui permet d'enregistrer les quantités physiques et les identifiants associ es à l'ensemble des événements accessibles dans un fichier diff erent à chaque pas KMC. Cela apporte une clarté dans les informations que génère ARTc tout au long de la simulation. De plus, la connaissance de la richesse des transitions pour chaque configuration visitée permet de lancer des simulations annexes avec une grande facilit e si une transition présente à un instant est d'un intérêt potentiel.

J'ai aussi ajout e dans le code les possibilités suivantes : La possibilité de sauvegarder la configuration du point de selle exécutée directement dans le fichier enregistrant l'évolution temporelle de la configuration globale. Ceci permet de plus facilement diagnostiquer les processus d'intérêt, et d'obtenir une visualisation de la cinétique plus élégante, car plus continue. Mais aussi, j'ai ajust e les en-têtes de l'ensemble des fichiers de configuration pour être compatible avec le format de fichier xyz étendu. Ceci permet de déclarer des quantités

globales pour chaque configuration telle que l'énergie du système, le temps simulé, les dimensions de la boîte de simulation et toutes autres quantités globales que l'utilisateur considère pertinentes. De plus, il est aussi possible d'ajouter des colonnes supplémentaires décrivant des quantités par atomes, par exemple les forces dans les trois directions de l'espace, le volume de Voronoï, la centrosymétrie. Cette prise en charge de la nomenclature xyz étendue permet une utilisation simple et efficace de ces fichiers par des logiciels de visualisation atomique telle que OVITO [52], ATOMeye [53], VMD [54] et Jmol [55], sans pour autant devenir inutilisable par les méthodes compatibles uniquement avec le format xyz standard. Cependant, ces modifications sont principalement apportées pour une utilisation simplifiée de OVITO. Deux autres additions concernant la compilation des codes ARTc et ARTn ainsi que des modifications esthétiques et post-simulation sont présentées dans l'annexe B.

2.10. CONCLUSION

La Technique d'Activation et de Relaxation cinétique est une méthode de Monte-Carlo cinétique qui lève avec succès les limitations de la méthode KMC originale. ARTc est toujours en développement et au fil des années. Elle est devenue une des méthodes les plus puissantes pour simuler l'évolution structurale de plusieurs types de matériaux et structures tels que : la caractérisation de la surface d'énergie potentielle des défauts ponctuels dans le c-Si [56], c-Fe [57] et c-Ni ; la cinétique de relaxation après dommage par bombardement ionique dans le c-Si [58, 1] ; la cinétique de relaxation du silicium amorphe a-Si [59] ; la cinétique d'impureté de carbone dans le c-Fe [60]. Le prochain et dernier chapitre de la première partie montre, entre autres, l'efficacité des récents ajouts apportés à ARTc.

Chapitre 3

ALGORITHMIC DEVELOPMENTS OF THE KINETIC ACTIVATION-RELAXATION TECHNIQUE : ACCESSING LONG-TIME KINETICS OF LARGER AND MORE COMPLEX SYSTEMS

3.1. OBJECTIFS

Cet article, publié dans la revue *Journal of Chemical Physics* (M. Trochet, A. Sauv e-Lacoursière, and N. Mousseau. Algorithmic developments of the kinetic activation-relaxation technique : accessing long-time kinetics of larger and more complex systems. *J. Chem. Phys.*, 147(15) :152712, 2017 [36]), a pour objectif de montrer les derniers ajouts de la méthode k-ART par l'implémentation du calcul de forces locales et parallèles par le couplage kART-LAMMPS, les routines de filtration, l'amélioration de l'utilisation de NAUTY, la possibilité de définir des boites de simulation triclinique. Deux exemples sont pr esent es pour illustrer le gain en efficacité obtenu par la méthode avec et sans ces optimisations. Ces modifications se sont avérées très utiles, particulièrement pour filtrer les topologies dites 'cristallines' permettant d'éviter des recherches de transitions non pertinentes.

3.2. CONTRIBUTIONS DES AUTEURS

- Mickaël Trochet (MT) , Alecsandre Sauvé-Lacoursière (ASL) et Normand Mousseau (NM) ont travaillé sur la méthode numérique de Monte-Carlo cinétique ART-cinétique (k-ART).
- MT a réalisé les simulations concernant le première exemple, l'extraction et l'analyse des donn es.
- MT a réalisé la conception d'outils d'analyse.
- MT a rédigé la première version de l'article.
- MT,ASL et NM ont participé à la r daction de l'article.

3.3. ABSTRACT

In spite of the considerable computer speed increase of the last decades, long-time atomic simulations remain a challenge and most molecular dynamical simulations are limited to 1 μ s at the very best in condensed matter and materials science. There is a need, therefore, for accelerated methods that can bridge the gap between the full dynamical description of MD and experimentally relevant time scales. This is the goal of the kinetic Activation-Relaxation Technique (k-ART), an off-lattice kinetic Monte-Carlo method with on-the-fly catalog building capabilities based on the topological tool NAUTY and the open-ended search method Activation-Relaxation Technique (ART nouveau) that has been applied with success to the study of long-time kinetics of complex materials, including grain boundaries, alloys and amorphous materials. We present a number of recent algorithmic additions, including the use of local force calculation, two-level parallelization, improved topological description and biased sampling and show how they perform on two applications linked to defect diffusion and relaxation after ion bombardement in Si.

3.4. INTRODUCTION

Computational modeling and simulation are an essential tool for the study of materials. With description levels ranging from all electron first principle to continuum elasticity and

plasticity, it is possible, today, to access all relevant length and time scales. Challenges still remain, however, when an integrated multiscale description, that preserves, for example, an atomic description over macroscopic sizes or experimental time scales, is required. In spite of considerable efforts over decades, fundamental and technical issues still limit our capacity at addressing multiscale problems such as aging, role of impurities, fractures, and even apparently simple problems such as irradiation, where the insertion of single primary knock-on atom, that takes place under a ps can lead to the creation of atomic displacement cascades consisting of many point-defects (vacancies and interstitials) and small point-defect clusters which results in phenomena such as hardening, embrittlement, void swelling extending largely in time and lengths.[61, 62, 63, 64, 65]

In this work, we focus on the multiscale time problem. Extending on the molecular dynamics method (MD), Voter and collaborators have proposed a number of accelerated algorithms that take advantage of the time scale decoupling between thermal vibrations and activated dynamics. [66, 67, 6, 68] Leaving aside completely the description of thermal vibrations, kinetic Monte Carlo approach (KMC) attacks the multitimescale problem by focusing solely on the local minimum to minimum transition, building on the transition state theory[69] and the Markovian decoupling between events. Introduced by Bortz et al. [11], this method was first applied to materials sciences in 1986, also by Voter[12]. In its original form, KMC's application is limited to lattice-based problems such as metal on metal growth and considerable efforts have gone into expanding its use to a wider range of problems, with the use of object-orientated mechanisms [70, 64] or the inclusion of long-range elastic deformation through continuum theory [71].

A first approach to lift the lattice restriction was introduced by Henkelman and Jónson in 2001[15]. Coupling an open-ended saddle-point search method to the KMC algorithm while leaving aside cataloguing, this approach is limited to relatively simple systems. It was sufficient, however, to show that Ag on Ag diffusion could take place through mechanisms that were difficult to predict a priori and demonstrates the importance of extensive unbiased event searches.

In 2008, El-Mellouhi and collaborators introduced an off-lattice KMC algorithm with on the fly cataloguing. [18] The kinetic Activation-Relaxation Technique (k-ART) couples an efficient open-ended saddle point search method, the activation-relaxation technique (ART nouveau)[44, 45, 46] with a topological classification approach using the NAUTY package [40] and the basic KMC time evolution approach. While the approach remains computational costly, the use of a catalog make it possible to study a wide range of problems including defect aggregation, grain boundaries and disordered materials. Inspired by k-ART, Alexander and Schuh[39] propose a geometrical classification for constructing the catalog than can handle the disordered environments of surrounding grain boundaries.

Lighter approaches have also been introduced for the study of near-crystalline systems. The off-lattice self-learning KMC method (SLKMC) characterize cluster diffusion on substrate, originally limited to 2D systems [72] but later extended to 3D cases [31], with an enhanced saddle point search approach that still require the presence of a substrate. SEAK-MC[37] expands on the object-oriented KMC by introducing the notion of active volume (AV) that characterize local environment identify based of the presence of defects, then performs on-the-fly search of saddle points. Able to handle local disordered environment, it was applied to, for example, to follow the relaxation of clusters of defect after irradiation damage. [38]

While all these approaches follow the same basic ideas and, in many cases, can be used interchangeably, we focus here on k-ART, a very flexible method that can be applied to a wide range of complex problems. As shown in this paper, because of the heavy computational cost associated with off-lattice on-the-fly approach, careful optimization of the various aspects of the code is essential. For example, the study of telegraphic noise, that requires second-long simulation of systems counting at least one million atoms, well out of reach of standard simulations methods, is now possible with k-ART and local force calculations.

This paper is constructed as follows. After an overview of the standard kinetic Monte Carlo, the basic k-ART algorithm is presented. We then describe a number of essential additions that are needed to allow an efficient application of k-ART to large and complex

systems, including methods that break detailed balance and that focus on exploring specific pathways. The paper ends with two applications of k-ART that underline the strength and versatility of the method.

3.5. FUNDAMENTALS OF KINETIC MONTE CARLO

The kinetic Monte Carlo algorithm (KMC) was introduced by Bortz et al. [11] and first applied to materials such as rhodium diffusion on Rh(100) by Voter [12]. Detailed reviews of the method can be found in Ref. [73] and we provide here only an overview.

Based on the transition state theory [69], KMC is applied to systems dominated by large energy barriers with respect to the temperature, ensuring that the residence time in each local minimum is long enough to guarantee that sequential jumps are uncorrelated. When the rate for each mechanism is known, KMC can thus provide statistically exact trajectories and kinetics representing a possible solution of the Master Equation[22]

In the standard KMC approach to materials science problems, rates are computed before the simulation and associated with local crystalline environments to form a catalog. These rates are typically associated with single-atom jumps given by

$$r_{i \rightarrow j} = r_0 e^{-E_{i \rightarrow j}/k_B T} \tag{3.1}$$

where the prefactor, r_0 is set to the inverse phonon frequency, typically $r_0 = 10^{13}$ Hz, and $E_{i \rightarrow j}$ is the activation energy required for a jump from configuration i to j .

With this information, the time step, τ_R , corresponding to the residence time, follows a Poisson distribution such as :

$$\tau_R = -\frac{\ln(\mu)}{\sum_{j \neq i} r_{i \rightarrow j}} \tag{3.2}$$

where i and j are initial and final states and μ is a random number drawn from a uniform distribution between 0 and 1.

The basic limitations of standard KMC are related to the construction and management of the catalog. Since a full catalog of events must be constructed before launching simulations, systems that can be simulated with this method are typically limited to crystalline

environments, where defects or adatoms are constrained to move on the lattice. This greatly restricts the range of problems being studied, even when long-range elastic deformations (Ref. [16]) or more complex diffusion mechanisms, such as those allowed with object-based KMC (Refs. [70, 64]) are included.

3.6. BASIC ALGORITHM

The kinetic Activation Relaxation Technique introduces three improvements over standard kinetic Monte Carlo (KMC) in order to treat correctly the kinetics of complex materials. The k-ART algorithm has been described in some details in previous publications [18, 32, 33, 35] and we focus, here, on its most important algorithmic aspects.

1. *Fundamentally off-lattice.* Introducing a topological description for the classification of local environments and events, the algorithm is not restricted to configurations mapped onto an underlying regular lattice. This approach makes it possible to handle with the same precision both crystalline and disordered configurations, including reconstructed surfaces, localized and delocalized defects, such as grain boundaries, alloys and even fully disordered materials such as amorphous semiconductors and metallic glasses.
2. *On-the-fly catalog construction.* Using the activation-relaxation technique (ART nouveau), an efficient Lanczos-based open-ended saddle-point search method), activated events are added on-the-fly to the catalog, as new topologies are found. This approach reduces the amount of computation to be performed both at the simulation onset and during the run as only events associated with visited configurations are fully considered, restricting the mapping of the energy landscape to relevant environments while ensuring that unforeseen configurations are included as they are encountered.
3. *Short and Long-range elastic effects.* All relevant events, including initial minimum and saddle points, are reconstructed and relaxed at each step, ensuring that short and long-range elastic and strain effects are exactly accounted for, irrespective of

their amplitude, which greatly improves the precision of this method with respect to other KMC approaches.

In the rest of this section, we describe in more details each of these ingredients as well as their specific implementation.

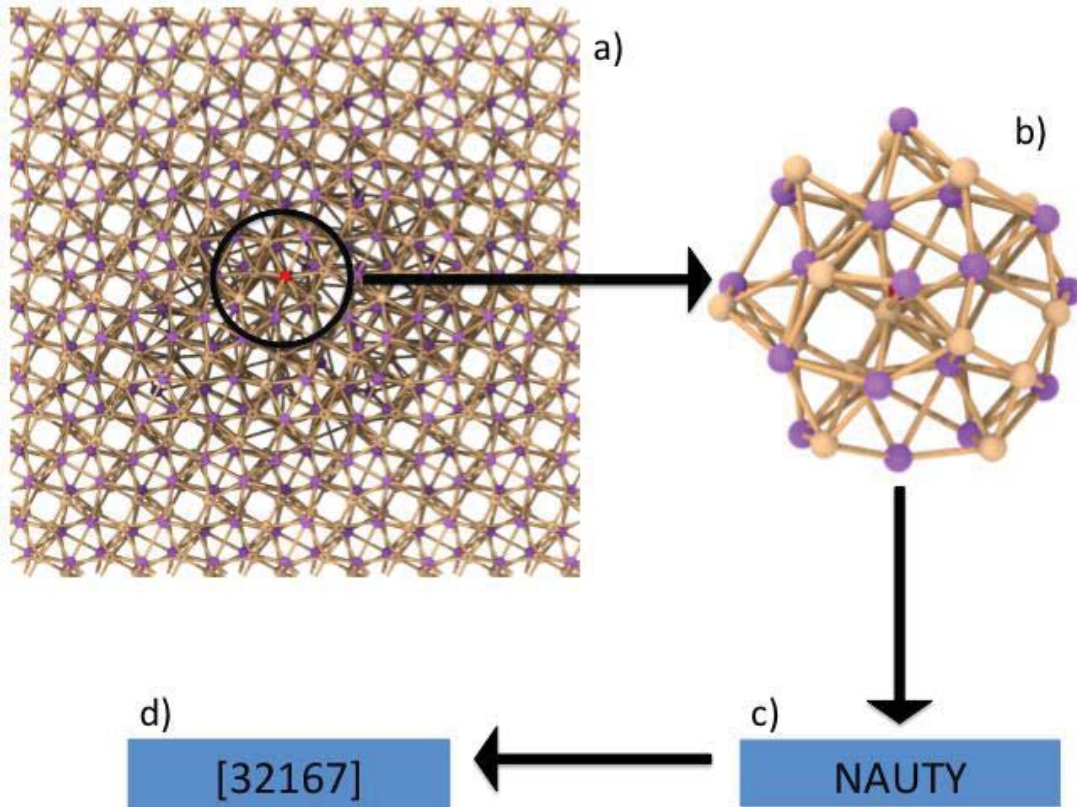


Figure 3.1. Illustration of the topological classification using NAUTY. (a) Atoms within a sphere of given radius around a central atom (red atom) are extracted from the system. (b) Edges are drawn between pairs of atoms below a cutoff distance. (c) The graph is then analyzed by NAUTY and (d) characterized by a unique identifier.

3.6.1. Topological classification

The core of kinetic ART rests on its implementation of an off-lattice topological classification of local environments. As shown in Fig. 3.1, all atoms within a sphere of radius R_{topo} around a specific atom are first selected. A graph is constructed on this local environment by drawing edges between atoms within a maximum distance of r_{cut} from each other. This graph is then analyzed using NAUTY, a general-purpose topological code developed

by McKay and collaborators over many decades [40, 41]. For each graph, NAUTY returns a label identifying the automorphic group associated with the graph as well as the permutation map to a reference graph. This topological classification also allows a straightforward handling of alloys. Additional elements are simply identified with self-loops in the graph, allowing k-ART to handle any number of elements with the same ease.

All atoms that belong to the same automorphic group are considered to share the same event catalog, even though, as explained below, energy barrier height will vary for specific atoms as it is affected by local and long range geometric deformations. This relation between topology and geometrical events is due to the strong constraints imposed on the graph which is (i) embedded in a three-dimensional space determined by the connection of the graph with the rest of the model, (ii) characterized by a well-defined forcefield that describes a specific physical model and (iii) is associated with special points on the energy landscape: local minima and first-order saddle points. With correctly chosen parameters, these three constraints impose a one-to-one correspondence between the topology and the geometry, i.e., the atomic positions. In other words, given that graphs are embedded in a larger network and the relation between atoms is constrained by a forcefield, each graph can be associated with a unique local minimum or saddle point. The reverse, of course, is not necessarily true: a given minimum can correspond to more than one topology, associated with very small long-range changes that can affect the construction of the graph. This geometrical to topological degeneracy adds to the complexity of the catalog but does not introduce error as each atom is associated with a single topology.

Such one to one correspondence between topology and geometry is not guaranteed, of course, and it depends largely on the systems' flexibility and richness. It is important to select the right cut-offs, both for the edges and the overall graph size, to ensure an efficient mapping. This is relatively easy to achieve, since the topological classification is used both at local minima and local saddle points. The level of difficulty in reconstructing previously identified saddle points is therefore a good indicator of the quality of the cut-offs and of whether or not the topological cataloguing is meaningful. We have found, for example,

that for simple defects in crystalline environments, regions counting 40 to 50 atoms provide sufficient redundancy to ensure a good mapping between topology and geometry while, for disordered materials, such as amorphous silicon, graphs might need to include between 60 and 70 atoms or more to hold generally.

In a recent work, Alexander and Schuh have studied the stability of the topological classification [39]. With their set of parameters, they conclude that false classification of two events as being distinct when they are the same does occur and can raise the number of events to be refined because of duplicates events. However, they confirm that while this might be computationally costly, the system kinetics are not significantly affected. Alexander and Schuh also discuss the possibility that some barriers can be lost after a remapping of a topology.

The error induced by the remapping of any given topology can be a real issue. This can be lifted by optimizing the two parameters R_{topo} and r_{cut} properly to minimize the occurrence or remapping error. For this purpose, k-ART allows for an on-the-fly reevaluation of the cut-offs when specific topologies cause problems. In these rare cases when a topology is associated with more than one geometry, the code automatically modifies r_{cut} to remove topological degeneracy and ensure a unique mapping.

3.6.2. ART nouveau : Saddle point searching method

The search for activated mechanisms is performed using the open-ended ART nouveau approach[44, 45, 46]. This algorithm has been used to explore various complex energy landscapes such as amorphous materials and proteins and is applied in three steps.

1. **Leaving the harmonic minimum.** Starting from a local energy minimum, a random deformation is slowly applied to the central atom of a given topology and its neighbours. To avoid collisions, after each displacement, a relaxation step is performed in perpendicular hyperplane. At each step, the lowest eigenvalue of the Hessian and its corresponding eigenvector are computed using Lanczos algorithm. The system is considered to have left the harmonic minimum when the lowest eigenvalue falls below

a given negative curvature threshold to ensure that the system does not fall back into the harmonic well after relaxation, this threshold is typically set lower or equal to -1.0 eV \AA^{-1} .

2. **Converging to the saddle point.** Once outside of the harmonic minimum, the system is brought to the saddle point by moving along the direction of negative curvature against the force while minimizing the energy in the perpendicular hyperplane, using a modified FIRE algorithm. To ensure convergence to the saddle point, we follow Cancès et al.[74] to define the amplitude of parallel step size $\min(2\alpha, \frac{|F_{\parallel}|}{\max(|\lambda_1|, 0.5)})$, where α is fixed to a value generally between 0.2 \AA and 0.5 \AA . Convergence criterion at the saddle point typically depends on the event type. During the search for generic events, a rougher evaluation of the energy barrier is generally sufficient and a total force below 0.1 eV \AA^{-1} is often selected to ensure a precision on the order of 0.05 eV . Specific events, for their part, are generally converged to forces below 0.05 eV \AA^{-1} , providing precision on energy barriers of 0.01 eV or better.

Convergence to the saddle point requires that the lowest eigenvalue remains negative for the whole path and the activation is aborted when this is no longer the case. When this occurs, the system is brought back to the initial minimum and new search is then launched with a different random seed.

3. **Relaxing into a new local minimum.** From the saddle point, the system is moved along the lowest eigenvector away from the initial minimum by a distance of 0.1 times the displacement between the initial and the saddle points to avoid the system falling back into the initial state. Total energy minimization is then performed using FIRE until total forces converge to less than $0.0001 \text{ eV \AA}^{-1}$.

At each step, whether leaving the harmonic well, converging to the saddle or relaxing into a new minimum, all atoms are free to move. There is no constraint on the event size or atoms that move the most, allowing an unbiased exploration of the energy landscape and the construction of a complete catalog. Because of this richness, irrespective of the topology associated with the initial move, events are therefore reaffected, a posteriori, to

the atom moving the most during the event and its topology. The set of initial, saddle and final points represents an event characterized by three topologies and an energy barrier. For completeness, events are generally checked for reversibility, making sure that the saddle point connects properly the initial to the final state and added to the catalog for both end points, to ensure detailed balance.

More details about ART nouveau can be found in Refs. [45, 46].

3.6.3. Including short and long-range strain

Since generic events are classified according to their local topology, they do not account for effect of strain.

To include this effect, a first overall rate is calculated based on the generic barrier value associated with the topological classification alone. Events are then reordered as a function of their occurrence probability. All events with an occurrence probability equal or higher to a predetermined level are then specifically reconstructed around each atom with a given topology and their saddle point fully relaxed to take full account of the short and long-range strain.

This allows, for example, a perfectly symmetric local environment, such as a vacancy diffusing, to feel the deformation due to the presence of a nearby defect or a far-away dislocation. It also allows the code to handle without any difficulty surfaces, interfaces, grain boundaries, dislocations and even glassy environments. In general a threshold probability of one in 10,000 is selected for full reconstruction, although a more stringent threshold can be selected as a function of the nature of the energy landscape.

3.7. USING K-ART EFFICIENTLY

As described in Sec. 3.6, k-ART is a powerful formal method for following long-time kinetics of complex materials. It is useful, however, to address a number of technical issues that can make the algorithm applicable to a wider range of systems, more particularly regarding access to forcefield and the challenge of handling flickers.

3.7.1. Forces and Energies calculations: connecting to the LAMMPS library

To be useful, a simulation method depends on its access to relevant forcefields. To prevent the need to rewrite potentials or design interfaces with a diversity of code, k-ART is provided with an interface to the LAMMPS library [51] (website <http://lammeps.sandia.gov>) that takes care of the force and energy calculations. Through this interface, k-ART can be linked with a vast and well-tested set of forcefields and provide a unified simulation environment where systems can be modeled using standard MD or k-ART with exactly the same forcefields.

While the current code is not directly programmed to do so, it is straightforward to combine MD with k-ART simulations in single runs to extend applications. Documentation for LAMMPS can be obtained from the <http://lammeps.sandia.gov>.

3.7.2. Flickering states : Basin-accelerated Mean-Rate Method

Flickering states are a set of connected states that share low activation energies compared to activation energies from other available connected states and that, typically, do not lead to structural evolution. We refer to a set of connected states as a basin.

Flickers are a bane for KMC simulations, slowing down the kinetics to a grind without contributing to a system's evolution. k-ART addresses this issue by analytically solving the intra-basin kinetics using the basin-accelerated Mean-Rate Method (bac-MRM), a Master Equation-like approach based on Puchala *et al* mean-rate method [50] which classifies the energetic landscape in transient and absorbing states [32].

With bac-MRM, in the general spirit of k-ART, basins are expended as connecting flickering states are visited, without the need to know the full basin from the onset.

1. A flickering state is identified when a state connected to a local minimum has a barrier height and an energy difference below the basin threshold. This double criterion, on the barrier and the final state, ensures that all states in the basin are of similar energy and easily accessible.

2. This set of two states constitutes the initial basin. As the event catalog connected to these two states is constructed, the basin can be expanded as new flickering states, connected to either minima are discovered.
3. Once no new flickering state are discovered, the average residence time inside the basin is solved analytically (see Ref. [32]), and the exit state is selected, with a probability measured from the entrance state. As for any other state, a first rate is computed based on the generic events and all events with an occurrence probability above a given threshold are reconstructed as specific events and their rate modified accordingly.
4. By construction, the selected event brings the system outside of the basin.

As the basin is constructed, all flickering states are stored to facilitate reconstruction of the exit states. The whole basin is also stored temporarily in memory as the system jumps out of it to reduce computational costs if it jumps back after a few steps.

Because the internal dynamics is solved using a Master Equation approach, no pathway is available for states inside the basin. This is why, in simulations, the basin threshold is generally raised slowly, to construct a detailed map of the kinetics at all time scales.

3.8. FURTHER ALGORITHMIC IMPROVEMENTS

3.8.1. Redefining the local cluster environment

The topological characterization of local environments is central to the event’s classification. As presented above, it is possible to define a local cluster based on a uniform spherical graph surrounding a give atom. This simple approach is appropriate when all species in the system have a similar size. As more complex materials are considered, it is necessary to add flexibility to the graph defining method both to ensure an appropriate number of vertices and the right choice of edges. Ensuring a better match between the topology and the represented physics allows us to reduce the number of topologies in the catalog while increasing the one to one correspondance based on the default parameters. Since the number of ARTnouveau searches is proportional to the number of found topologies, these improvements contribute to reducing the overall computational cost of the simulation.

Edges are created when two atoms are within a given cut-off. To take into account variations in the various species' properties, we introduce pair-specific cut-offs. For two species A and B , for example, three lengths can be defined corresponding to AA , AB and BB . For its part, the number of vertices is optimized by moving from a purely geometrical definition to a maximum size for the graph. For simplicity, a sphere with an oversized radius is first drawn around the selected atom. All distances between the atoms contained in the sphere and the central atom are then computed and ordered by length. The closest N_{max} atoms, corresponding to the maximum graph size, are then retained, allowing for the presence of surfaces or hole that could decrease the graph size.

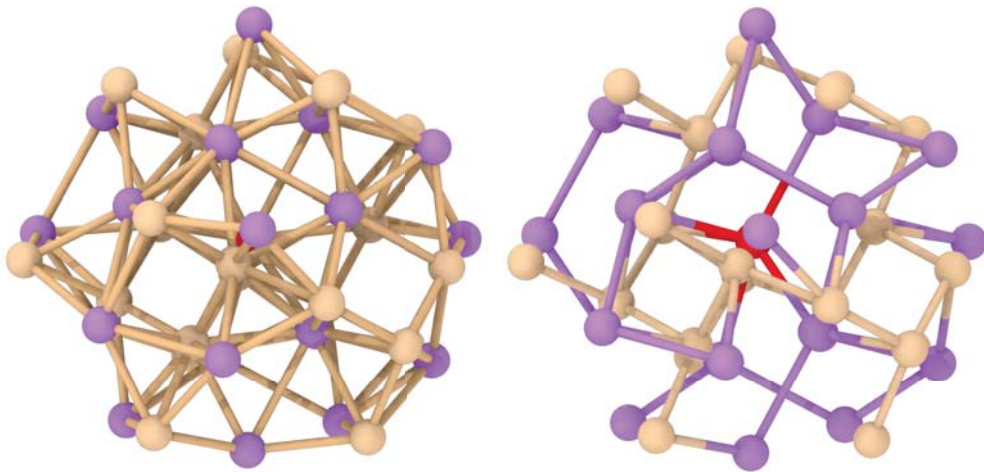


Figure 3.2. Left : Typical representation of the connectivity graph sent to NAUTY for a system of c-SiLi with a single Li vacancy using a one connection length between atoms. The Si is in beige and the Li in purple. The minimum and maximum value of the bond length for the system are respectively 2.4 \AA and 3.1 \AA . Right: Same connectivity graph but created using multiple connection lengths between atoms. Si-Si bonds are in beige, Li-Li bonds in purple and Si-Li bonds have both color. The minimum and maximum values for each pair of atom is of 2.4 and 2.6 \AA for the Si-Si bonds, of 2.4 and 2.6 \AA for Si-Li bonds and of 2.7 and 3.1 \AA for the Li-Li ones.

For c-SiLi (space group is $I4_1/a$), for example, the Si-Si bond length is of 2.4 \AA and that of Li-Li is 2.7 \AA and that of Si-Li 2.6 \AA . Introducing respective cut-offs at 2.6 , 2.8 and 3.1 \AA , instead of a single cut-off at 3.1 \AA and an $N_{max} = 70$ reduces the total number of topologies from 851 to 800 in a SiLi crystal with a single Li vacancy, reducing the computational costs while improving the event reconstruction (Fig. 3.2).

While these two modifications do not change the overall physics sampled by k-ART, by generating more uniform and physically-based graphs, they reduce the number of topologies and increase the one-to-one correspondence between topology and geometry, decreasing the overhead associated with optimizing graph size and cut-offs.

3.8.2. Allowing deformations: triclinic simulation box

Because k-ART does not impose an underlying reference lattice, it is possible to use this simulation method to follow a system’s evolution under external strain. To do so, it is necessary to allow for the deformation of the box beyond orthorhombic symmetry. k-ART now works with triclinic simulation cells, a feature that can be used to apply external shear, for example, or for crystals of special symmetries.

To facilitate the interface with LAMMPS, we adopt the same formalism:

$$\begin{pmatrix} x_{hi} - x_{lo} & xy & xz \\ 0 & y_{hi} - y_{lo} & yz \\ 0 & 0 & z_{hi} - z_{lo} \end{pmatrix} \tag{3.3}$$

In this notation x_{hi} and x_{lo} represent the origin and end point of the simulation box in the x -direction. The same goes for $y_{hi,lo}$ and $z_{hi,lo}$ coordinates. xy is the displacement of the end point of the edge vector normally lying along the y -axis in the x -direction, xz is the displacement of the vector usually in the z -direction in the x -coordinates and the same logic applies for yz . Thus, in this notation the edge vectors can be written $\mathbf{a} = (x_{hi} - x_{lo}, 0, 0)$, $\mathbf{b} = (xy, y_{hi} - y_{lo}, 0)$ and $\mathbf{c} = (xz, yz, z_{hi} - z_{lo})$. This formalism allows boxes to be tilted from each axis by up to 90° .

3.8.3. Handling large and/or costly systems

Although, it can be much faster than MD, k-ART remains much more computer intensive than standard KMC approach, with its on-the-fly cataloguing and the full reconstruction of relevant events at every steps. It is therefore important to optimise the force calculation

either by decreasing their total computational cost or by parallelizing the approach beyond the event search procedure. These two approaches are implemented in k-ART.

3.8.3.1. *Local-force calculations*

For most systems, activated events are inherently local and involve only a sub-region of the simulation box; any event that involves all atoms in the system being associated with a phase transition that is ill-described with approximations at the core of the KMC algorithm. Even motion associated with an extended defect, such as a dislocation, can be considered local with respect to the full system.

These events, moreover, are characterized by their minimum and saddle configurations at an effective $T = 0$ K temperature, where most atoms remain in a local minimum with zero net force on them. In this context, and in a first approximation, it is possible to only compute the forces in the region surrounding the atoms participating in the event, provided that this region is large enough to avoid biasing the event. This approach can reduce the force calculations to a fixed value, independent of the box size.

Following this principle, k-ART can use local-forces to search for generic events. In an initial implementation, the local region grew adaptively with the deformation [33]. This approach requires a full rewrite of the force-calculation routine and is too heavy for general distribution. We have, instead, rewritten the code to work with LAMMPS, giving us access to the full range of force-fields. In this implementation, this local force calculation is set on a pre-defined spherical region with an inner region where atoms are allowed to move in response to forces and an outer –or shell defined by the potential’s cut-off– region, where force are computed by atoms are frozen, to ensure that forces in the inside region are complete. Only these atoms are transferred to LAMMPS for force calculations. Once a transition state or a new minimum is found, it is straightforward to finalise convergence of their exact saddle with a few additional steps using total forces after a specific event has been first converged with local forces only.

As it turns out, for most materials tested – semiconductors, metals, alloys and systems with interfaces and surface –, when starting from a fully relaxed configuration, an inner

region counting between 500 and 1000 atoms with a potential-dependent outer shell, counting between 800 et 2500 atoms, are sufficient to converge the saddle point to within 0.01 eV of the non-local force calculation. For these systems, therefore, it is possible to avoid reconverging the specific saddle points with global forces. In this approximation, only the accepted new minima are fully globally relaxed, at the cost of only a few total force calculations.

The local-force approach has been used with benefit on cells ranging in size from 8000 to 1 million atoms, with speed-up factors, and equivalent computational cost reduction, between 5 and 1000 depending on the system providing an almost order 1 algorithm, as described below.

3.8.3.2. *Two-level parallelization*

By default, k-ART uses a single-level parallelization, where events are searched and reconstructed in parallel. In this case, after each step, a list of tasks is first drawn by the master core and dispatched at a round to workers, as a function of their availability. [33]

The size of the first level of parallelization is deeply correlated with the complexity of the energetic landscape and the number of ART nouveau search per topology. During the initial construction of a catalog, when it is necessary to launch many hundreds to many thousands search events, it is possible to use up to 200 cores in parallel. Once the initial catalog is completed, depending on the system's complexity, an efficiency of 80 % is typically achieved with between 20 and 50 cores.

One can improve the speed of the code by introducing a second parallelization level targeting the forcefield. In such case, each force calculation will be performed using more than one core through the parallelization implemented in LAMMPS. With a force parallelized on 10 cores, it is therefore possible to use between 200 and 2000 cores for the simulation.

The efficiency of this two-level parallelization depends closely on the cost associated with the force call. Since a separate LAMMPS call is made for each single force calculation, there is significant overhead associated with the LAMMPS set up as it distributes the position information on all its nodes. For cheap forcefields such as Stillinger-Weber and embedded-atom method (EAM), two-level parallelization shows a significant gain only with systems

counting more than a few thousand atoms and for which cases the local-force approach become more interesting.

Two-level parallelization, however, is extremely useful for costly forcefields, such as ReaxFF. In a 4090-atom box of SiLi described with ReaxFF, the cost of a single force calculation is 6.02 seconds on a single core. Implementing a second-level force parallelization over 6 or 12 cores delivers a speed up of 5 to 8, corresponding to a respective 83% and 66,6% efficiency.

3.8.4. Going beyond kinetics

It is sometimes useful to limit kinetics to a particular subset of events, to explore specific pathways and their associated energy landscape or to impose particular biases in order to characterize particular mechanisms, without following a specific kinetics. Since k-ART constructs the full energy landscape at all steps, it is an ideal tool for such studies and a number of options have been implemented to sustain targeted exploration.

3.8.4.1. *Restricted Events Sampling*

Following the kinetics associated with impurities or defects present at low concentration in bulk system can be costly because of the computational effort associated with sampling the complete landscape.

Not all environments are relevant however and it is possible to reduce considerably computational efforts without biasing the results. For example, atoms situated in perfect crystalline environments will be very stable and require crossing very high energy barriers to move away from their position. Since these moves have a very low occurrence probability compared with defect diffusion, it is possible to ignore them and focus the exploration of the energy landscape around non-crystalline environments, reducing the computational cost of the simulation without affecting the simulated kinetics.

This can be done by identifying the topological label associated with crystalline environments and simply ignore those sites when searching for events. Such an approach can be extended to other environments. For example, it is possible to ignore surface environments

away from an impurity if the focus is on its kinetics. K-ART also allows the possibility to ignore events centered on one or more species. This is particularly useful when a species diffuses much faster than another. In this case, ignoring the slow species decreasing the computational costs without affecting the overall kinetics.

This option can also be used to generated configurations that are not easily compatible with periodic boundary conditions. Since k-ART can ignore the topologies associated with surfaces or some region of the box, the unphysical environments are simply never sampled.

While care must be taken to understand the possible biases introduced by such restrictions, these can significantly reduce computational costs, provide access to more relevant time regimes and isolate specific behavior, facilitating the understanding of the underlying physics associated with specific phenomena.

3.8.4.2. *Biased sampling*

By construction, detailed balance is imposed at every step in k-ART. Each event generated is associated with both the initial and final minimum, to ensure that all pathways are exactly reversible.

In some cases, however, k-ART can be biased to explore specific mechanisms. For example, to look at the insertion of an impurity into the bulk, there is no point in keeping events in the catalog that can bring the impurity back to the surface.

K-ART offers the possibility to break detailed balance and limit event search to mechanisms selected with a defined bias. For the impurity already mentioned, this means limiting search to events that bring either the impurity always deeper in the bulk or, at least, that do not allow it to come back to the surface. While the pathway generated is not kinetically accurate, i.e., the trajectory does not correspond to a physical pathway with a well-defined clock, this approach offers an efficient way to identify important but rare mechanisms that can be fully sampled afterwards. Since all barriers are known along the pathway, however, it is possible to assess the probability of the selected pathway and a rough characteristic diffusion timescale associated with each mechanism.

3.8.4.3. *Directed pathway*

In some cases, our understanding of the possible mechanisms is not sufficient to design general bias rules. Pathways must then be constructed one step at a time.

K-ART’s directed pathway option is designed for these problems: at each step of the simulation, once the event catalog is constructed, the user can select the next step, directing the evolution in a precise manner and bring the system along a chosen physically possible path, while having access to the full energy landscape along the way.

This approach can be used to impose specific chemical reactions, for example, or test various environments. It is particularly useful when the interactions are too costly, with *ab initio*, for example, to allow an unbiased search.

3.9. EXAMPLES

K-ART has been applied to a variety of systems such defect diffusion in crystalline silicon[18, 56] and iron[57, 60], ion implantation in Si[58] and defect diffusion in amorphous silicon[59]. Here, we briefly review two recent applications of k-ART and report the gains generated by algorithms introduced in Sec.3.8. We first detail the diffusion of di-interstitial complex in c-Si and, second, the relaxation of defect clusters generated by a primary knock-on atom (PKA) in c-Si.

3.9.1. **Unidirectional fast diffuser defect in c-Si**

Using a crystalline box of 512 Si atoms with periodic boundary conditions and the Stillinger-Webber (SW) potential, self-defect diffusion was studied for one to four interstitial and one to four vacancies.[56] Here, we focus on the formation of a fast-diffuser associated with the presence of two interstitials. In this simulation, k-ART is launched at 500 K from an initial configuration consisting of two isolated self-interstitials separated by 9 Å. A run of about 1000 KMC steps for a total of 128 μ s of simulated time allows the complete characterization of the aggregation kinetics of these defects.

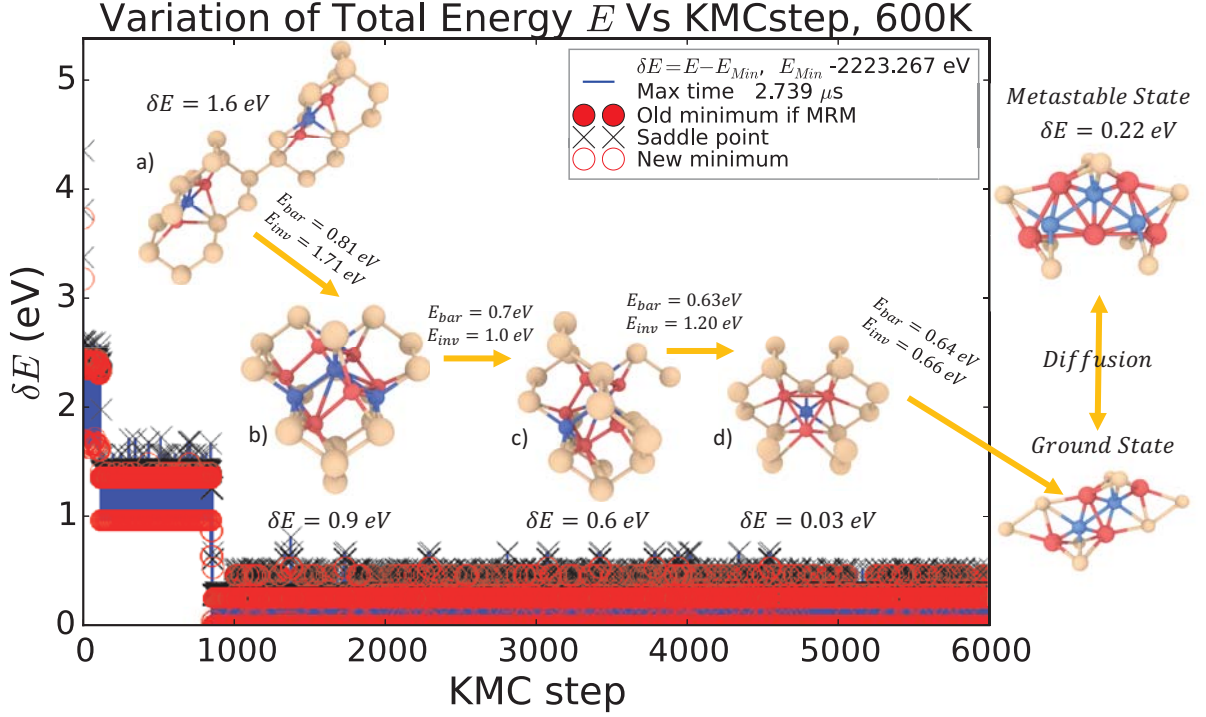


Figure 3.3. Evolution of the relative energy δE with respect to the ground state $\delta E = 0\text{eV}$ during the aggregation of the two isolated interstitials. Orange arrows shows local environment evolution over time with the respective energy barrier E_{bar} and inverse barrier E_{inv} . Beige, red and blue spheres represent Si atoms in is crystalline site, off-lattice Si-atoms and empty crystalline site, respectively.

The diffusion of SW mono-interstitial has already been characterized in various publications and its migration energy found to be 0.78 eV.[75, 76] As two interstitials come together, however, we observe a significant reorganization of the local environment, with the formation of a di-interstitial complex, at $E_{b2Ia} = 1.63\text{eV}$ below the two isolated self-interstitials, that involves the formation of two interstitial-vacancy pairs plus two interstitials.

As shown in Fig. 3.3, the aggregation of the two isolated dumbbell into this structure takes place over four steps: with barriers of 0.81, 0.70, 0.63 and 0.64 eV that lead to a very stable ground state that requires crossing an effective barrier of around 2.5 eV to break and yet, can diffuse with an activation barrier of only 0.28 eV, almost a third below that of the mono-interstitial and half that of the single vacancy (at 0.50 eV), making it the fastest diffusing self-defect in the system. Figure 3.3 also shows the energy evolution of the system

as well as details of the complex' ground state and of its diffusion mechanism, which takes place along the $\langle 110 \rangle$ directions family.

Although this diffusion mechanism is dominant it had never been directly identified by MD because of its complex behavior, yet, as shown in Fig. 3.3, it emerges without bias or probing with k-ART, which provides, in addition, detailed information about the system's energy landscape. Using LAMMPS's version of Stillinger-Weber potential and preventing the event search on atoms with local crystalline topology leads to a four-fold speed increase for this simple 2-interstitials box of 514 Si atoms, reducing the cost from 32.4 s to 8.1 s per KMC step, in simulations between 1000 and 6000 KMC steps on a 12-core Intel Westmere-EP X5650 hexa-cores, @2,667 GHz system.

3.9.2. Relaxation of clusters from damage induced by a primary knock-on atom (PKA) in c-Si

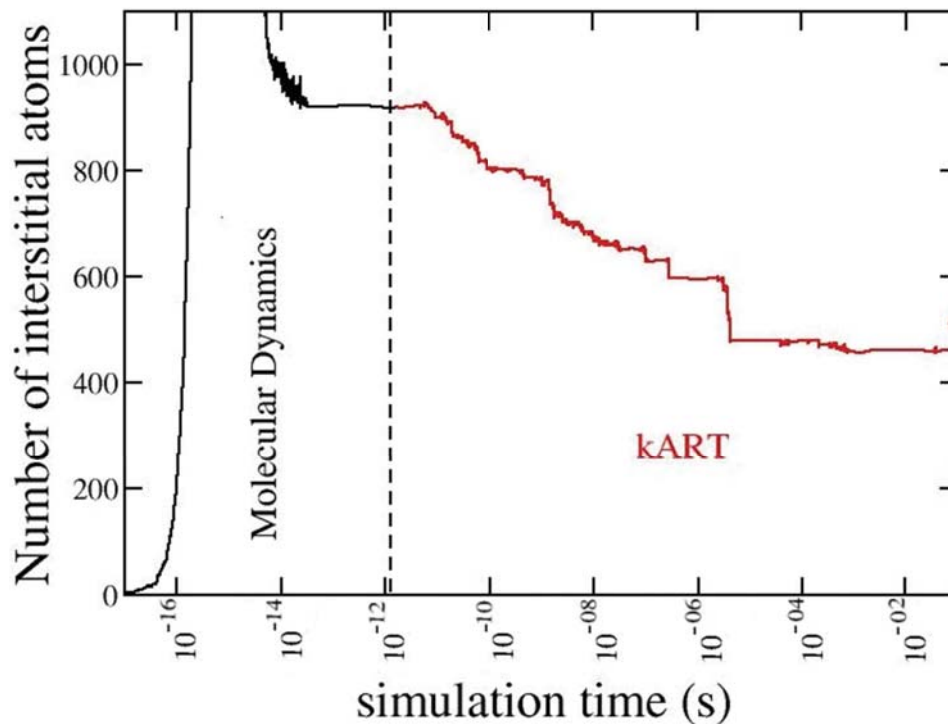


Figure 3.4. Time evolution of the number of interstitial atoms (= number of vacancies) during MD-TTM (black curve) for an initial PKA of 10 keV and during k-ART annealing (red curve). The red dot indicates the value given by the SRIM code, a reference from full cascade simulations, available at <http://www.srim.org>. Reprinted with permission from Ref. [1]. Copyright 2017 IEEE.

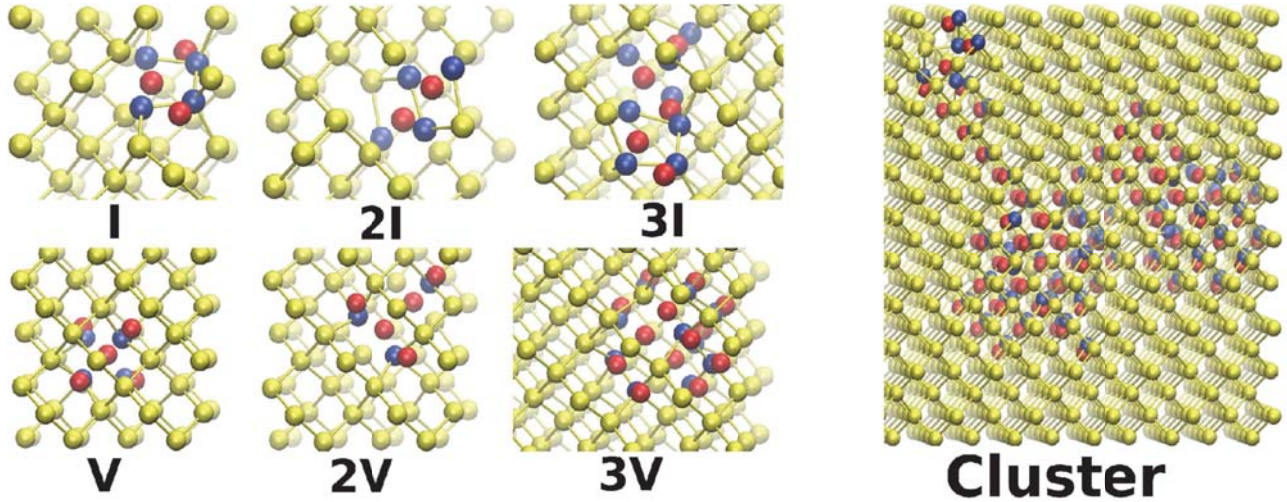


Figure 3.5. Exemple of point defects (I and V), of small clusters (2I,2V,3I,3V) and of large cluster obtained at the end of the annealing. All clusters of defects have several possible configuration (flickers), and only the stable one are shown there. Blue,red and yellow spheres represent interstitial atoms, vacancies and silicon atom on regular crystalline site, respectively . Reprinted with permission from Ref. [1]. Copyright 2017 IEEE.

We now turn to an application of k-ART to disordered environments, a class of problems that cannot be treated with standard KMC approaches. While fully disordered materials have been studied with k-ART [59], we focus here on the relaxation of SW Si after ion bombardement, a study that requires using local force calculations. [58, 65, 1]

The purpose of Raine’s and Jay’s *et al*[65, 1] papers is to understand the generation and long time relaxation of damage in *c*-Si after the introduction of a silicon primary knock-on atom. In a system containing one million SW Si atoms, molecular dynamics is first used during implantation and for the first nanoseconds following bombardment, to control heat redistribution and follow the first relaxation cascade, characterized by very low energy barriers. K-ART is then switched on to follow the evolution of the 114 576-atom subsystem center on the cascade for one minute to more an hour of simulated time using the local-force calculation approach described in the Sec.3.8.3.1, allowing the simulation to proceed over 40 processors in only 23 days, executing 5000 to 7000 KMC steps (not counting the in-basin motion solved analytically, with a 0.4 eV threshold) while sampling about 400 000 different topologies. (Fig.3.4)

During the simulation, mono-vacancy (V), mono-interstitial (I) and di-interstitial (2I) are identified as the main diffusing species in the crystal. Slightly larger clusters such as 2V, 3V, 4V, 3I and 4I (See Fig 3.5) are associated with considerably larger diffusion timescale, typically > 1 s, and mostly transform themselves through internal rearrangement, displacement a rich set of metastable states.

Larger disorder regions evolve considerably with medium clusters, defined as counting typically less than 200 non-crystalline atoms, fully relaxing over this long time scale as long as the number of vacancies and interstitials is equal. This unbalance is correlated with the cluster's position with respect to the primary knocking site, with vacancy-rich complexes mostly found at the tail of the cascade while interstitial-rich regions situation at its head.

For largest clusters (more than 1000 non-crystalline atoms), the annealing is rarely total and takes a longer time. These show a different physics where annealing takes place simultaneously at different location for large clusters while is grows from a single region in medium clusters following the replenish and relax mechanism identified by Béland *et al.* [58].

K-ART makes it possible to follow the atomistic relaxation after ion-bombardment at experimentally relevant temperature over timescales that cannot be reached by any other method. Analysis of the evolving landscape highlights a complex by coherent physics that is not observable with high temperature simulations, where the sequence of events is different due to the wide energy barrier distribution. Finally, by producing minute-long relaxation, k-ART is able bring the system for the first time into a state relevant for the characterization of the structural mechanisms responsible for telegraphic noise.[1]

With the LAMMPS implementation of the Stillinger-Weber potential, on the same machine as in Sec.3.9.1, the use of local force calculations (where 1480 atoms are considered) leads to a speed up of a factor 48 by comparison with a single force calculation on the full 114576-atom system, for the same computational cost. Over a complete KMC step, which includes a few total force calculations for converging saddle points and the final minimum, this speed up remains above 40 while preserving the accuracy of the energy barriers, including long-range effects, and the kinetic trajectory.

3.10. CONCLUSION

Accessing experimental time scale in simulations of complex materials is a challenging problem. By physical constraints, a precise reconstruction of the detailed ion trajectories requires time steps on the fs timescale, a timescale reduced by a factor 10 or so when electron kinetics is included. Accelerating kinetics is nevertheless possible for systems with an evolution controlled by high energy barriers and, over the years, many methods based on transition state theory have been proposed.

The kinetic Activation-Relaxation Technique (k-ART), presented in this article, is an extension of the standard kinetic Monte-Carlo (KMC) approach, introduced in the 1970's. It removes two major limitations of standard KMC: the need for a pre-computed event catalog and a for underlying crystalline lattice, opening the door to the study of complex materials such as alloys, interfaces and glasses while taking exact account for the long-range elastic deformations.

Even with such a method, reaching the right time scale requires a sophisticated use of computer resources and, as described in this paper, since its introduction in 2008, k-ART has received a number of improvements to make it able to better handle flickers, large systems and costly inter-atomic potentials. Coupled with LAMMPS, k-ART has also access to a wide range of forcefields and can describe a wide range of materials with almost no effort.

As a Monte-Carlo method, k-ART has considerable flexibility in the way it constructs and applies the event catalog, allowing it to focus on specific mechanisms or species and ignore unwanted environments. While these approaches can, sometimes, affect the kinetics, they offer the possibility to address problems that remain out of reach of frontal approaches.

K-ART has already provided considerable insights regarding the energy landscape and kinetics in a number of complex systems. With the developments presented here, it has become a powerful tool for accessing long-time evolution of complex materials dominated by activated mechanisms.

3.11. CODE AVAILABILITY

Various ART nouveau implementations are available freely for download directly from <http://normandmousseau.com>. The k-ART code is available from the authors upon request.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank L.-K. Béland, F. El-Mellouhi, A. Jay, J.-F. Joly, S. Mahmoud, A.Hémeryck and P. Pochet for many useful discussions and suggestions. This work was supported by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds de recherche Québécois Nature et Technologies (FRQ-NT). We are thankful to Calcul Québec and Compute Canada for generous allocations of computer resources. We are also grateful to A. Stukowski for his powerful OVITO software[52] that facilitated the analysis presented in this work. OVITO is available at <http://ovito.org>.

Part 2

Simulations, Analyses et Résultats

Chapitre 4

LES DÉFAUTS PONCTUELS DANS LE SILICIUM CRISTALLIN

4.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons présenter différentes propriétés des matériaux à base de silicium et énoncer certains phénomènes physiques qui ont justifié ce projet de recherche. La section 4.2 présentera les propriétés générales liées au silicium, puis une discussion sur sa structure cristalline, les défauts ponctuels intrinsèques, les potentiels interatomiques pour finalement aboutir sur une discussion de la problématique du bruit télégraphique.

Par la suite, nous nous focaliserons sur les différentes phases binaires de l'alliage composé de lithium (Li) et de silicium, en particulier les phases riches en Si. Nous énoncerons la problématique autour de l'anode de silicium dans les batteries Li-ions. Et finalement, nous introduirons les notions sur la stabilité et les chemins de diffusion de faibles quantités de lithium dans le silicium cristallin.

4.2. LE SILICIUM

Le silicium (Si) fait partie du groupe des cristallogènes, le nom du groupe vient du fait que les éléments du groupe ont tous une forme cristalline, dont les autres célèbres éléments sont : le carbone (C) formant le diamant ou le graphite ; le germanium (Ge) qui est très utilisé dans la fabrication de fibres optiques entre autres ; l'étain (Sn) qui est utilisé pour faire des soudures sur des circuits imprimés ; et, pour finir, le plomb (Pb) qui est un élément

encore utilisé au sein de batteries au plomb pour l'allumage des moteurs à combustion dans la plupart des véhicules.

Le Si est le second élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène [77, 78] et ayant des applications aussi diverses et variées qui en fait un élément de premier choix. Le silicium cristallin (c-Si) est un semi-conducteur de masse volumique 2.33 g cm^{-3} à gap indirect de 1.14 eV [79, 80, 43] à température ambiante ; sa configuration électronique est $[Ne]3s^23p^2$ ce qui lui permet de former quatre liens atomiques. Les propriétés de semi-conducteur du silicium ont mené à la création de transistors ; il est utilisé comme élément principal des cellules solaires photovoltaïques inorganiques [81]. Le silicium est de plus en plus étudié pour son utilisation en tant qu'anode de batterie au lithium [82, 83], car sa capacité théorique 3860 mA h g^{-1} [84] excède, d'un facteur proche de dix, celle du graphite qui est à ce jour l'anode la plus utilisée.

4.3. LA STRUCTURE CRISTALLINE

Le silicium a une structure diamant ; ce cristal est le 227^e groupe d'espace défini par $Fd\bar{3}m$ de paramètre de maille 5.4309 \AA [85] à température pièce. Il existe une seconde forme allotropique du silicium, le silicène, qui est un matériau bidimensionnel. Il partage de nombreuses propriétés avec le graphène, d'où son nom dérivé.

À température ambiante, la longueur moyenne de lien est de 2.35 \AA , l'angle de valence vaut approximativement 109.5° (c'est l'angle tétraédrique égale à $\arccos(-\frac{1}{3})$).

4.3.1. Les défauts ponctuels

Dans cette section, nous allons définir les différents types de défauts ponctuels présents dans les cristaux. La notion de défaut dans une structure correspond à la perturbation de sa périodicité cristalline. À l'aide de la notation de Kröger-Vink [86], la lacune (*vacancy* en anglais) est définie comme l'absence d'un atome sur un site cristallin. Soit A une espèce chimique ayant une forme cristalline alors on note V_A la présence d'une lacune, le V représentant la lacune tandis que l'indice A correspond à l'espèce atomique qui est censée être présent dans ce site. De même, un interstitiel s'écrira A_i et correspond à la présence

d'un atome A localisé dans le cristal à une position non équivalente notée i à la position cristalline. Le défaut de Frenkel est une combinaison d'un interstitiel et d'une lacune, et est noté sous la forme du couple $(V_A A_i)$, on parle aussi de paire IV ou de paire de Frenkel. Deux types de défauts supplémentaires existent dans les cristaux à deux espèces (noté AB). Le premier, le défaut de substitution s'écrit selon la notation de Kröger-Vink (A_B ou bien B_A) et correspond à la présence d'un atome A, dans un site cristallin réservé à l'espèce B, ou bien le contraire. Le second, le défaut anti-site est la combinaison de deux défauts de substitution, noté $(A_B B_A)$, et correspond à une inversion de position cristalline, de deux atomes de nature différente, dans le cristal.

4.3.2. Agrégation et diffusion de défauts ponctuels

La description des défauts ponctuels n'est pas une fin en soi. L'étude de la cinétique de ces défauts est fondamentale puisque leur présence a déjà été montrée. De plus, les mécanismes de diffusion sous-jacents aux amas de défauts de tailles différentes doivent être catalogués en premier lieu avant de simuler des relaxations après dommage par bombardement ionique par exemple. C'est dans cette optique que l'article présenté dans le chapitre cinq est considéré. En effet, nos résultats montrent, par exemple, que deux interstitiels s'agrègent en un complexe nommé (2 paires $IV + 2I$) qui diffuse deux fois plus rapidement que la mono-lacune de Si, l'énergie d'activation est de 0.28 eV à comparer avec celle de la mono-lacune 0.51 eV.

Un autre comportement remarquable est que ce complexe a tendance à diffuser selon les directions $\langle 110 \rangle$. La diffusion peut être définie comme, pseudo 3D. L'analogie avec le vol de Lévy sur la surface d'énergie potentielle, plutôt que sur la distance parcourue, est une bonne image pour comprendre cette diffusion. Lorsque le complexe diffuse selon une direction de la famille $\langle 110 \rangle$, il explore une région restreinte de la SEP. Cependant, le processus de rotation menant à une direction différente de la famille $\langle 110 \rangle$ se produit en passant par un état quasi dégénéré. Cet état quasi dégénéré est représenté sur la figure 3.3d, avec une énergie relative par rapport à l'état fondamental de $\delta E = 0.03$ eV. Il nécessite de franchir une barrière d'énergie de 0.66 eV, à partir de l'état fondamental, pour l'atteindre et d'une

barrière d'énergie de 0.64 eV pour y retourner, menant à une nouvelle région restreinte de la SEP.

Nos résultats montrent aussi que les amas formés de trois et quatre lacunes ont tendance à diffuser sur des échelles de temps de l'ordre de la seconde voire de la minute. Mais encore, les amas formés d'un nombre pair d'interstitiels ont tendance à former des structures diffusives alors que les amas formés d'un nombre impair d'interstitiels forment des structures piégées.

4.4. POTENTIELS INTERATOMIQUES

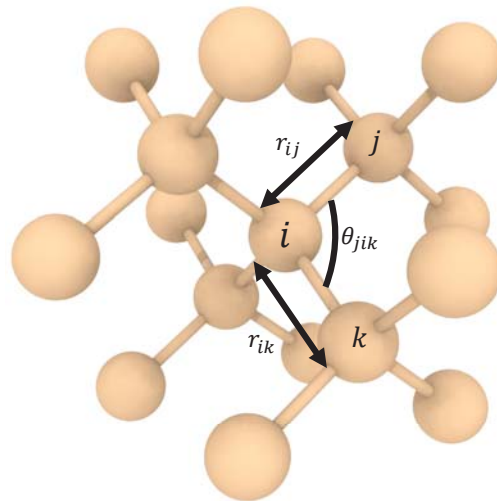


FIGURE 4.1. Schéma de la structure avec une hybridation sp^3 avec les indications de deux distances et l'angle pour un potentiel interatomique.

Pour calculer les énergies des différentes configurations dans un système avec une méthode numérique, il faut des expressions simplifiées de l'énergie potentielle. Ces simplifications ont pour but d'évaluer rapidement les forces sur chaque atome, mais elles doivent être suffisamment réalistes pour décrire correctement les interactions. Il est important d'avoir un potentiel interatomique qui permette de caractériser correctement l'hybridation sp^3 des liens entre les atomes dans le silicium reproduisant la distance entre deux atomes de Si et l'angle tétraédrique de la structure diamant. Le potentiel interatomique utilisé pour simuler les défauts intrinsèques dans le c-Si présenté dans le chapitre 5 est celui de Stillinger-Weber (SW) [87], un potentiel empirique avec 7 paramètres ajustés pour décrire les phases liquide et solide du

silicium qui est constitué de deux termes :

$$U = \sum_{i=1}^N \sum_{i,j>i} V_2(r_{ij}) + \sum_{i,j,k>j>i} V_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}), \quad (4.1)$$

avec r_{ij} la distance qui sépare les atomes i et j , θ_{jik} l'angle formé par les liaisons atomiques i,j et i,k qui est représenté sur la Figure 4.1, aussi appelé *angle de valence*.

Le terme à deux corps proposé par Stillinger et Weber s'écrit :

$$V_2(r_{ij}) = \varepsilon A \left(B r_{ij}^{-p} - r_{ij}^{-q} \right) e^{(r_{ij}-a)^{-1}} \quad (4.2)$$

et le terme à trois corps est tel que :

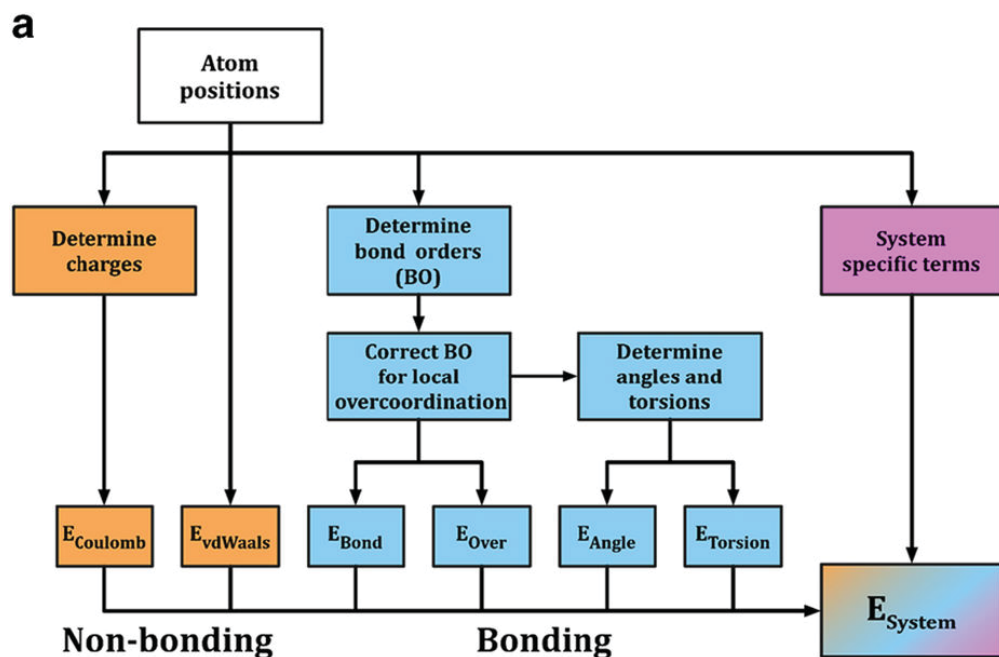
$$V_3(r_{ij}) = \varepsilon \lambda \left(\cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right)^2 e^{\gamma(r_{ij}-a)^{-1}} e^{\gamma(r_{ik}-a)^{-1}} \quad (4.3)$$

Malheureusement, le potentiel de SW n'est pas adéquat pour décrire les interactions entre les atomes de Li et Si. Le potentiel interatomique «reactive force-field» (ReaxFF) a été choisi pour l'étude de la diffusion d'impuretés de Li dans le c-Si, plus particulièrement, la paramétrisation de Fan *et al.* [89]. ReaxFF emploie une transition continue entre les états non liés, les liens simples, doubles et triples, dans les systèmes en utilisant une relation d'ordre de lien et d'ordre de longueur (voir Figure 4.2). ReaxFF sépare les contributions énergétiques en fonction de la dépendance en ordre de lien. Celles liées telles que : de l'angle de valence et de l'angle de torsion entre autres. Celles non liées, sont évaluées pour chaque paire d'atomes, telles que : de Van der Waals et électrostatiques.

L'approche de Van Duin [90] est de déclarer un ensemble de contributions énergétiques de nature différente telle que :

$$E_{sys} = E_{bond} + E_{over} + E_{angle} + E_{tors} + E_{Coulomb} + E_{VDW} + E_{specific} \quad (4.4)$$

E_{bond} est une fonction continue de distance interatomique et décrit l'énergie associée à la formation de liens entre atomes. E_{angle} et E_{tors} sont les énergies associées avec l'angle à trois



b Current ReaxFF parameter sets:

H																					He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	★ Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	★★ Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg											

■ Available
■ Not Yet Available

★ La, Ce, Pr-Yb
 ★★ Ac-No

FIGURE 4.2. (a) Aperçu des différentes contributions énergétiques de ReaxFF et (b) Liste des éléments actuellement décrits par un jeu de paramètres ReaxFF. Reproduit de [88].

corps et l'angle de torsion à quatre corps. E_{over} est une pénalité énergétique empêchant la surcoordination des atomes se basant sur les règles de valence atomique. $E_{Coulomb}$ et E_{vdW} sont les contributions électrostatiques et de Van der Waals calculées entre les atomes. $E_{specific}$ contient toutes les autres contributions énergétiques, qui ne sont pas incluses par défaut, telles que : la présence de doublet non liant (par exemple la molécule HCl) ; la présence de

conjugaison (par exemple le benzène C_6H_6) ; la présence de pont hydrogène (par exemple les interactions entre les molécules d'eau) ; et une correction énergétique de la liaison $C = C$.

Van Duin *et al.* [91] avaient déjà optimisé un jeu de paramètres ReaxFF pour les phases cristallines pures de silicium $\alpha Fd\bar{3}m$, $\beta I4_1/amd$ et cubique centré $Ia\bar{3}$. Fan *et al.* ont poursuivi la paramétrisation et ont optimisé 10 paramètres en entraînant ReaxFF pour les phases pures du lithium (bcc $Im\bar{3}m$, fcc $I\bar{4}3d$ [92] hcp $R\bar{3}m$) et pour des alliages binaires Li-Si suivants : $LiSi$, $Li_{12}Si_7$, $Li_{13}Si_4$ et $Li_{15}Si_4$. Les enthalpies de formation des différentes phases entraînées diffèrent des calculs DFT d'un maximum de 0.22 eV excepté pour les deux phases $Li_{13}Si_4$ et $Li_{15}Si_4$ qui sont de 0.6 eV et 0.43 eV, respectivement. Ces faibles différences entre les valeurs des enthalpies calculées par ReaxFF et DFT promettent à ce jeu de paramètres de bonnes évaluations énergétiques des configurations atomiques.

4.5. CANDIDAT POTENTIEL POUR LE BRUIT TÉLÉGRAPHIQUE

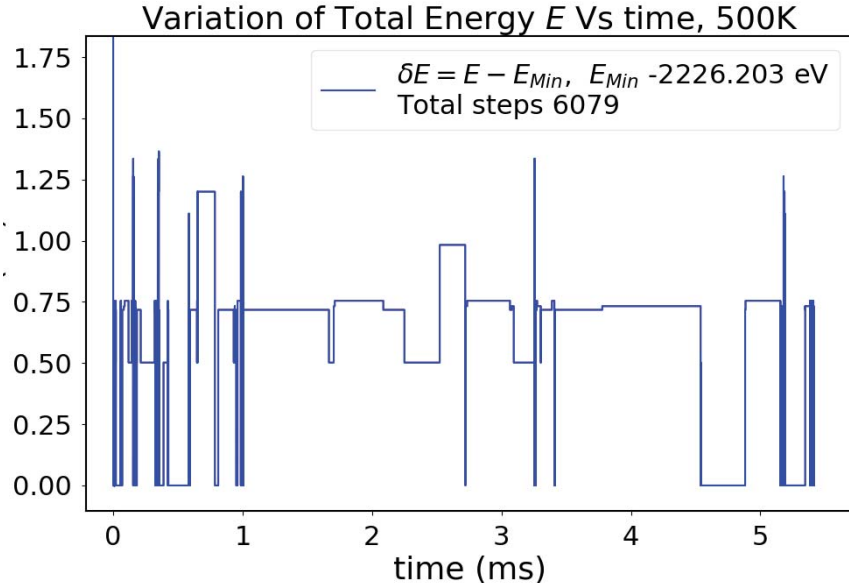


FIGURE 4.3. Évolution de l'énergie du système avec trois interstitiels (eV) en fonction du temps simulé (ms).

Dans tout système de télécommunication, le bruit électrique est défini comme un signal qui parasite les informations à transmettre. Dans les dispositifs et les systèmes électroniques,

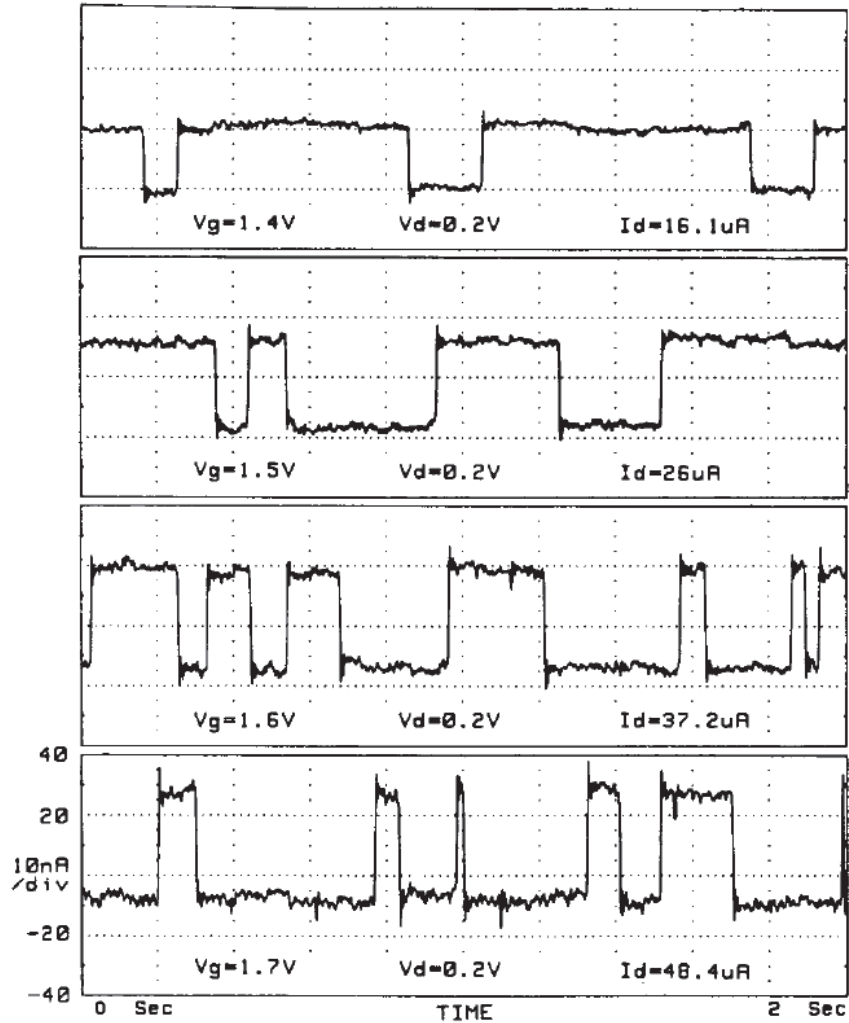


FIGURE 4.4. Fluctuations du courant de drain à tension de grille différente pour un MOSFET submicrométrique profonds ($W_{eff} = 1.2 \mu m$, $L_{eff} = 0.35 \mu m$, $T_{ox} = 8.6 nm$). Reproduit de [93]

il se manifeste sous forme de fluctuations aléatoires et spontanées de la tension et/ou du courant, provoqués par divers processus physiques. Le bruit télégraphique est une source de bruit électrique et a été observé entre autres dans les metal-oxide-semiconductor field effect transistors (MOSFETs) [94]. Les échelles de temps entre les sauts en tension et/ou courant vont de la microseconde à la seconde. Il est communément accepté que ces fluctuations sont dues aux oscillations entre des états d'amas de défauts, mais il n'a jamais été précisé quel type de structures défectueuses en était responsable. Jay *et al.* [1] ont étudié ce phénomène et à partir de nos résultats précis des différentes configurations défectueuses observés avec ARTc [56] présentés dans le chapitre 5. ils ont pu conclure que les fluctuations d'états oscillants d'amas

de défauts de petite taille (c.-à-d. de deux à quatre atomes) tendent à reproduire les fluctuations d'énergies responsables des sauts de tensions. Dans une nouvelle simulation ARTc que nous avons effectuée en juin 2017, avec trois interstitiels l'agrégation se produit au bout d'une soixantaine de pas KMC et correspond à un temps simulé de 1.0 μ s. On retrouve, bien entendu, les mêmes résultats et conclusions que dans l'article publié en 2015 concernant les configurations atomiques et leur niveau d'énergie.

Cependant, les travaux de Jay *et al.* nous ont donné une autre direction d'intérêt qui est de regarder les fréquences d'oscillation des états oscillants.

Dans la Figure 4.3, on observe les fluctuations énergétiques des différentes conformations du complexe tri-interstitiel en fonction du temps simulé. Ces fluctuations énergétiques du complexe tri-interstitiel sont potentiellement une contribution causant les sauts en tension et/ou en courant que l'on observe dans les MOSFETs entre autres.

Cependant, les échelles de temps mesurées pour les oscillations conformationnelles sont dépendantes de la température du système. C'est pour cela que l'on obtient des oscillations de l'ordre du dixième de la microseconde alors que celles observées expérimentalement dans un MOSFET (voir Figure 4.4) sont de l'ordre de la seconde.

4.6. LES ALLIAGES SILICIUM LITHIUM

4.6.1. Les phases cristallines

Il existe un nombre non négligeable de phases cristallines différentes composées de lithium et silicium (Fig. 4.5). Elles montrent que le silicium est un matériau pouvant accueillir une grande quantité de lithium tout en gardant une forme cristalline binaire ($Li_{17}Si_4$). Cela fait du silicium un excellent candidat pour son utilisation sous forme d'électrode au sein des batteries à base de lithium.

Cependant, nous nous contenterons de l'étude de la région où la coexistence de phase a lieu entre le silicium cristallin et la phase LiSi, car la première lithiation de l'anode de c-Si est mal comprise au sein des batteries Li-ions. En effet, malgré des phases binaires cristallines riches en lithium, la première lithiation (pendant la première décharge de la batterie)

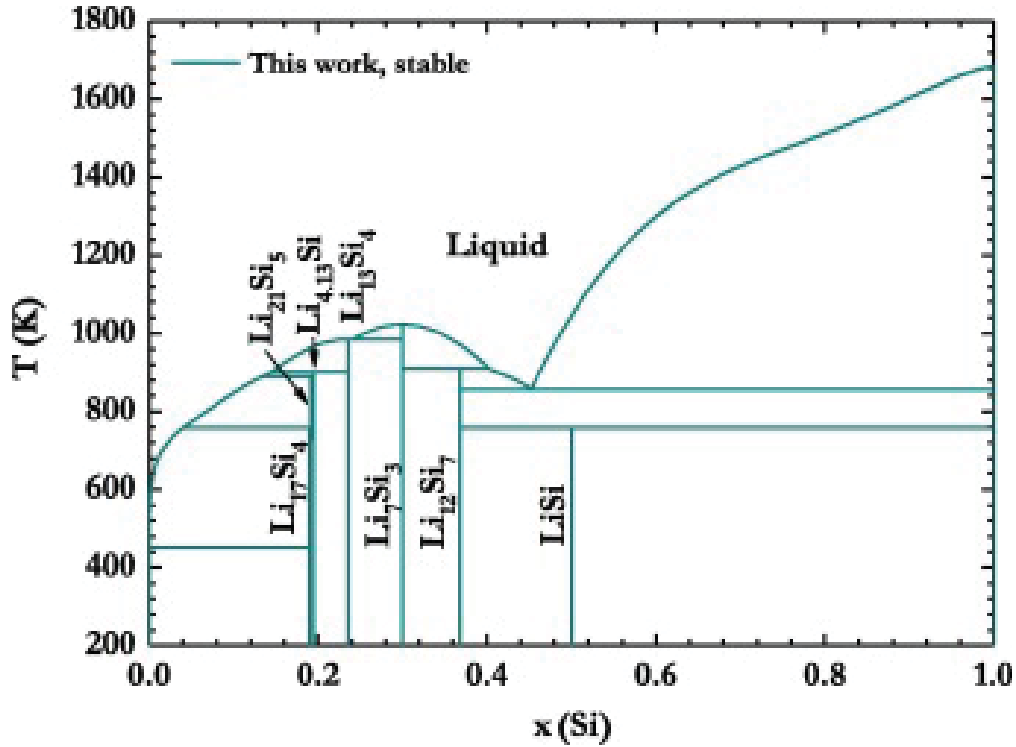


FIGURE 4.5. Diagramme de phase binaire du Li-Si après l’appréciation CALPHAD de ce travail. Reproduit de [95].

amorphise rapidement l’anode de c-Si. Si nous pouvions mieux comprendre ce processus d’amorphisation alors on pourrait peut-être l’empêcher d’avoir lieu et ainsi améliorer le cyclage des batteries contenant des anodes de Si.

4.6.2. Première lithiation de l’anode de c-Si

Le chapitre six présentera l’étude sur l’agrégation de faibles concentrations d’impuretés de lithium dans le c-Si. Aucun biais par le courant électrique n’est imposé dans le but de comprendre la cinétique des atomes de lithium d’un point de vue thermodynamique et non électrochimique. Cependant, il est important de comprendre les différents mécanismes d’agrégation des impuretés de lithium au sein du c-Si, ainsi que la stabilité de ces configurations agrégées. Nous montrerons que les impuretés de lithium s’attirent légèrement ce qui explique la formation de zone de nucléation de phase c-LiSi à l’interface entre le film de passivation, couramment appelé solid electrolyte interface (SEI), et l’anode c-Si. Cette phase amorphe continuera de croître jusqu’à la formation complète d’une nouvelle interface

lorsque la concentration est aussi faible que 5 Si pour 1 Li. Ensuite la phase amorphe croit dans la direction d'insertion de lithium jusqu'à la recristallisation dans la phase $Li_{15\pm w}Si_4$ (cf figure 4.6). Mieux comprendre à l'échelle atomique comment les nucléations de phase ont lieu dans le silicium aussi bien thermodynamiquement que via la lithiation, pourrait améliorer la cyclabilité des batteries Li-ions à anodes de Si.

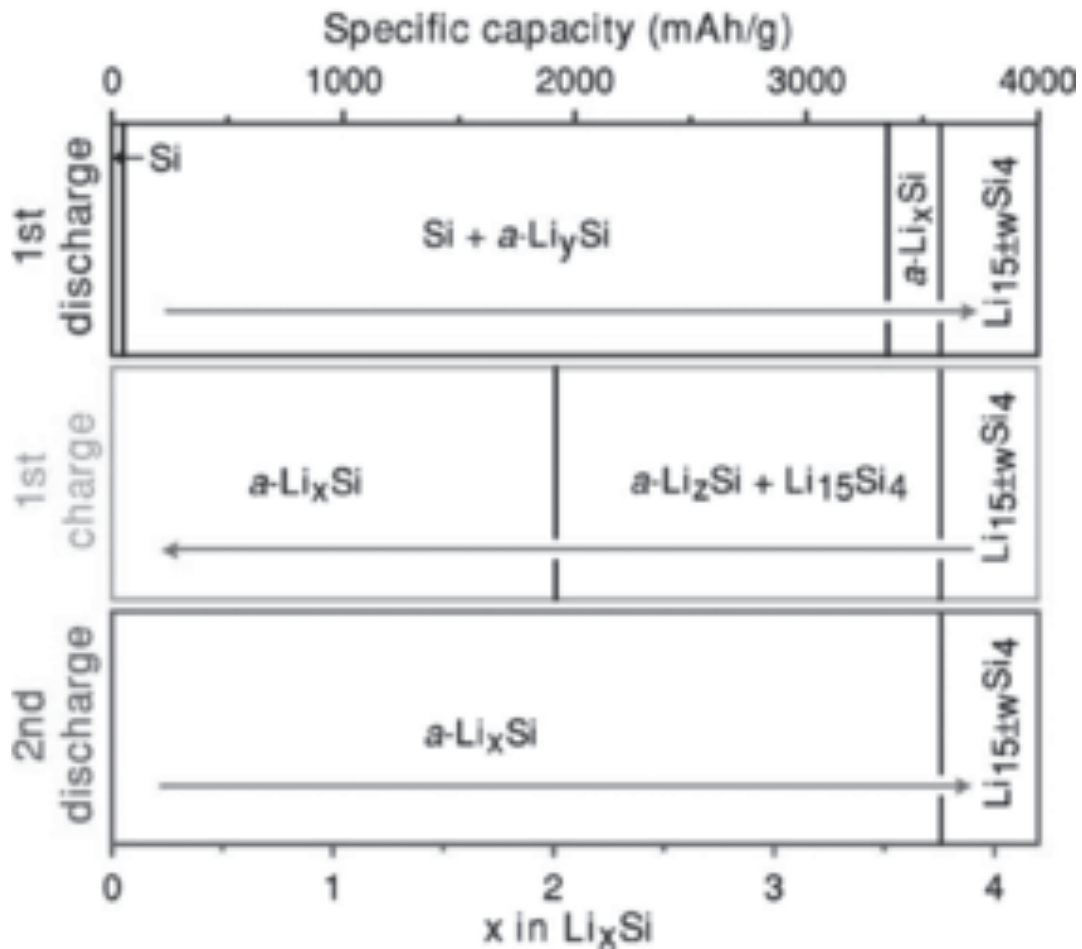


FIGURE 4.6. Résumé schématique des phases se formant en fonction de la capacité spécifique pendant le cycle charge-décharge de la cellule électrochimique Li/Si, à température ambiante. La notation $Li_{15\pm w}Si_4$ indique que la phase a une stœchiométrie légèrement variable. Les notations Li_ySi , Li_xSi , Li_zSi représentent les phases amorphes Li-Si de compositions différentes ; le Li_ySi et le Li_zSi sont des phases amorphes avec des compositions fixes, tandis que la teneur en Li dans le Li_xSi varie. Reproduit de [96].

Le temps de vie des agrégats d'impuretés de lithium a aussi été caractérisé. Nous observons que malgré la tendance attractive des impuretés de lithium la richesse des conformations

est suffisamment grande que leur contribution entropique concurrence le gain en stabilité des agrégats. En effet, les temps de vie des amas de deux, trois et quatre Li sont du même ordre de grandeur que leur temps de diffusion caractéristique. Sur la Figure 4.6, on peut observer que la coexistence de phase LiSi et Si peut avoir lieu pour une très faible quantité de lithium dans le c-Si, mais que la coexistence est hétérogène. Cette hétérogénéité pourrait être une conséquence des faibles temps de vie d'agrégats d'impuretés de Li.

Chapitre 5

DIFFUSION OF POINT DEFECTS IN CRYSTALLINE SILICON USING THE KINETIC ACTIVATION-RELAXATION TECHNIQUE METHOD

5.1. OBJECTIFS

Cet article, qui a été publié dans la revue *Physical Review B* (M. Trochet, L. K. Béland, J.-F. Joly, P. Brommer, and N. Mousseau. Diffusion of point defects in crystalline silicon using the kinetic activation-relaxation technique method. *Phys. Rev. B*, 91 :224106, 2015 [56]), a pour objectif d'étudier la cinétique d'agrégation des défauts intrinsèques du silicium cristallin. À l'aide de ARTc, nous montrerons en détails les différentes configurations pour les défauts d'un à quatre interstitiels et de même pour les lacunes, ainsi que la richesse des processus activés associés à ces configurations défectueuses ce qui nous permettra de caractériser les mécanismes de diffusions des amas de défauts.

5.2. CONTRIBUTIONS DES AUTEURS

- Mickaël Trochet (MT), Laurent Karim Béland (LKB), Jean-François Joly (JFJ), Peter Brommer (PB) et Normand Mousseau (NM) ont travaillé sur la méthode numérique de Monte-Carlo cinétique ART-cinétique (k-ART).
- MT, LKB, JFJ et PB ont conçu les d'outils d'analyse.

- MT a réalisé les simulations, l'extraction et l'analyse des données.
- MT a rédigé la première version de l'article.
- MT, LKB, JFJ, PB et NM ont participé à la rédaction de l'article.

5.3. ABSTRACT

We study point defect diffusion in crystalline silicon using the kinetic Activation-Relaxation Technique (k-ART), an off-lattice kinetic Monte Carlo method with on-the-fly catalog building capabilities based on the activation-relaxation technique (ART nouveau), coupled to the standard Stillinger-Weber potential. We focus more particularly on the evolution of crystalline cells with one to four vacancies and one to four interstitials in order to provide a detailed picture of both the atomistic diffusion mechanisms and overall kinetics. We show formation energies, activation barriers for the ground state of all 8 systems and migration barriers for those systems who diffuse. Additionally, we characterize diffusion paths and special configurations such as dumbbell complex, di-interstitial (IV-pair+2I) super-diffuser, tetrahedral vacancy complex and more. This study points to an unsuspected dynamical richness even for this apparently simple system that can only be uncovered by exhaustive and systematic approaches such as the kinetic Activation-Relaxation Technique.

5.4. INTRODUCTION

The discovery by Kellogg and Feibelman of the concerted diffusion mechanism for adatom diffusing on a (100) metallic surface, more than 25 years ago, demonstrated the potential richness of atomistic kinetics and the difficulty of predicting these motions through inspection alone [28]. Even for such a simple symmetry, the number of low-energy pathways associated with adatom diffusion turns out to be remarkably large, with concerted diffusion taking place, as discovered later by Henkelman and Jönsson, over a range of atomic distances [15]. Similar complexity is also observed in bulk systems such as silicon [97, 98, 99, 58] and iron [100, 101, 57], as demonstrated by extensive searches for defect structures and pathways.

Understanding these microscopic mechanisms is crucial then for the characterization of long-time defect diffusion and structural evolution.

Finding the relevant self-defect structures and diffusion pathways requires both a reliable physical description and an efficient search and sampling approach. Here, we focus on the latter requirement. Over the years, open-ended search methods such as the activation-relaxation technique (ART nouveau) [44, 45], the dimer and similar methods [102, 4] have provided useful tools for finding unsuspected pathways to new states. Yet, these search methods do not provide direct kinetic information with respect to these defects.

In this article, we demonstrate how the use of the kinetic Activation-Relaxation Technique (k-ART), an off-lattice kinetic Monte Carlo method with on-the-fly catalog building capabilities, can provide detailed characterization of the diffusion pathways of complex defects. To illustrate this, we focus on small self-defect cluster diffusion in bulk Stillinger-Weber crystalline silicon (*c*-Si). This system has received considerable attention over the years, [103, 104, 105] but a systematic study of defect diffusion is still missing due to the lack of efficient numerical tools. We show that even these simple assemblies, from one to four vacancies and one to four interstitials, can present complex reorganizations that affect considerably their diffusion properties.

This paper is constructed as follows. We first give a brief overview of the kinetic Activation-Relaxation Technique [18, 32]. We then apply k-ART to vacancies and interstitials. Finally, we discuss the relevance of our current results with respect to the general understanding of the diffusion of point defects in crystalline silicon.

5.5. METHODS: KINETIC ART

All simulations presented here are performed using the kinetic Activation Relaxation Technique [18, 32]. This algorithm introduces three improvements over standard kinetic Monte Carlo (KMC) [73] in order to treat correctly the kinetics of complex materials.

First, the algorithm is fundamentally off-lattice, using a topological classification scheme to identify local environments. This approach makes it possible to handle with the same

ease both crystalline and disordered configurations. Second, this topological classification is used to generate an event (see next paragraph) catalog on-the-fly, reducing the amount of computation to be performed at the simulation onset. It also ensures that events associated with new atomic configurations are fully considered. Third, it accounts for short and long-range elastic deformations by reconstructing and reconverging all relevant transition state barriers at every step.

While the k-ART algorithm is described in more details in previous publications [18, 32, 33, 34, 35], we present here a brief description of its implementation.

After a k-ART step, the local topology of each atom is reassessed using the topological analysis package NAUTY [40, 41]. For this, all atoms within a certain radius surrounding an atom (here: 6 Å) are selected as vertices of a graph. Edges are drawn between atoms separated by less than a neighbor cutoff (here: 2.8 Å). The automorphic group of the resulting graph is then computed, providing a unique identifier and sufficient information to recover permutations and symmetry operations between two automorphic graphs (Fig. 5.1).

All atomistic environments belonging to the same automorphic group are considered to share a common list of events. After each k-ART move, event searches are launched for all newly identified automorphic groups using ART nouveau, an efficient open-ended transition state finding algorithm [45, 46].

Fifty independent and random searches are launched for each new topology. In order to ensure that events are not missed, new ART nouveau searches are also launched regularly on configurations associated with frequently occurring topologies. In Si, we typically find an average of 3 to 4 different events with a barrier below 5 eV per topology. Once the event catalog is updated, events are ordered as a function of their rate, computed using harmonic transition state theory, as the barriers are high compared to the thermal energy, making them “rare”, with a constant prefactor of 10^{13} Hz. Events within 99.99% of the rate are fully reconstructed and their transition state is relaxed to a precision of 0.02 eV \AA^{-1} , to take into account all elastic and geometric particularities, leading to a energy precision for each specific barrier of 0.01 eV or better. Following standard KMC [11], a time-step is computed

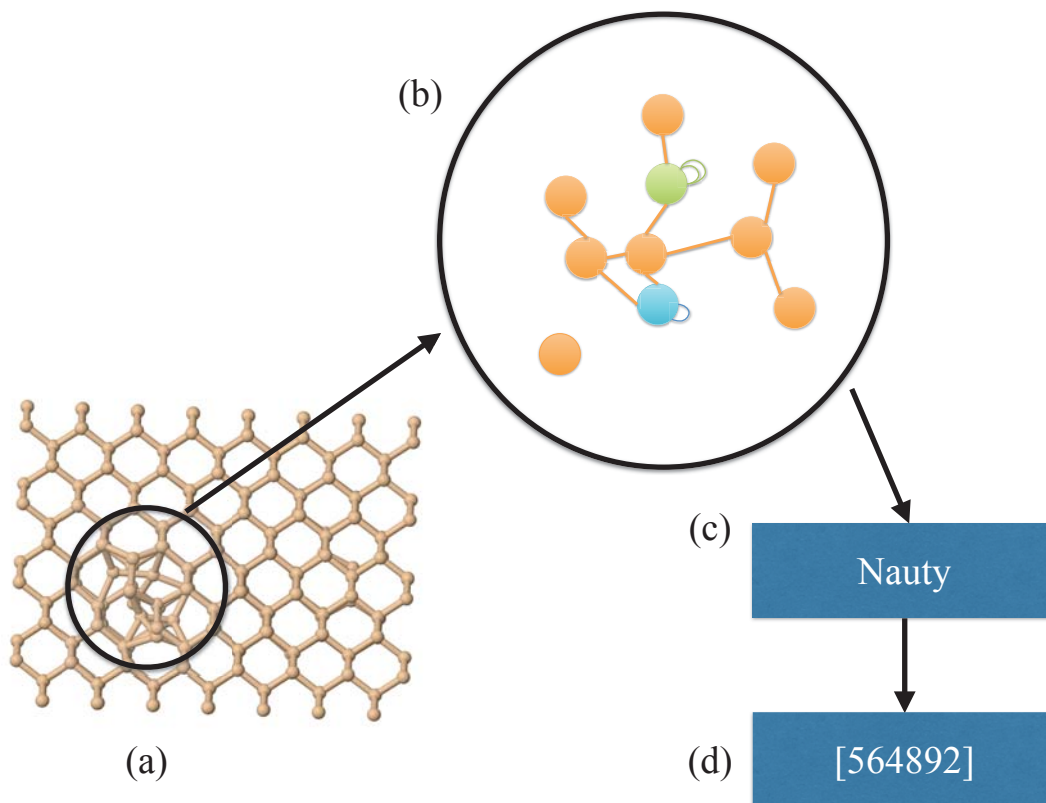


Figure 5.1. Topological classification using NAUTY. (a) Atoms within a sphere of a given radius around a central atom are extracted from the system. (b) Edges are drawn between pairs of atoms below a cut-off distance. (c) The resulting graph is analyzed by NAUTY and (d) characterized by a unique identifier.

according to

$$\Delta t = -\ln(\mu) / \sum_i r_i \quad (5.1)$$

where μ is a random number uniformly distributed between 0 and 1 and r_i is the transition rate of event i ; an event is then selected with a probability proportional to its relative weight.

Flickering states, i.e. states of similar energy separated by a relatively low energy barrier that do not lead to diffusion, are handled using the basin-accelerated Mean-Rate Method (bacMRM) [32] based on the the Mean Rate Method (MRM) of Puchala *et al* [50]. As connected flickering states are discovered they are added into a basin. The basin's internal kinetics is solved directly and exit rates are corrected for the internal motion. This limits the computational efforts of handling the non-diffusive motion while ensuring a correct kinetics.

5.5.1. Topologies vs. events

Each atom is associated with a topology based on its surroundings. In a perfect cubic crystal, all atoms have the same environment and, therefore, share the same topology.

If a vacancy is created, a number of new topologies are created, associated with each of the neighboring shell surrounding the vacancy. If the cut-off cluster radius is at the fourth shell, for example, then four new topologies are created attributed to different number of atoms. Not all topologies, however, correspond to unique and executed events since events, for their part, are attributed to the topology centered on the atom undergoing the largest displacement between the initial and final state.

Still in the case of a single vacancy, the dominant event generated from the three new topologies will be the vacancy first-neighbor diffusion, which will systematically be attributed to the vacancy’s first atomic neighbors allowing us to identify the four new topologies with a single dominant diffusion event.

5.5.2. Simulated system

We characterize the diffusion pathways of vacancies and self-interstitials in a crystalline box of 512 Stillinger-Weber Si atoms[87] with periodic boundary conditions. The Stillinger-Webber potential was chosen because this potential ensures the tetrahedron environment of the silicon atoms. It is composed of two terms: a two-body and a three-body term. It is well known that all results extracted from a numerical Monte Carlo simulation are deeply dependent on the potential choice as well as k-ART.

For each system, containing between one and four vacancies or interstitials, we perform runs at 500 K. The length of these runs is set as a function of the system’s kinetics and complexity. Vacancies and self-interstitials are created by removing atoms at random position in the box or by adding Si atoms in octahedral sites, respectively. In all cases, the system’s energy is first minimized at T= 0 K before k-ART simulations are launched. We compute the formation energy according to

$$E_F = -(E_{512} \cdot \left(\frac{N}{512}\right) - E) \tag{5.2}$$

where E_{512} is the total energy of the 512 *c-Si*, N is the number of atoms (from 508 to 516) and E the total energy for the systems studied. We test that this box is large enough to ensure convergence by comparing the configuration energy and activation barriers for the mono-vacancy and the di-interstitial systems with a 4096-atom box (at constant density), finding a 0.01 eV energy different at most for an overall error on relative energies of at most 0.02 eV.

5.6. RESULTS

5.6.1. Vacancies

5.6.1.1. Mono-vacancy

Table 5. I. Comparison of the formation and migration energy, respectively, E_f and E_m , for the mono-vacancy obtained by different groups using the Stillinger-Weber potential (SW), tight-binding and local-density approximation (in eV).

Vacancy		
	E_f (eV)	E_m (eV)
SW potential		
Our work	2.65	0.51
Gilmer [76]	2.64	0.43
Maroudas [106]	2.66	0.43
Tight-binding		
Lenosky [107]	3.780	
Tang [105]	4.2	0.1
Munro [108]	3.90	0.723
Local-density approximation		
El-Mellouhi [109]	3.36	0.40 ± 0.02

At the beginning of each simulation, k-ART perform a local minimization using FIRE that leads to a first metastable configuration. After crossing a low 0.13 eV barriers, the system relaxes a further 1.68 eV to reach the global energy minimum for the mono-vacancy characterized by a formation energy of $E_{F1V} = 2.65$ eV, in agreement with previous simulations (see Table 5. I). From the relaxed state, k-ART finds one event type with an activation barrier below 5 eV, corresponding to diffusion to the nearest-neighbor crystalline site, with 0.51 eV. It is the only event generated during the 5000-step 500-K simulation

samples, corresponding to a 2 μ s simulation time. With displacement of 2.35 Å (distance between two crystalline sites) per jump with the associated time of 13.8 ns, the diffusion coefficient is found to be $D = 4.00 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. This simulation requires 30 minutes of CPU time on one 12-core node composed of two processor Intel Westmere-EP X5650 hexa-cores, @2,667GHz.

The barrier we find is slightly higher than that obtained indirectly by Gilmer *et al.* [76] and Maroudas *et al.* [106]. This difference is likely due to the uncertainties on the diffusion coefficient at low temperature used in these two papers to extract the barrier from an Arrhenius plot. Ours is calculated thanks to the mean square displacement versus the simulated time

5.6.1.2. Di-vacancy

Table 5. II. Relative configuration energies (ΔE) (top line) and barrier energies for pathways between the 6 dominant bound states for the di-vacancy complex. Energies are in eV.

From \ To	2Va	2Vb	2Vc	2Vd	2Ve	2Vf
ΔE	0	0.78	0.58	0.63	0.68	0.72
2Va	-	0.235	0.427	-	-	-
2Vb	1.00	0.236	0.432	-	-	-
2Vc	1.00	0.236	0.432	0.521	0.395	-
2Vd	-	-	0.501	0.535	0.478	0.440
2Ve	-	-	0.501	0.532	-	0.489
2Vf	-	-	-	0.532	0.527	-

Di-vacancy simulations are launched from an initial structure consisting of two isolated vacancies in their fundamental state separated by 11.76 Å. Due to elastic interactions, the two vacancies aggregate rapidly, in less than 30 ns (100 KMC steps), and continue to diffuse as a pair over the next 0.11 s of the 5000-KMC step simulation. The formation energy for the di-vacancy complex in first neighbor position is $E_{F2Va} = 4.58 \text{ eV}$ ($E_{F2Va} - 2E_{F1V} = -0.72 \text{ eV}$), in agreement with literature[110].

Fig. 5.2 shows the energy details for all 5000 accepted events measured with respect to the ground state. Each point represents an executed event which is characterized by an

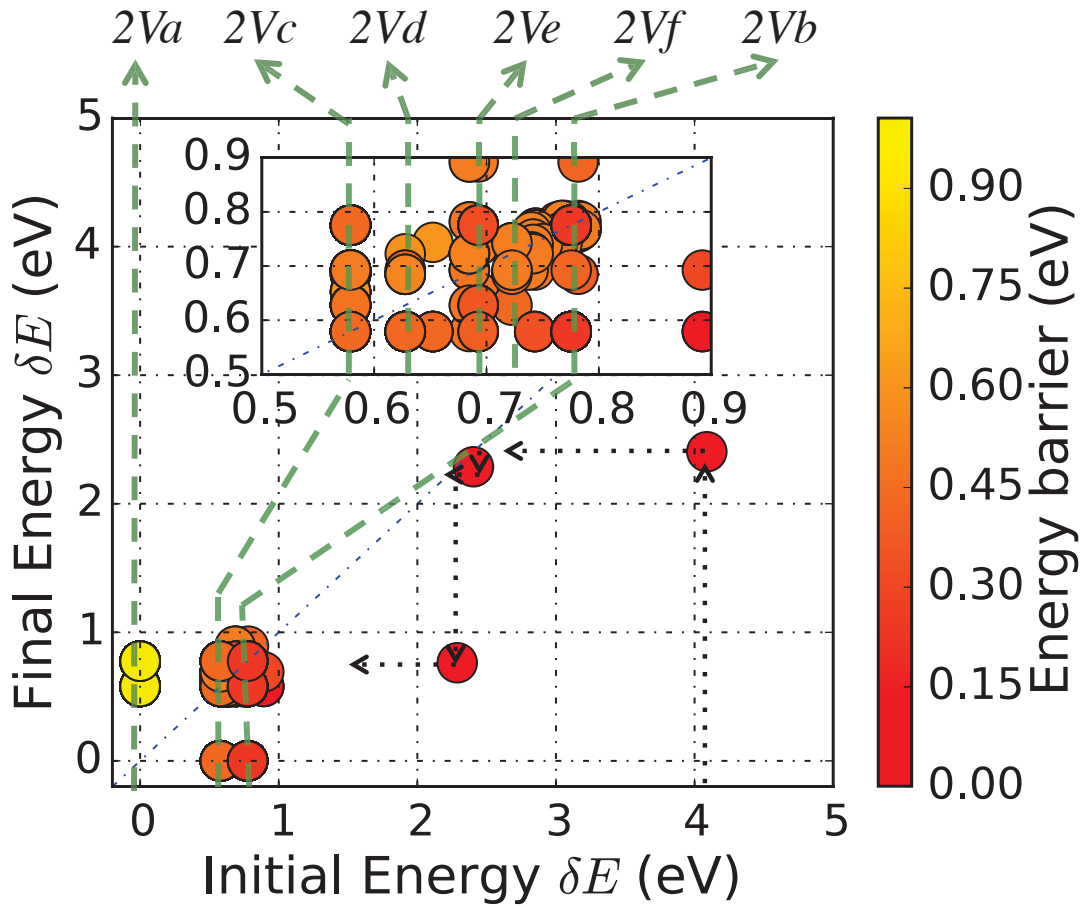


Figure 5.2. Representation of all 5000 k-ART accepted activation events for the di-vacancy system (Inset: zoom in between 0.5 to 0.9 eV). All initial and final energies are measured from $2Va$, the ground state (set to 0.0 eV). While the x - and y -axes represent the initial and final energy for each event, the color defines the saddle energy. The energy of the various minima is indicated above the graph and the black arrows represent the trajectory of the first three accepted events.

initial energy state (x -axis), a final energy state (y -axis) and an energy barrier (color bar). As an example, the farthest point to the right is associated with the first executed event, at $t = 79.6$ fs, which shows initial and final relative energies of 4.09 eV and 2.40 eV, respectively, with an energy barrier of 0.14 eV.

K-ART identifies 618 different topologies associated with various configurations for the two vacancies and visits 79 of them during the simulation.

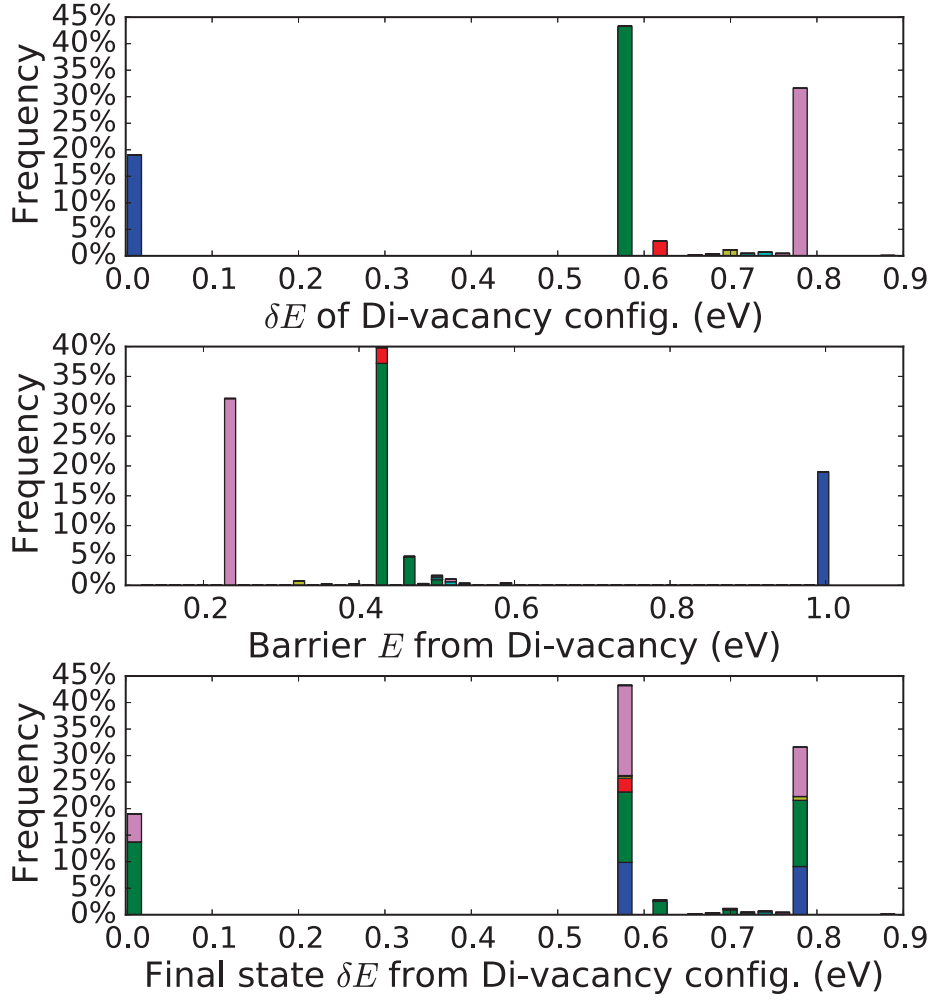


Figure 5.3. Top panel: Energy histogram of the visited states during the 5000-event simulation of the di-vacancy with the ground state set at 0.0 eV. Middle panel: Histogram of the activation energy barrier for selected events during the 5000-event simulation. Bottom panel: Energy histogram final state for each of the 5000 accepted events with the ground state set to 0.0 eV. Colors are set according to the energy of initial configurations then used in the two others histograms to follow the possible transition path for each of them. These colors are associated to configurations $2Va$ (blue), $2Vc$ (green), $2Vd$ (red), $2Ve$ (yellow), $2Vf$ (cyan) and $2Vb$ (purple).

Most topologies correspond to the two vacancies approaching and forming a bound complex. Once vacancies reach the ground state, 6 characteristic configurations dominate, representing more than 95 % of all accepted configurations (see top Fig. 5.3).

These configurations and their associated topologies correspond to vacancies in first to sixth nearest neighbor (NN) position and they are alphabetically named from $2Va$ to $2Vf$.

They are connected through 19 different barriers (or events) that control, at 500 K, the di-vacancy complex diffusion and characterize a surprisingly rich landscape with complex diffusion pathways (see Table 5. II for the details regarding these 6 states).

Our K-ART simulation reveals two particular features for the di-vacancy system: Firstly, the $2Vb$ configuration with the two vacancies in 2nd NN, while crucial for the di-vacancy complex diffusion, is less stable than the two isolated mono-vacancy ($E_{F2Vb} - 2E_{F1V} = +0.07$ eV). Secondly, we observe the presence of a degenerate transition state at 1.00 eV above ground state that connects three states together: the 1st ($2Va$), the 2nd ($2Vb$) and 3rd NN states $2Vc$, with relative energies of 0.78 eV and 0.58 eV, respectively, above ground state (see Fig. 5.3).

The relatively high energy of $2Vb$, with the vacancies in second-neighbor position, is readily explained by bond counting: while most di-vacancy complexes are associated with only 6 3-fold coordinated atoms, $2Vb$ has a seventh one which is 2-fold coordinated, a very unstable state higher in energy than the 8 3-fold atoms found with 2 isolated vacancies.

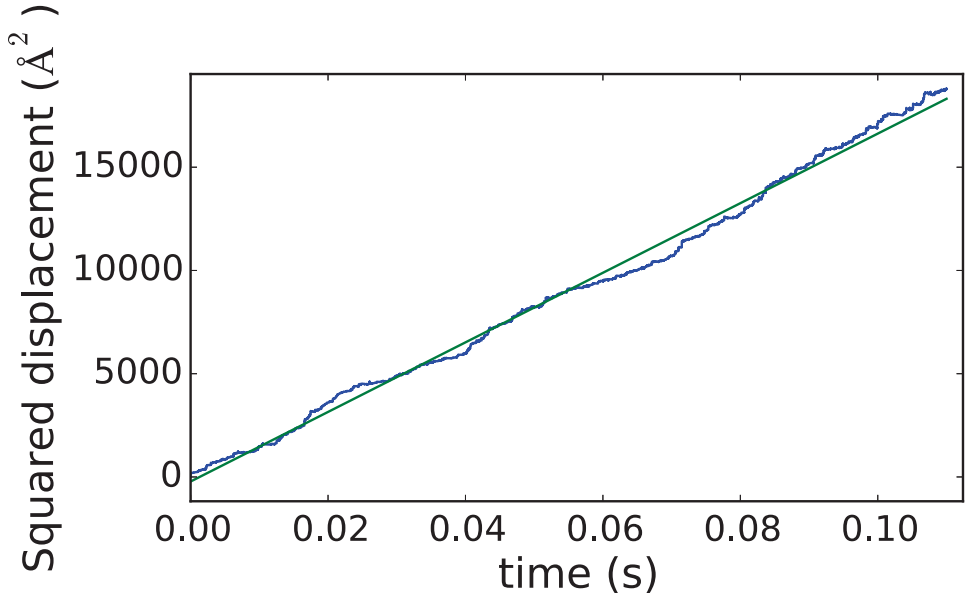


Figure 5.4. Squared displacement of a function of time (in blue) for the di-vacancy system. The green line shows a linear regression used to extract the self-diffusion coefficient at 500 K ($D = 1.7 \times 10^{-11}$ cm² s⁻¹).

The previously unknown degenerate saddle point, for its part, was identified straightforwardly by k-ART. It connects three minima through as many pathways ($2Va$ to $2Vb$, $2Va$ to $2Vc$ and $2Vb$ to $2Vc$). This leads to a non-uniform diffusion process where the system must first leave the ground state by going through a 1 eV energy barrier, associated with a characteristic time of 50 μ s at 500 K. The system can then diffuse rapidly by repeatedly hopping between $2Vb$ and $2Vc$, with a characteristic timescale of 0.4 ns, determined by the 0.45 eV barrier from $2Vc$, before being trapped again in $2Va$. These mechanisms dominate the di-vacancy kinetics although we also observe the two vacancies moving to fourth, fifth and even sixth neighbor position, before moving back towards the ground state.

Integrating over the 5000 k-ART steps, we find a diffusion coefficient at 500K of $D = 1.69 \times 10^{-11} \text{ cm}^2.s^{-1}$ corresponding to an average migration barrier of $E_m = 0.84 \text{ eV}$ (see Figure 5.4). Clearly, the presence of multiple pathways should also lead a non-monotonous thermal behavior as the relative rates for the various mechanisms changes as a function of temperature [110].

5.6.1.3. *Tri vacancy*

Table 5. III. Relative configuration energies (ΔE) (top line) and barrier energies for pathways between the three dominant bound states for the tri-vacancy complex (non-diffusion motion). The value in parenthesis represents a diffusive process. Energies are in eV.

To \ From	3Va	3V(3,6)	3V(2,5)
ΔE	0	0.496	0.60
3Va	-	-	0.37
3V(3,6)	-	0.42	0.31
3V(2,5)	1.00	0.42	0.31 (0.72)

The tri-vacancy simulation is launched from an initial structure consisting of three isolated vacancies separated by 10 Å to 13 Å. It runs for 2000 KMC steps representing 68 ms of simulated time. From the launch of the simulation, the tri-vacancy complex forms within 58 ms (36 steps), assembling first into a less-mobile di-vacancy which rapidly attracts the remaining mono-vacancy. The released energy at these two stages is 6.46 eV and 0.91 eV ,

respectively, computed from the three unrelaxed isolated vacancies and the di-vacancy plus mono-vacancy relaxed configurations, respectively.

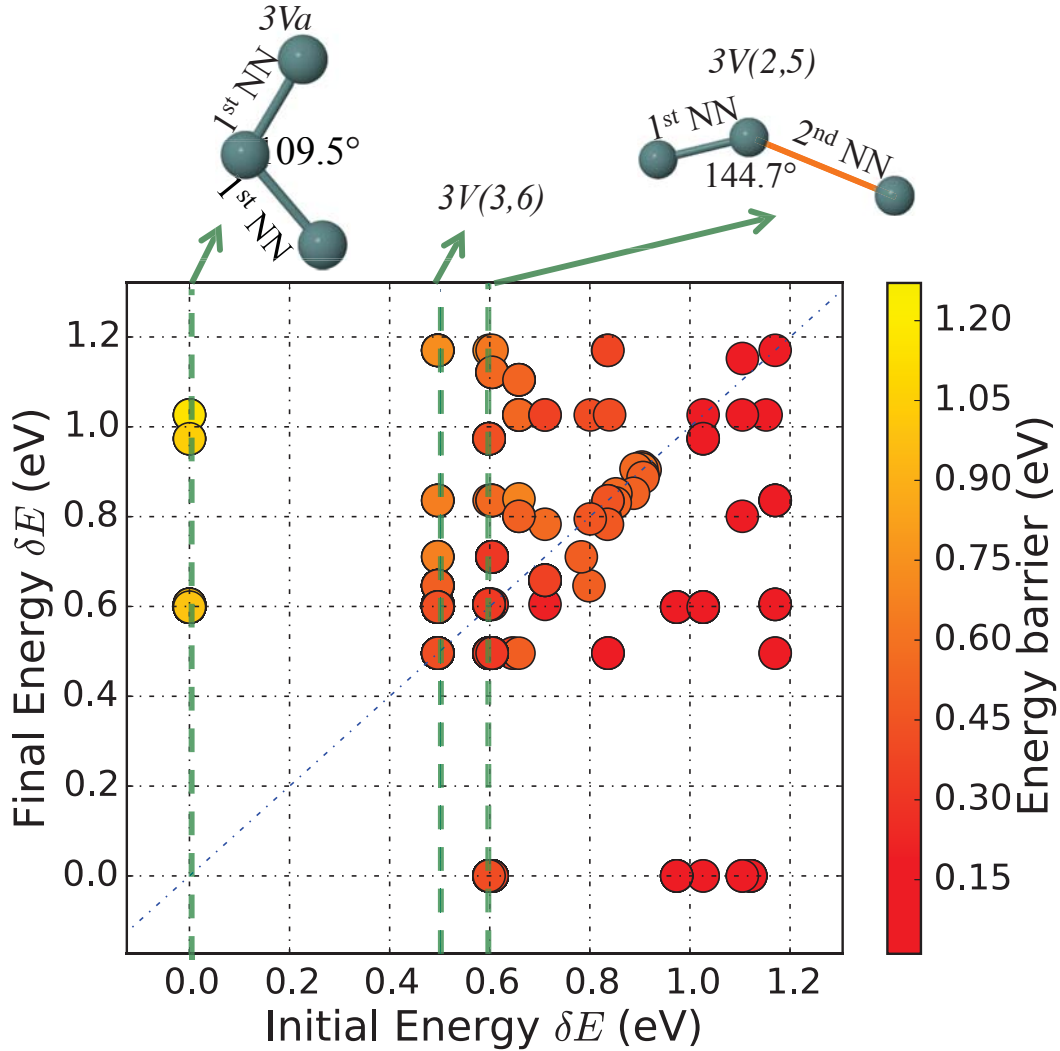


Figure 5.5. Representation of all 2000 k-ART accepted activation events for the tri-vacancy system. All initial and final energies are measured from $3Va$, the ground state (set to 0). The energy position of the three dominant configurations is indicated. Configurations $3Va$ and $3V(2,5)$ are shown above the panel; blue sphere represents empty crystalline silicon site.

The ground state formation energy of $E_{F3Va} = 6.41 \text{ eV}$ ($E_{F3Va} - 3E_{F1V} = -1.54 \text{ eV}$) corresponds to the three vacancies positioned in first neighbor position on crystalline sites as shown by the $3Va$ configuration in Fig 5.5). K-ART identifies and visits, respectively, 8548 and 514 different topologies associated with various configurations for the three vacancy

system. Once vacancies reach the ground state, three configurations dominate, representing more than 95 % of all accepted configurations (see top Fig 5.6).

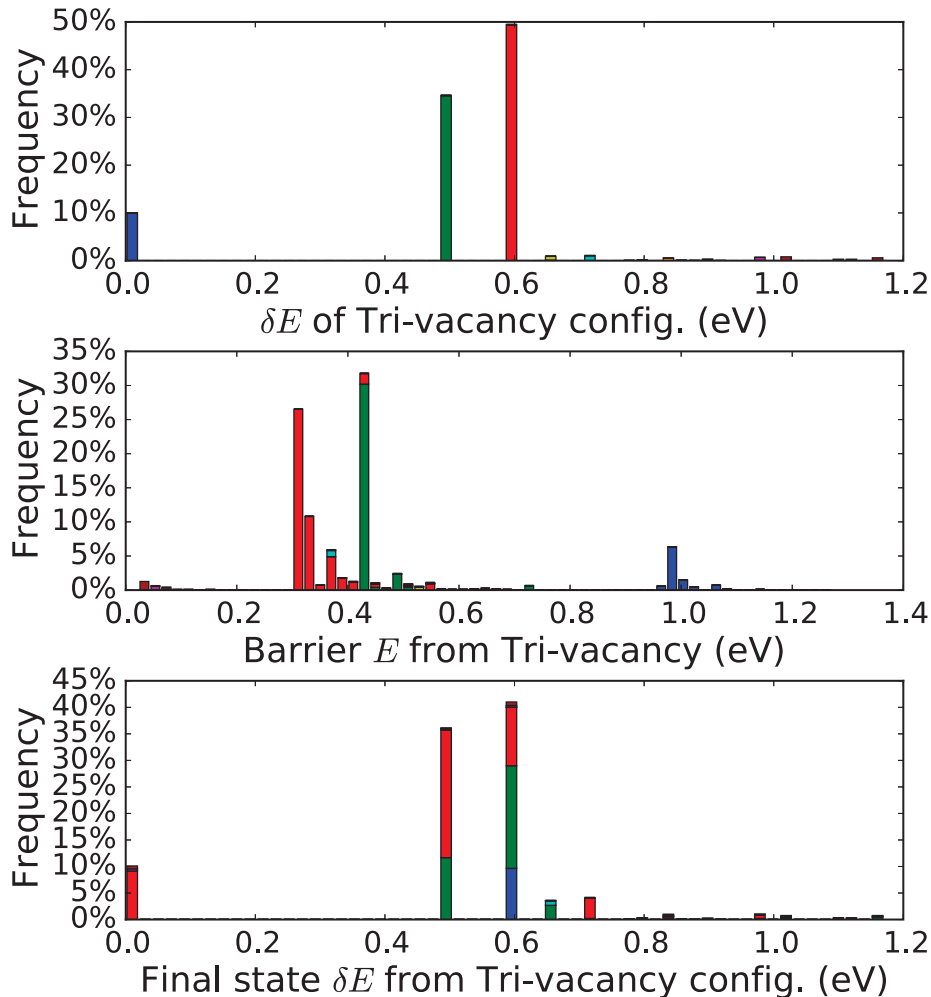


Figure 5.6. Top panel: Energy histogram of the visited states during the 2000-event simulation of the tri-vacancy with the ground state set at 0.0 eV. Middle panel: Histogram of the activation energy barrier for selected events during the 2000-event simulation. Bottom panel: Energy histogram final state for each of the 2000 accepted events with the ground state set to 0.0 eV. For the tri-vacancy system (see Fig 5.3 for more informations). Configurations $3Va$ (blue), $3V(3,6)$ (green), $3V(2,5)$ (red).

These three configurations are related through seven events that control, at 500 K, the tri-vacancy complex diffusion, as shown on Fig 5.6. These configuration are labelled in the following format: $3V(x,y)$ (except for the ground state named $3Va$), indicating the x^{th} NN and y^{th} NN position of the mono-vacancy with respect to the two vacancies of the di-vacancy

complex. With this notation the jump from one $3V(2,5)$ to another $3V(2,5)$ involves the diffusion of one atom from a di-vacancy complex to an isolated vacancy to form a new di-vacancy complex. As with $2Vb$, we note that the configuration $3V(2,3)$ is less favorable due to a relative energy of 1.02 eV associated with missing bond, as discussed above.

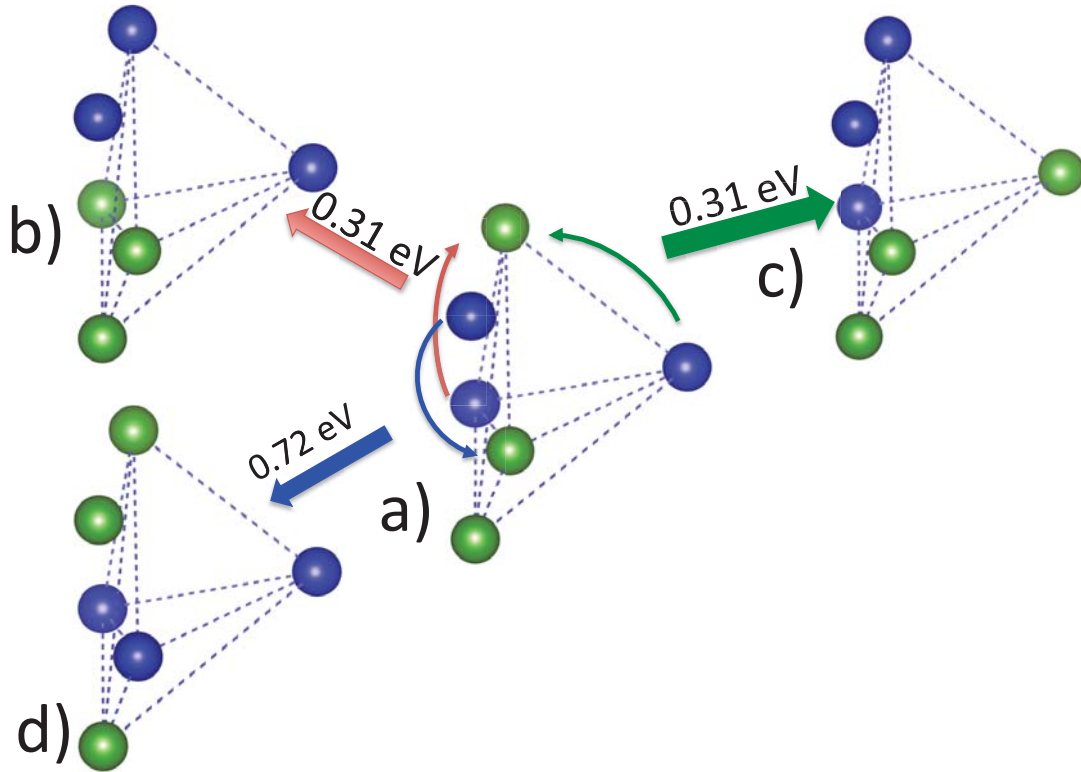


Figure 5.7. a-d) Cartoon representation of three events connecting different $3V(2,5)$ configurations. Blue and green color spheres represent silicon atoms and vacancies, respectively. a) Initial configuration $3V(2,5)$. b-c) Final configuration $3V(2,5)$ without break of the di-vacancy. d) Final configuration $3V(2,5)$ with break of the di-vacancy. Red, green and blue arrows represent movement of silicon atom (thin arrows) and energy barrier (thick arrows) associated to the transition from a) to b), c) and d), respectively.

Although there is a lot of motion, only one actual diffusion event takes place during the k-ART simulation after the trimer is formed. Including various oscillations, it takes place over 100 KMC steps. Neglecting oscillations between various metastable states associated with the $3V(2,5)$ configuration, it can be reduced, however, to only three steps (see Fig 5.8).

Indeed, the $3V(2,5)$ configuration can reorganize itself at relatively low cost as can be seen in Fig 5.7. The $3V(2,5)$ is connected to two different but equivalent configurations through a 0.31 eV barrier that is associated with the reorganization of the di-vacancy complex, and

Table 5. IV. Relative configuration energies (ΔE) (top line) and barrier energies for pathways between the 7 dominant bound states for the tetra-vacancy complex. The values in parenthesis represent alternative higher saddle points and starred value are transition found in catalogue but not executed during the simulation. Energies in eV.

To \ From	4Va	4V(3,4,6)	4V(6,7,11)	4V(2,3,5)	4V(2,3,5)*	4V(chain)	4V(2,5,8)
ΔE	0	0.79	0.97	1.07	1.14	0.22	1.24
4Va	-	0.41	-	0.13	0.06	-	-
4V(3,4,6)	1.20	-	0.31	0.16	0.1	-	-
4V(6,7,11)	-	0.49	-	0.22	0.14 and 0.27	-	-
4V(2,3,5)	1.20	0.44	0.32	0.04 and 0.17	0.24	1.30	-
4V(2,3,5)*	1.20	0.44	0.31 and 0.44	0.17	0.1	-	-
4V(chain)	-	-	-	0.45	-	-	0.09
4V(2,5,8)	-	-	-	-	-	1.10	-

a third pathway, with a 0.72 eV barrier, that correspond to an actual diffusion associated with the breaking of the di-vacancy complex to form a new one.

This shortest three-step diffusion process is the following. First, a jump occurs from the ground state to the configuration $3V(2,5)$ crossing a 1.00 eV barrier. The diffusive $3V(2,5)$ to $3V(2,5)$ move discussed in the previous paragraph (with a 0.72 eV barrier) then takes place followed by the third step, the inverse of the first one, with the vacancy jumping from $3V(2,5)$ to $3Va$ with an activation barrier of 0.37 eV.

$$\frac{\tau_{3V,\text{diff}}}{\tau_{3V,\text{osc}}} = \exp(-(0.72 - 0.31)/k_B T) \approx 7.36 \times 10^{-5} \quad (5.3)$$

This three-step diffusion process moves the center of mass of the tri-vacancy ground state by $\Delta r = 1.97 \text{ \AA}$. The overall limiting migration barrier is $(E_{F3V(2,5)} - E_{F3Va}) + 0.72 \text{ eV} = (0.60 + 0.72) \text{ eV} = 1.32 \text{ eV}$, corresponding to a characteristic time scale of $\Delta t = 2.01 \text{ s}$. The characteristic time scale of $\sim 2 \text{ s}$ explains why it is seen only once in the 68-ms k-ART simulation.

5.6.1.4. Tetra-vacancy

Tetra-vacancy simulations are launched from an initial structure consisting of four isolated vacancies positioned from 3.8 \AA to 7.7 \AA apart and run for 2671 KMC steps, representing 7.29 s of simulation time. From the initial configuration, the tetra-vacancy forms

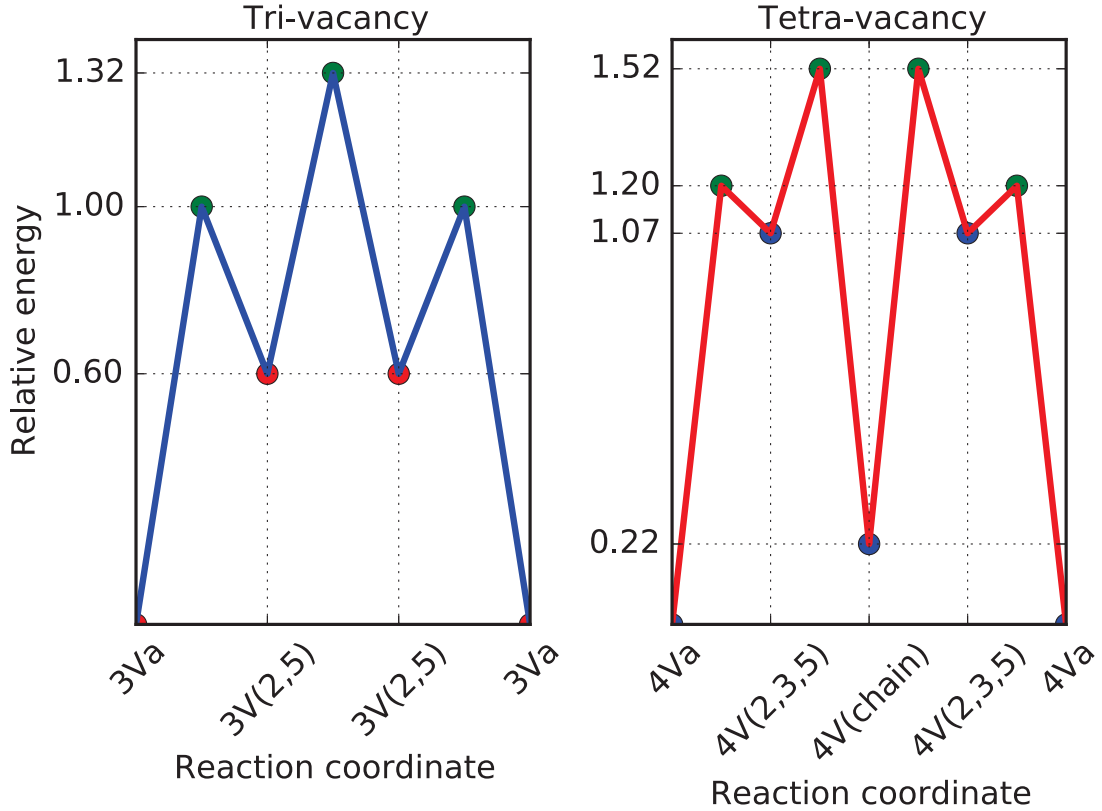


Figure 5.8. Shortest diffusion mechanisms for the tri-vacancy (left panel) and the tetra-vacancy systems (right panel) as measured from the $3Va$ and $4Va$ configurations respectively.

within 2.50 ms (155 steps), faster than for the three-vacancy system due to the increased defect density. With a formation energy of $E_{F4Va} = 7.93$ eV ($E_{F4Va} - 4E_{F1V} = -2.67$ eV), the ground state corresponds to a four-vacancies truncated tetrahedron (see configuration $4Va$ in Fig. 5.10).

K-ART identifies and visits 12 360 and 1010 different topologies associated with various configurations for the three vacancy system, respectively. Once vacancies reach the ground state, seven configurations dominate the dynamic of the system, representing more than 90 % of all accepted configurations (see top Fig 5.9).

These configurations are related through 27 different events that control, at 500 K, the tetra-vacancy complex diffusion (see Table 5. IV). As indicated, the barrier for leaving the ground state is fairly high, at 1.2 eV, associated with a 0.13 s timescale. The nearest excited states correspond to a mono-vacancy hovering around the tri-vacancy remaining cluster since

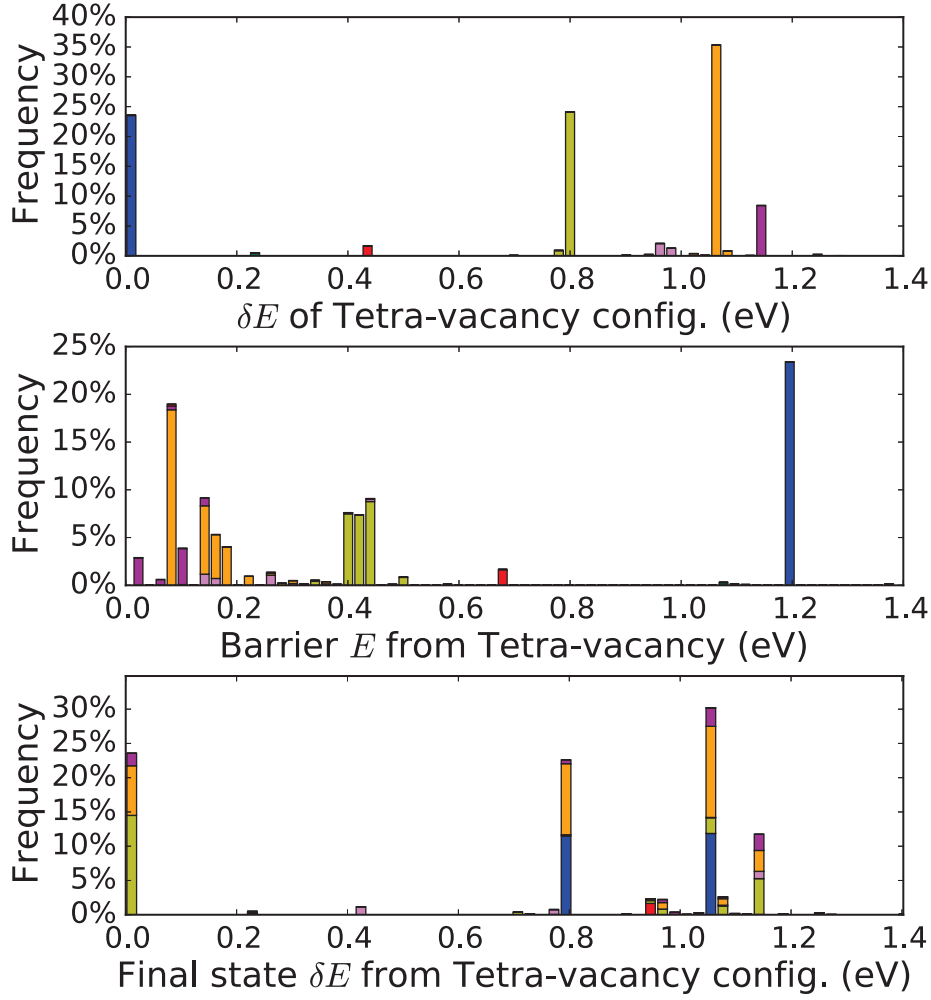


Figure 5.9. Top panel: Energy histogram of the visited states during the 2671-event simulation of the tetra-vacancy with the ground state set at 0.0 eV. Middle panel: Histogram of the activation energy barrier for selected events during the 2671-event simulation. Bottom panel: Energy histogram final state for each of the 2671 accepted events with the ground state set to 0.0 eV. For the tetra-vacancy system (see Fig 5.3 for more information). Configurations $4V_a$ (blue), $4V_{chain}$ (green), $4V(3,4,6)$ (yellow), $4V(6,7,11)$ (pink), $4V(2,3,5)$ (orange), $4V(2,3,5)^*$ (purple).

further splitting of the tri-vacancy cluster requires crossing an additional 1.0 eV barrier. We therefore identify the various topologies around the ground state as $4V(x,y,z)$ with x , y , and z corresponding to the mono-vacancy position, in units of neighbor shell, with respect to the the tri-vacancy complex. Once again, dangling bond distribution provides a qualitative explanation for the relative energies of the various states.

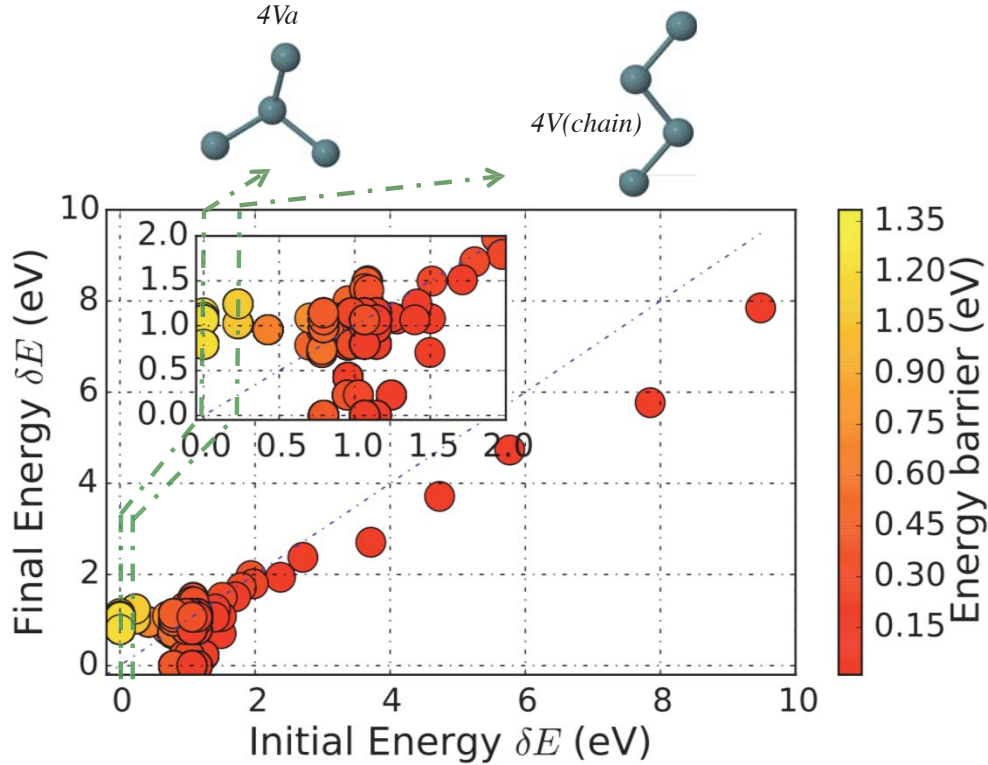


Figure 5.10. Representation of all 2671 k-ART accepted activation events for the tetra-vacancy system. All initial and final energies are measured from $4Va$, the ground state (set to 0). Inset: zoom in between 0 and 2 eV. Configurations $4Va$ and $4V(chain)$ are shown above the figure.

Because the cost associated with splitting the tetra-vacancy into a di-vacancy plus either two mono-vacancies or a di-vacancy complex is of the order of 2.2 eV or more, the tetra-vacancy cluster diffuses through a dominant four-step mechanism that preserves a compact tri-vacancy complex at all times. In its simplest implementation, as shown in Fig 5.8(b), a mono-vacancy first moves to second-neighbor position by crossing a 1.2 eV barrier (originating $4Va$ and reaching $4V(2,3,5)$). After another jump of 0.45 eV, the tetra-vacancy cluster adopts a compact chain-like conformation, only 0.22 eV above the ground state (originating from $4V(2,3,5)$ and reaching $4V(chain)$). From this state, the system diffuses by moving the vacancy at the other end of the chain, through a two-step motion, into the compact truncated tetrahedron state, with a displacement of $\Delta r = 1.50 \text{ \AA}$.

This diffusion pathways requires crossing barriers totaling 1.52 eV with a characteristic time scale, at 500 K, of 209 s, well beyond the reach of any standard simulation method. Yet, it was identified and generated without bias with k-ART.

Altogether, the diffusing behavior of growing vacancy clusters show a clear critical slowing down these act as traps that become more and more effective with cluster size in the absence of collective mechanism that could overcome this trend. The situation, as we will see, is different with interstitials.

5.6.2. Interstitials

5.6.2.1. Mono-interstitial

A mono-interstitial simulation is launched from an initial structure consisting of one isolated adatom placed in an octahedral site of the silicon crystal, and run for 5797 KMC steps, representing 1.58 ms of simulation time. After minimization on the first KMC step, the ground state is reached with a formation energy of $E_{F1Ia} = 3.685 \text{ eV}$ ($E_{F1Ia} = 1.035 \text{ eV}$ vs E_{F1V}). It represents a mono-interstitial dumbbell complex (*1Ia*) with the silicon adatom and a neighbor *c-Si* atom sharing the crystalline site (by displacement of the *c-Si* atom from its crystalline site).

K-ART identifies 3929 different topologies and visits 204 of them during the simulation. Most are associated with the interstitial in various dumbbell configurations. In spite of these large numbers, the dynamics is dominated by 2 configurations that represent more than 95 % of all accepted configurations.

Fig 5.11 shows three mechanisms named A, B and C that control, at 500 K, the mono-interstitial complex diffusion. Remarkably, each of these mechanisms is associated with the same 2 different saddle points as indicated in the figure. For example, mechanism A is a one step process connecting two ground state configurations. This diffusion can take place either through saddle 1 — at 0.78 eV above ground state — or saddle 2, at 0.94 eV. Mechanism B connects the two *1Ib* configurations (the metastable state at 0.75 eV above the ground state through the *same* barriers. Finally, mechanism C is a multiple diffusion steps process

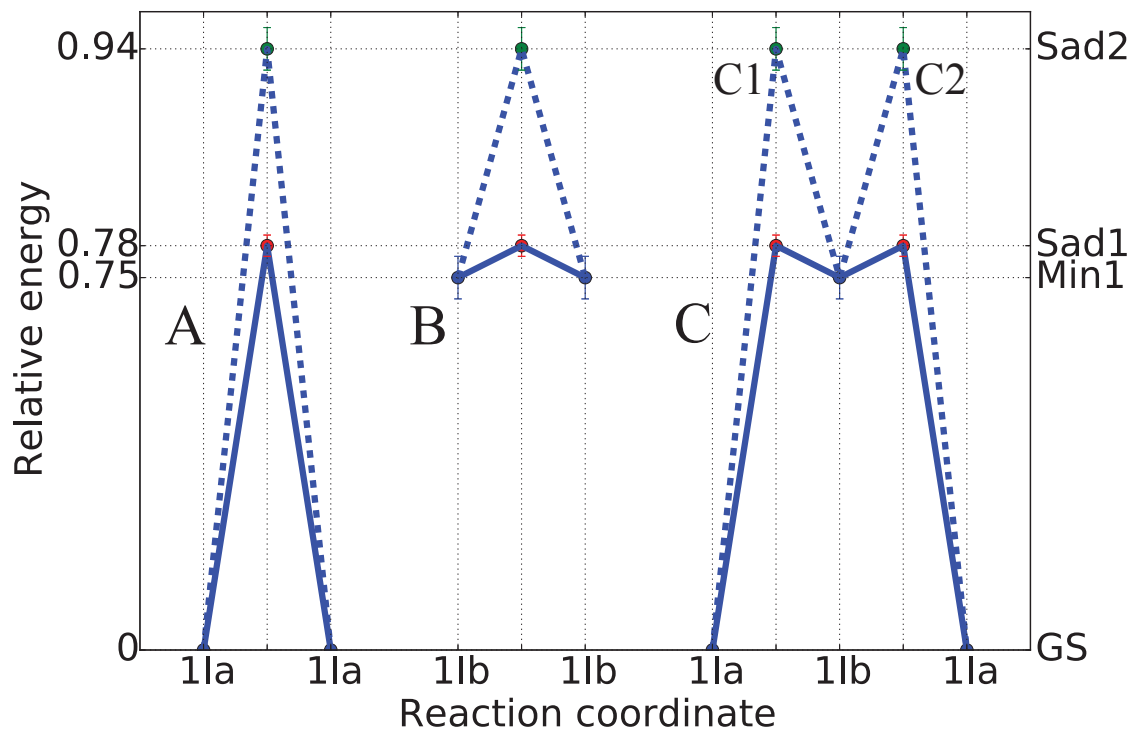


Figure 5.11. Diffusion mechanisms for the mono-interstitial. Lines represent events passing by the low saddle point (Sad1), dot lines represent events passing by the high saddle point (Sad2). Mechanisms denote A, B and C are events, from and to the ground state $11a$, from and to the metastable state $11b$ and from $11a$ to $11a$ passing by $11b$, respectively. C1,C2 correspond to transition from $11a$ to $11b$, from $11b$ to $11a$, respectively.

that inserts the B mechanism into the A one. C' shortest pathway is a jump from $11a$ to $11b$ going down to $11a$ with, at all steps, the possibility to pass through the low or the high saddle point.

Previous work had shown a migration barrier of 0.9 eV [76] and 0.77 eV [75] using MD simulations, but not identifying the degeneracy clearly observed here. K-ART is able to find two events with same initial and final configuration but passing by two different saddle points. These events are associated with the symmetric transition $11a$ with activation energies of 0.78 eV or 0.94 eV according to the saddle point chosen. The difference in activation energies of these transitions is due to the elasticity of surrounding c-Si atoms that allow different transition paths. As expected, the probability of passing by the low (high) saddle point is 97% (3%), respectively, as expected according to the ratio of the transition rates of both events at 500 K:

$$\frac{\tau_{1Ia-sad2-1Ib}}{\tau_{1Ia-sad1-1Ib}} = \exp(-(0.94 - 0.78)/k_B T) \approx 0.03 \quad (5.4)$$

Mechanism A (or C1) passing by the low saddle point of 0.78 eV, associated to a 7.26 μs timescale is the limiting activation energy that allows the complex to diffuse. The diffusion mechanism is characterized by a displacement of 3.84 Å since it is a diffusion process in second nearest neighbor jump.

5.6.2.2. *Di-interstitials*

A di-interstitial simulation is launched from an initial structure consisting of two isolated adatoms separated by 9 Å. The simulation is run for 1048 KMC steps for a total of 128 μs .

Aggregation into the ground state occurs over 28 KMC steps and takes most of the 128 μs , with a formation energy of $E_{F2Ia} = 5.74$ eV ($E_{F2Ia} - 2E_{F1Ia} = -1.63$ eV) for the two adatoms in first neighbor position. This structure involves a local reconstruction of the network that corresponds to the combination of 2 interstitials with 2 IV pairs or two dumbbells back to back and is denoted $2Ia$.

This $2Ia$ structure kinetics is dominated by a 0.28 eV two-step one-dimensional diffusion mechanisms that takes place along the 110-axis. Indeed, while K-ART identifies and visits respectively, 9378 and 458 different topologies associated with various configurations for the two adatoms (see Fig. 5.12 and top Fig. 5.13), the $2Ia$ and its associated excited state, $2Ib$, shown in Fig. 5.12, represent more than 95 % of all accepted events. This excited state, with an energy of only 0.03 eV below the barrier, can be seen as the center of a long energy plateau between two $2Ia$ states.

Top Fig. 5.13 clearly shows two configurations that lead to four different events controlling the $2Ia$ complex diffusion at 500 K. These events are transitions $2Ia$ to $2Ib$, $2Ib$ to $2Ia$, symmetric $2Ia$ and symmetric $2Ib$.

Diffusion of the di-interstitial complex is essentially one-dimensional. The effective migration energy is found to be 0.28 eV with a basic jump $\Delta x = 1.92$ Å.

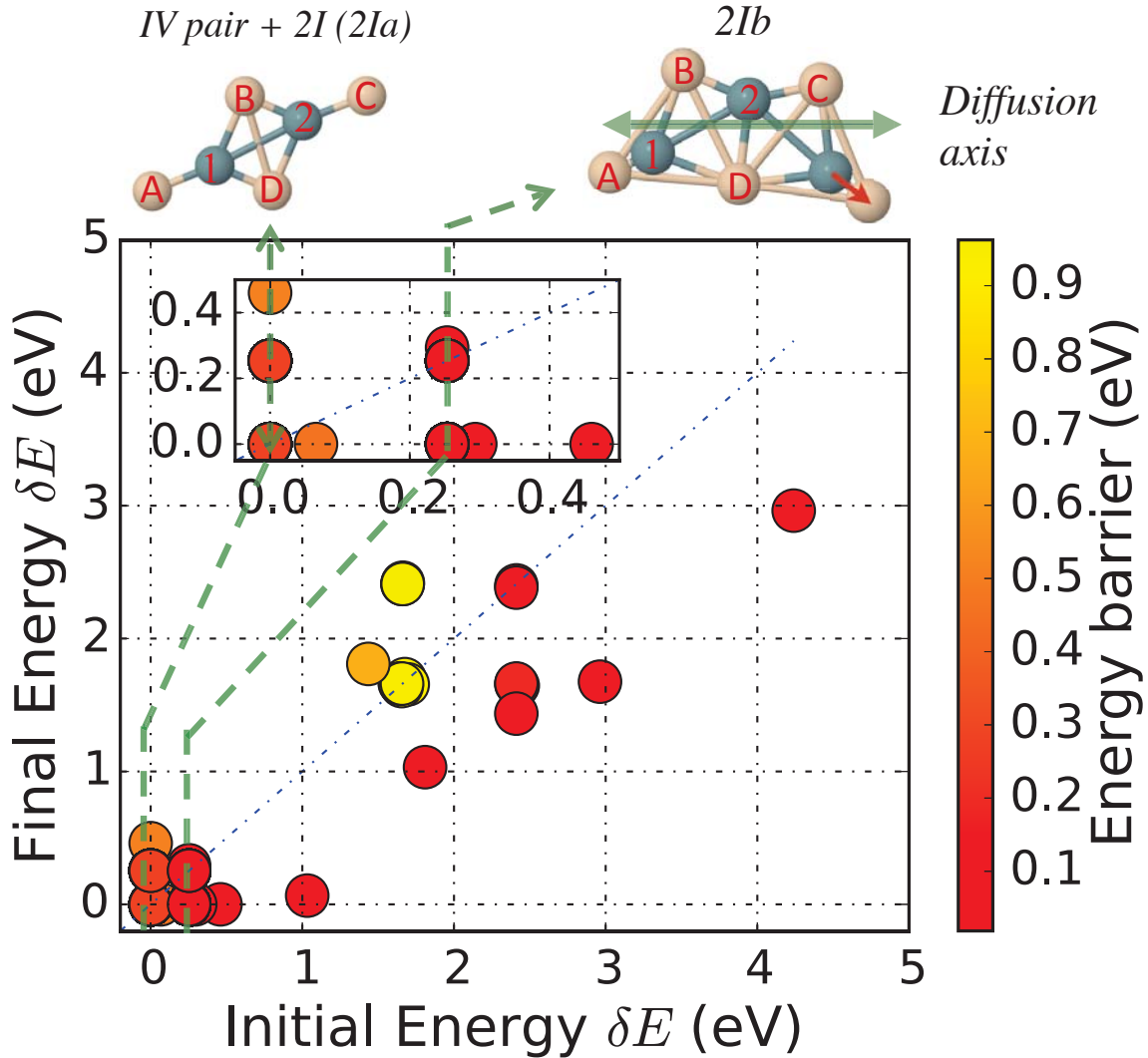


Figure 5.12. Representation of all 1048 k-ART accepted activation events for the di-interstitial system. All initial and final energies are measured from $2Ia$, the ground state (set to 0). Inset: zoom in the region 0 to 0.5 eV. The ground state $2Ia$ and metastable state $2Ib$ are represented above the panel. Blue and beige spheres represent empty crystalline site and off-lattice Si-atoms, respectively.

This result is in agreement with Gilmer *et al.* [76] who had observed a 0.2 eV migration barrier for the di-interstitial without providing a description. The very low-energy barrier of this complex, half that of the vacancy, makes its the fastest self-defect diffuser in silicon.

5.6.2.3. Tri-interstitials

The tri-interstitial simulation is launched from an initial structure consisting of three isolated adatoms separated by 3 to 10 Å. It runs for 13623 KMC steps, representing 22.54 s

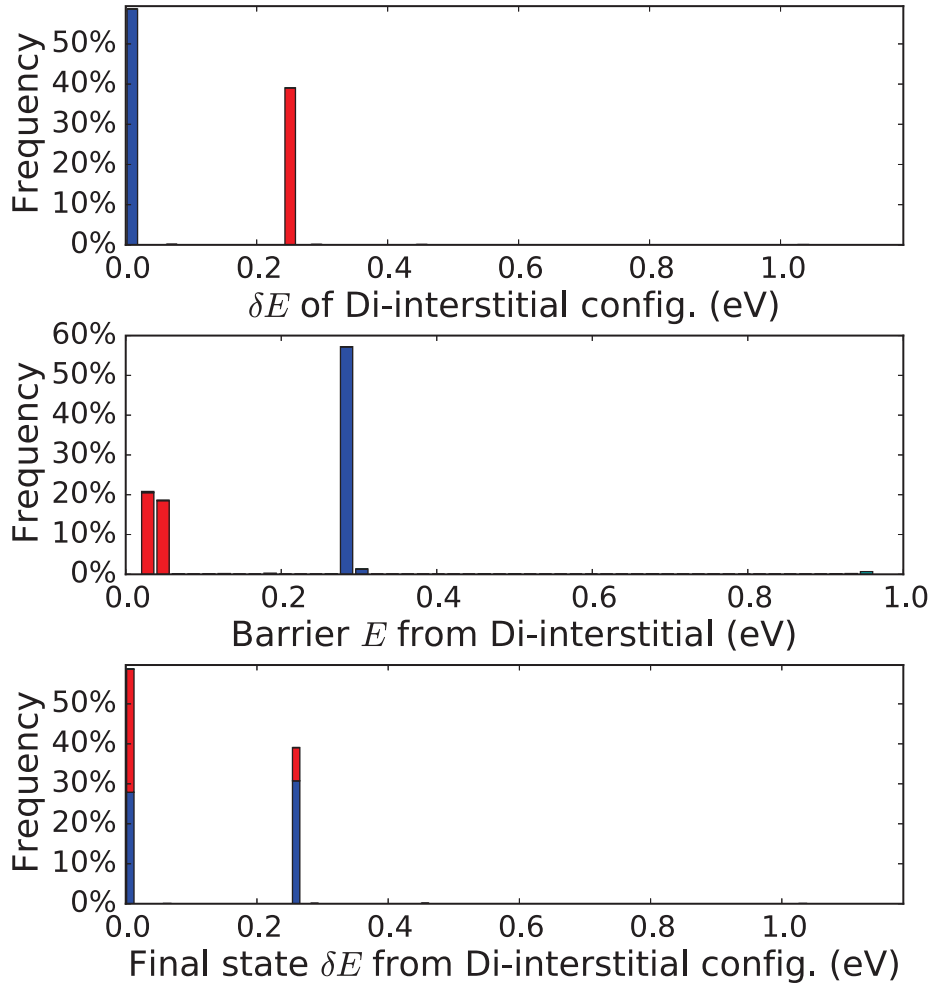


Figure 5.13. Top panel: Energy histogram of the visited states during the 1048-event simulation with the ground state set at 0.0 eV. Middle panel: Histogram of the activation energy barrier for selected events during the 1048-event simulation. Bottom panel: Energy histogram final state for each of the 1048 accepted events with the ground state set to 0.0 eV. For the di-interstitial system (see Fig 5.3 for more informations). Configurations $2Ia$ (blue), $2Ib$ (red))

of simulated time. From the initial configuration the tri-interstitial ground state is formed within 58 ms, corresponding to 5028 steps due to the high activation barrier associated with interstitial migration.

The ground state has a formation energy of $E_{F3I} = 7.21 \text{ eV}$ ($E_{F3Ia} - 3E_{F1Ia} = -3.85 \text{ eV}$) and corresponds to a tetrahedral complex composed of four atoms out of crystalline site around a commonly shared crystalline site (Figure 5.16).

Table 5. V. Relative minimum (ΔE) (top line) and barrier energies for pathways between the five dominant bound states for the tri-interstitial complex. The values in parenthesis represent alternative higher saddle points and starred values are transition found in the catalogue but not executed during the simulation. Energies are in eV.

To \ From	3Ia	3Ib	3Ic	3Id	3Ie
ΔE	0	0.50	0.72	0.94	1.31
3Ia	0.07	0.05 (0.20*)	0.06	-	-
3Ib	0.55 (0.70)	-	0.02 (0.28)	-	-
3Ic	0.78	0.24 (0.50)	0.04	-	0.35
3Id	-	-	-	-	0.11
3Ie	-	-	0.94*	0.49	-

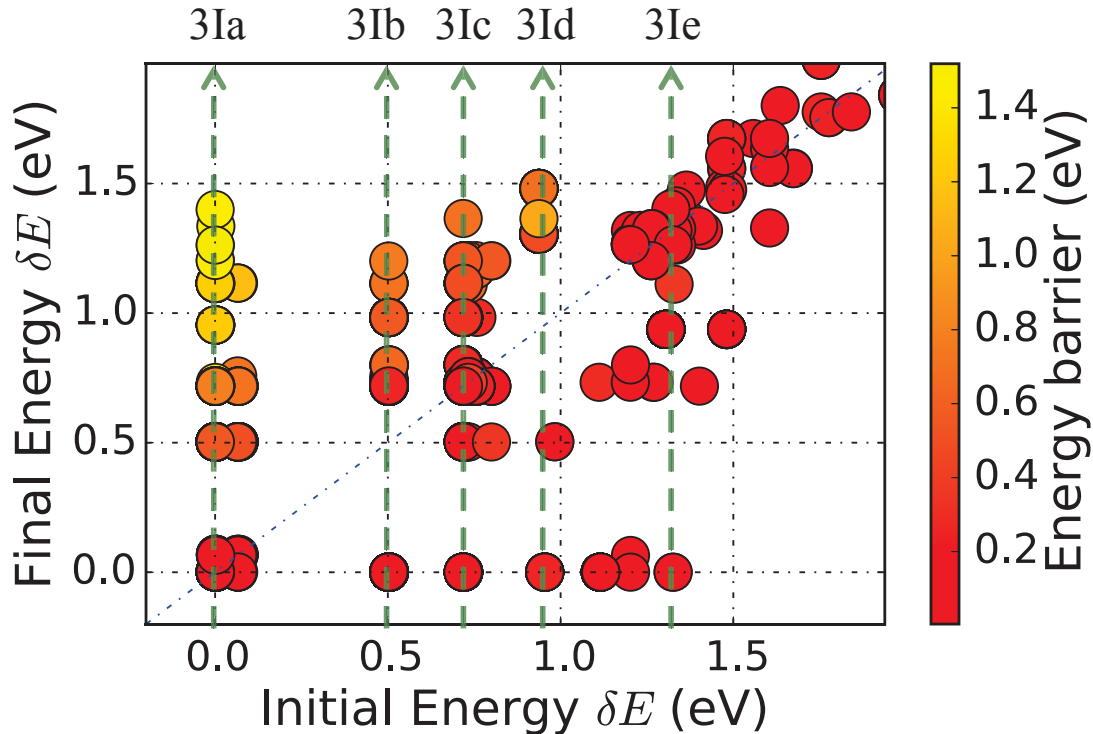


Figure 5.14. Representation of all 13623 k-ART accepted activation events for the tri-interstitial system. All initial and final energies are measured from $3Va$, the ground state (set to 0). Relative energies for the various states are indicated.

K-ART identifies 102543 different topologies associated with various configurations for the three adatoms and visits 2062 of them. Once the three adatoms aggregate, 5 configurations associated with the bound tri-interstitial are found to dominate, representing more than 95 %

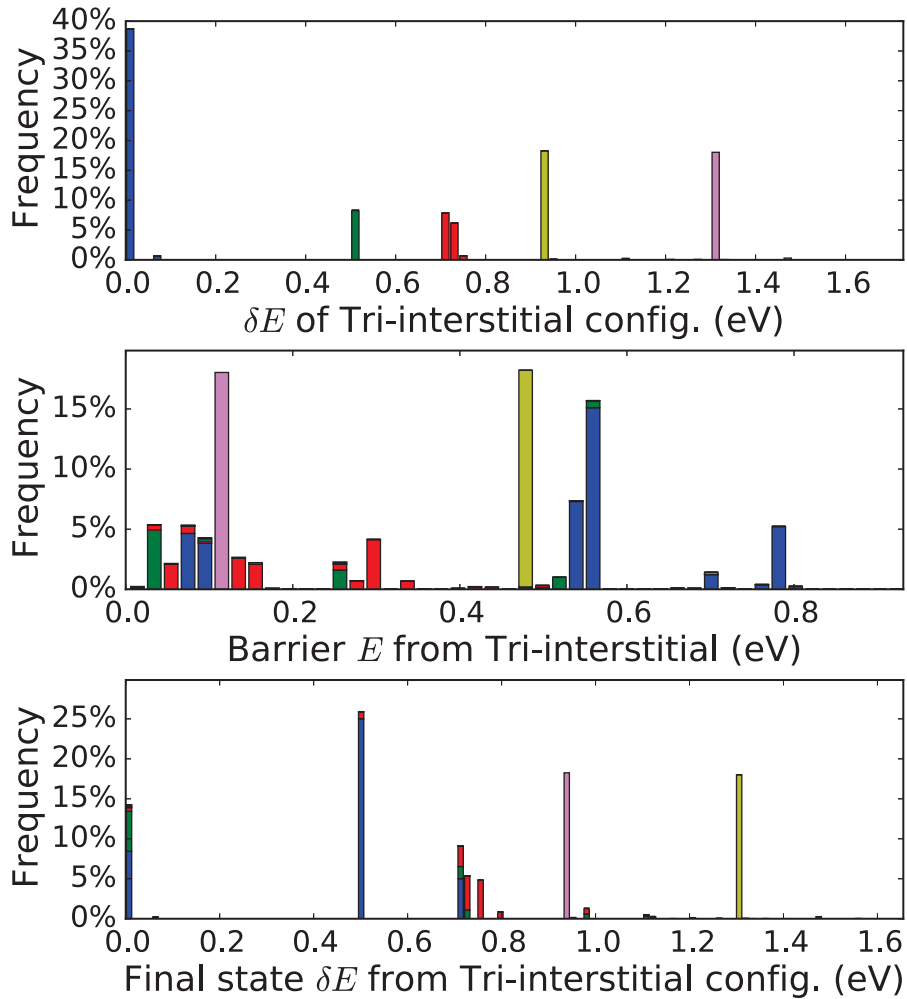


Figure 5.15. Top panel: Energy histogram of the visited states during the 13623-event simulation with the ground state set at 0.0 eV. Middle panel: Histogram of the activation energy barrier for selected events during the 13623-event simulation. Bottom panel: Energy histogram final state for each of the 13623 accepted events with the ground state set to 0.0 eV. For the tri-interstitial system (see Fig 5.3 for more information). Configurations $3Ia$ (blue), $3Ib$ (green), $3Ic$ (red), $3Id$ (yellow), $3Ie$ (pink).

of all accepted configurations (Fig. 5.14). Indeed, once the tri-interstitial complex is formed, it is trapped for the whole 22.54 s of simulation, with the atoms exploring four nearby bound states represented in Fig. 5.16.

As shown in Fig. 5.16, the three-interstitial ground state $3Ia$ can be seen as four Si atoms sharing a crystalline site forming a tetrahedron around it. From this point, the complex can explore the locally bound states by moving one interstitial at a time to a neighbor state.

However, the elastic deformation is large enough to prevent the breakup of the complex, even on the extended simulated timescale reached here. The first 5000 events consist mostly of an oscillation $3Id$ and $3Ie$ states, with a forward and reverse energy barrier of 0.49 eV and 0.11 eV, respectively (Table 5. V).

This oscillation is broken by a transition from $3Ie$ to $3Ic$ associated with an energy barrier of 0.35 eV, 0.24 eV higher than that associated in the $3Ie$ to $3Id$ states oscillation. At 500 K, this pathway with respect to the oscillation is 0.3%. From $3Ic$, the system moves rapidly into the ground state, 0.94 eV below $3Id$, and remains trapped for the rest of the simulation.

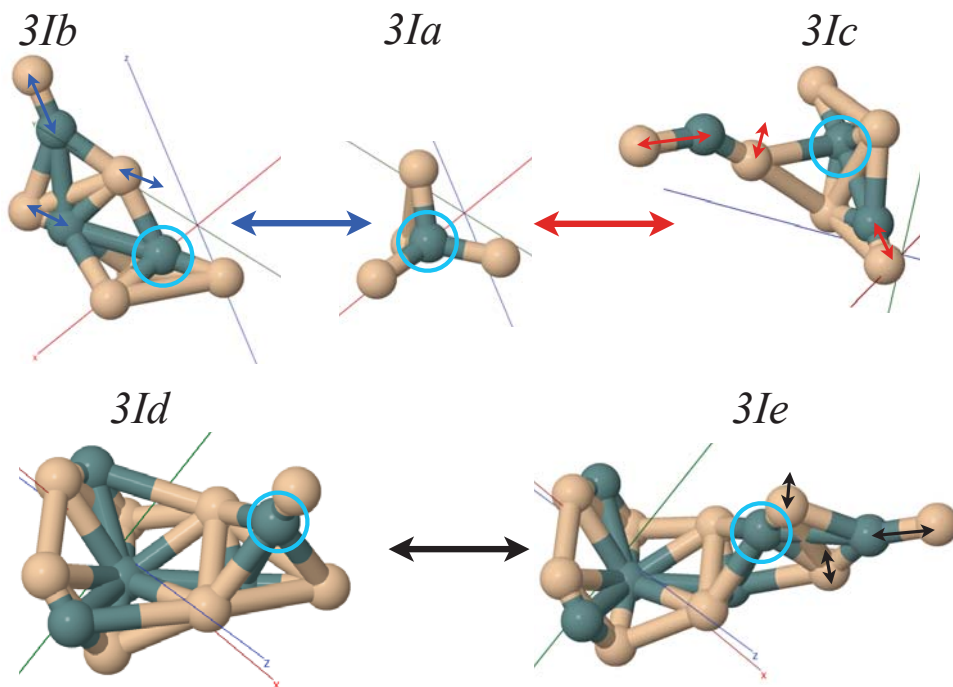


Figure 5.16. Dominant configurations and transitions for the tri-interstitial system. Si atoms are in beige color and empty crystalline sites are in blue. A cyan circle is used as a reference point for the configurational changes. Arrows show movement of atoms (thin arrow) over structural transitions (thick arrow).

The lowest pathway for the tri-interstitial diffusion requires crossing a total barrier of 1.66 eV, associated with a 5544 s (1.54 hour) time scale. No diffusion from the ground state is observed in our 22.54 s simulation.

Table 5. VI. Relative configuration energies (ΔE) (top line) and barrier energies for pathways between the five dominant bound states for the tetra-interstitial complex. Values in parentheses represent alternative higher saddle points and starred value are transition found in catalogue but not executed during the simulation. Energies are in eV.

To \ From	4Ia	4Ib	4Ic	4Id	4Ie
ΔE	0	0.148	0.36-0.38	0.48	0.50-0.53
4Ia	0.04	0.48	0.28	0.14	-
4Ib	0.63 (0.69 ; 0.73)	0.23	0.01; 0.17*	0.03	0.18
4Ic	0.65*	0.23; 0.39*	0.03	0.03	0.06
4Id	-	0.36	0.15	0.10	0.05
4Ie	-	0.56	0.22	0.10	0.02 (0.57)

5.6.2.4. Tetra-interstitials

The tetra-interstitial simulation is launched from an initial structure consisting of four isolated adatoms separated by 6.0 to 9.6 Å. It is run for 1595 KMC steps reaching 13.53 μ s of simulation time. From the initial configuration the tetra-interstitial forms within 10.7 ns, after 26 KMC steps.

We find a formation energy of $E_{F4Ia} = 9.35$ eV ($E_{F4Ia} - 4E_{F1Ia} = -5.39$ eV) for the ground state (see *4Ia* in Fig 5.17). During the simulation k-ART identifies 85 412 different topologies and visits 2685 of them. As for the other complexes, however, only a small number of bound states dominate – 5 here –, representing more than 85 % of all accepted configurations (see Fig. 5.17 and top Fig. 5.18).

The two lowest-energy states are shown in inset in Fig. 5.17. *4Ia* corresponds as a chain-like complex composed of 5 atoms around the center crystalline site and two other atoms pushed away from their crystalline position. The most visited configuration is the complex *4Ib* with an energy is 0.15 eV above *4Ia* and a minimum energy barrier of 0.48 eV between the two states.

Interestingly, and contrary to the tri-interstitial, the tetra-interstitial complex diffuses relatively rapidly as a bound state. Fig 5.19 shows a diffusion mechanism for the tetra-interstitial system. From the ground state *4Ia*, the system reaches the configuration *4Ib* by crossing a activation energy of 0.63 eV. From the configuration *4Ib* the system reaches the

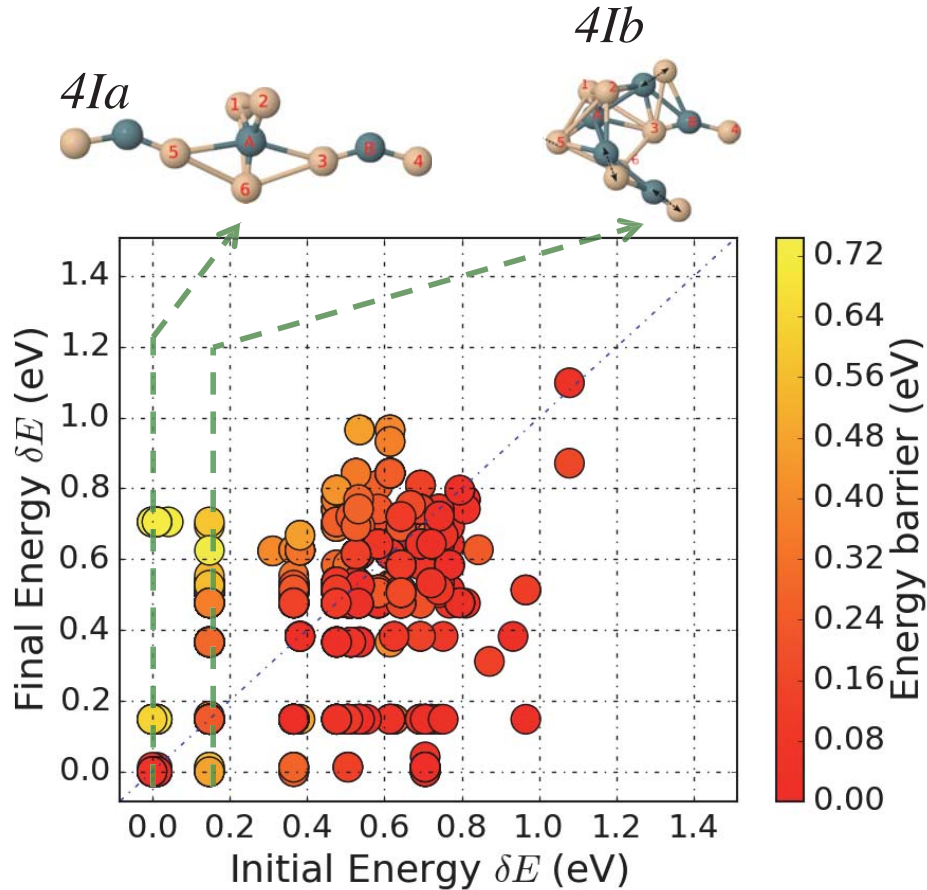


Figure 5.17. Representation of all 1595 k-ART accepted activation events for the tetra-interstitial system. The ground state $4Ia$ and configuration $4Ib$ are shown above the panel. All initial and final energies are measured from $4Ia$, the ground state (set to 0).

configuration $4Ie$ by crossing a barrier with an activation energy of 0.56 eV. Then a transition from $4Ie$ to $4Ie$ with an activation energy of 0.57 eV. From here, the complex diffused and go back to the ground state $4Ia$.

This complex diffusion mechanism leads to a simple atomic jump with $\Delta r = 2.35 \text{ \AA}$ with a limiting migration energy of $E_m = 1.10 \text{ eV}$, associated to a 12.2 ms timescale.

5.7. DISCUSSION AND CONCLUSION

We have explored, the energy landscape associated with a small number of self-defects in c -Si, demonstrating a surprising richness for such simple systems. Characterization of this richness is made possible with the use of an unbiased off-lattice accelerated method, kinetic ART, an off-lattice kinetic Monte-Carlo algorithm with on-the-fly catalog building

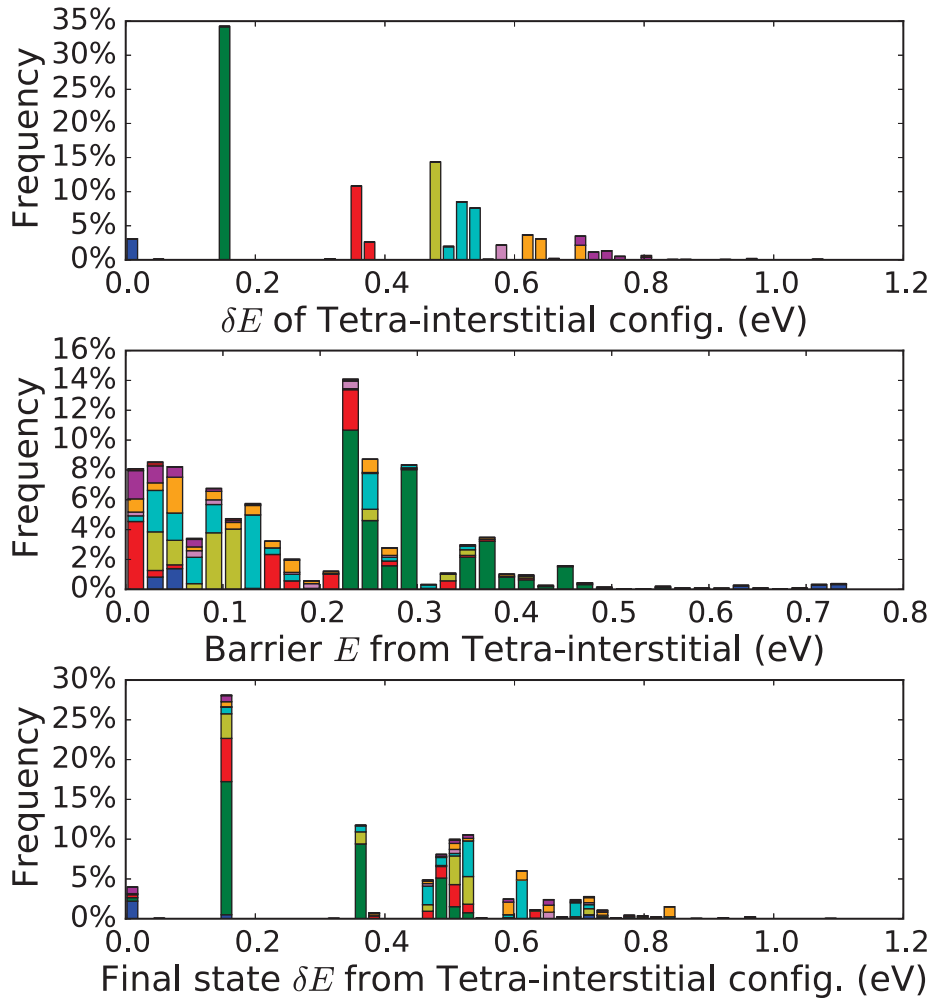


Figure 5.18. Top panel: Energy histogram of the visited states during the 1595-event simulation with the ground state set at 0.0 eV. Middle panel: Histogram of the activation energy barrier for selected events during the 1595-event simulation. Bottom panel: Energy histogram final state for each of the 1595 accepted events with the ground state set to 0.0 eV. For the tetra-interstitial system (see Fig 5.3 for more informations). Configurations $4Ia$ (blue), $4Ib$ (green), class $4Ic$ (red), configuration $4Id$ (yellow), class $4Ie$ (cyan).

capabilities. In this paper, we focus more precisely on the aggregation and diffusion processes associated with vacancies and interstitials in c-Si described with the Stillinger-Weber potential [87]. We characterize the nature and kinetics of several self-defect complexes, some already known, most of them newly described.

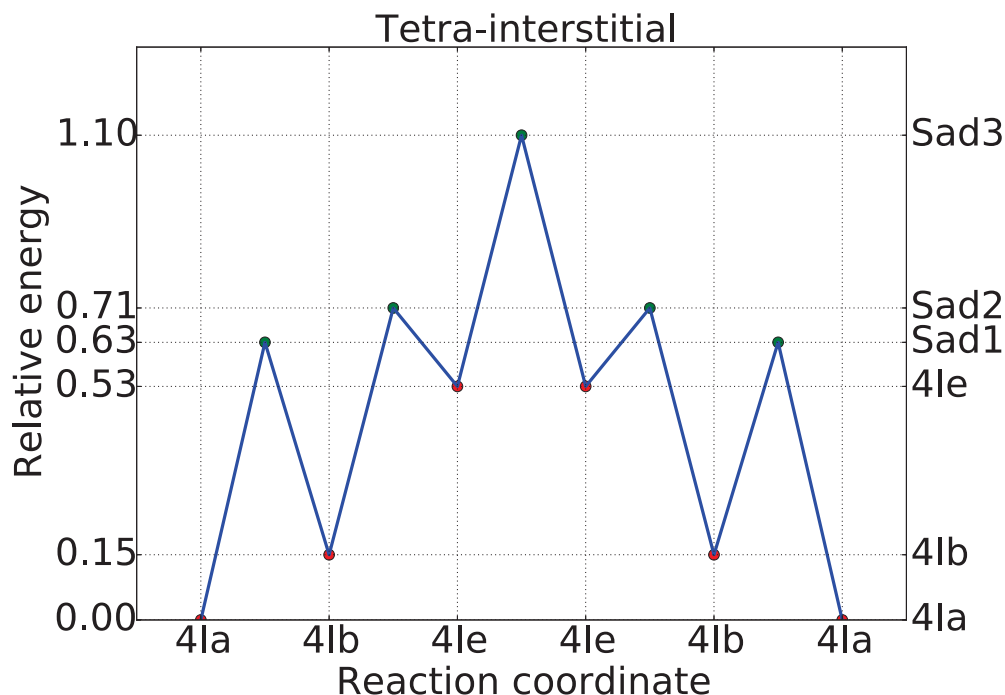


Figure 5.19. Shortest diffusion mechanisms for the tetra-interstitial system. (the 0 eV is $4Ia$ configurations for the tetra-vacancy.)

With kinetic ART, we recover the basic diffusion barriers already identified in previous numerical work. [76, 106, 107, 105, 108, 109, 110, 75] such as the mono-vacancy and mono-interstitial migration barriers. The number of possible barriers, however, is found to be much larger than what had previously be found, with those relevant at 500 K multiplying the complexity of the system. We find, for example, that degenerate or quasi-degenerate saddle points are not so rare, contrary to what is normally thought. These states play an important role in the di-vacancy and the mono-interstitial diffusion. We also show that, while vacancy clusters become less and less mobile as they grow, the mobility associated with interstitial clusters is not monotonous with size: while the mono and tri-interstitial are pinned by very high energy barriers, the di-interstitial can reconstruct as a raft with a diffusion barrier lower than that of the mono-vacancy and the tetra-interstitial can move around by moving a single atom around a tri-interstitial cluster, accelerating considerably its diffusion. This forces us to revise our general understanding of self-diffusion and, very likely, diffusion in general as we find that local defects can undergo considerable geometric reconstruction that modifies their diffusion properties.

If the general application of the specific results presented here is limited by the use of an empirical potential, the general findings raise the possibility of complex diffusion mechanisms even in systems as simple as the one presented here. Recovering dominant diffusion, but also trapping mechanisms requires clearly well beyond the identification of a few configurations by symmetry analysis or through molecular dynamics that cannot offer a detailed characterization for temperatures well-below melting, particularly because some of the transformation require visiting metastable states that cannot survive these high temperature and can only play a dynamical and structural role at lower temperature.

The development of accelerated methods such as kinetic ART opens up a whole new area of study into mechanisms that we did not know existed until now. The systematic use of such methods will help improve considerably our understanding of diffusion at the atomistic level in materials.

5.8. ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the Canada Research Chairs program and by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the *Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies* (FQRNT). We are grateful to *Calcul Québec* (CQ) for generous allocations of computer resources. Kinetic ART is still under development but a version is available for distribution. To receive the code or for more information, please contact the authors.

Chapitre 6

ENERGY LANDSCAPE AND DIFFUSION KINETICS OF LITHIATED SILICON : A KINETIC ACTIVATION-RELAXATION TECHNIQUE STUDY

6.1. OBJECTIFS

Cet article, qui a été publié dans la revue *Physical Revue B* (M. Trochet and N. Mousseau. Energy landscape and diffusion kinetics of lithiated silicon : A kinetic activation-relaxation technique study. *Phys. Rev. B*, 96(13) :134118, 2017 [111]), a pour objectif d'étudier la cinétique d'agrégation d'impuretés de lithium dans le silicium cristallin. À l'aide de ARTc, nous montrerons en détails les différentes configurations d'états liés occupés par les impuretés de lithium, ainsi que la richesse des processus activés associés à ces configurations agrégées. Nous montrerons aussi que les temps de vie sont du même ordre de grandeur que les temps de diffusion caractéristiques associés aux amas de lithium.

6.2. CONTRIBUTIONS DES AUTEURS

- Mickaël Trochet (MT) et Normand Mousseau (NM) ont travaillé sur la méthode numérique de Monte-Carlo cinétique ART-cinétique (k-ART).
- MT a réalisé la conception des outils d'analyse.
- MT a réalisé l'entièreté des simulations, de l'extraction et de l'analyse des données.
- MT a rédigé la première version de l'article.

— MT et NM ont participé à la rédaction de l'article.

6.3. ABSTRACT

With large specific and volumetric capacity, lithiated silicon is excellent anode for lithium-ion batteries. Its application is challenged today, however, by the formation of an amorphous $a\text{-Li}_x\text{Si}$ phase associated with a large volume change that occurs at relatively low Li concentration and remains only very partly understood at the microscopic level. In this paper, we characterize the full energy landscape associated with the onset of Li insertion in crystalline Si as a first step for understanding the lithiation process. We identify the diffusion mechanisms and migration energies for one to ten Li atoms in a Si crystal as well as the average lifetime of small lithium aggregates, using the kinetic activation-relaxation technique (kART), an off-lattice kinetic Monte-Carlo method with on-the-fly catalog building capabilities based coupled to a newly developed force field (ReaxFF) use as potential based on ab initio result. We show that the short lifetimes of the bound states (from meV to ten meV) mean that Li atoms move in the interstitial sublattice with little interactions, explaining how high Li concentration in Si can be reached.

6.4. INTRODUCTION

Lithium-ion batteries represent the dominant technology for rechargeable energy storage in portable and mobile equipment. As such, they have been the subject of considerable research and development over the last two decades, with significant efforts expanded for identifying new anode materials that could produce longer-lasting, denser and cheaper batteries. Among the most fascinating materials, silicon-based materials have emerged as potentials candidates for anodes as they display a very high theoretical energy capacity – $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ displays a 4200 mAh/g capacity, ten times higher than graphite (372 mAh/g), [112, 113, 114] and slightly higher than metallic Li 3860 mAh/g. [84]

This exceptional capacity is, however, counterbalanced by a low intrinsic electrical conductivity and, more challenging, very poor cycling performance associated with a large

volume expansion associated with the creation of an amorphous structure at room temperature [115, 116] causing important structural damages to the Si anode and drastically reducing its real-life capacity [117, 118]. While this behavior was first observed 15 years ago [115, 119, 120], the mechanisms leading to this expansion as well as the associated atomic conformations are still largely unknown. Surprisingly, the structure evolution of the lithiation of c-Si anode is observed to start at the surface as soon as Li inserts into the Si anode [121, 122, 123, 116], with the formation of an amorphous $a\text{-Li}_x\text{Si}$ phase, where $x \approx 3.5$.

The cycling limitation can be lifted, however, through the use of Si nanostructures [124, 125, 126, 127, 128] and thin films [129, 130, 131, 132] for lithium battery anodes. While early amorphous silicon films show poor cycling ability (from 1000 mAh/g to 200 mAh/g at $C/2$ rate) [129], Ohara [130] successfully improved this property by controlling Si films thickness and doping, maintaining a 3200 mAh/g capacity, with less than 1% loss over 1000 cycles, at $12C$ rates for a 500 Å thick film of n-type conductive Si. Amorphous silicon nanowires have also been found to procure significant advantages, ensuring, for example, that the large volume expansion is evenly distributed, preventing fractures that can occur in c-Si while maintaining a high charge storage capacity from 2400 mAh/g with 10% loss over 30 cycles at $C/5$ rate [128]. Understanding the effect of microstructures is essential to improve the cycle life of this kind of Si anode.

To understand how amorphisation takes place in these systems, it is essential to detail Li-Li and Li-Si interactions. In this work we focus on the very onset of Li insertion in Si in order to characterize the associated energy landscape and clustering mechanisms. We focus, more specifically, on the diffusion and clustering of 1 to 10 Li atoms in crystalline Si. For this, we use the kinetic Activation-Relaxation technique (k-ART), an off-lattice kinetic Monte-Carlo algorithm with on-the-fly cataloging capacities that fully incorporates short and long-range elastic effects and that has been applied with success to follow atomistic evolution of complex materials over time scale of 1 second and more [59, 58, 57, 56]. K-ART is coupled with a recently proposed ReaxFF parameter set for Si-Li [89] to allow the study of sufficiently large boxes.

After presenting the methodology used here, we characterize the energy landscape and diffusion mechanisms for 1,2, 3 and 10 Li interstitials in a 4096-Si box. We then identify the cluster structures that lead to pinning and discuss the onset of lithiation. We find, in particular, that average lifetime of bound compound for two to four Li clusters at 300 K are on the order of millisecond, similar to their diffusion time. Li atoms therefore interact only very weakly as they move through Si, facilitating its insertion at high concentration.

6.5. METHODS

6.5.1. kinetic ART

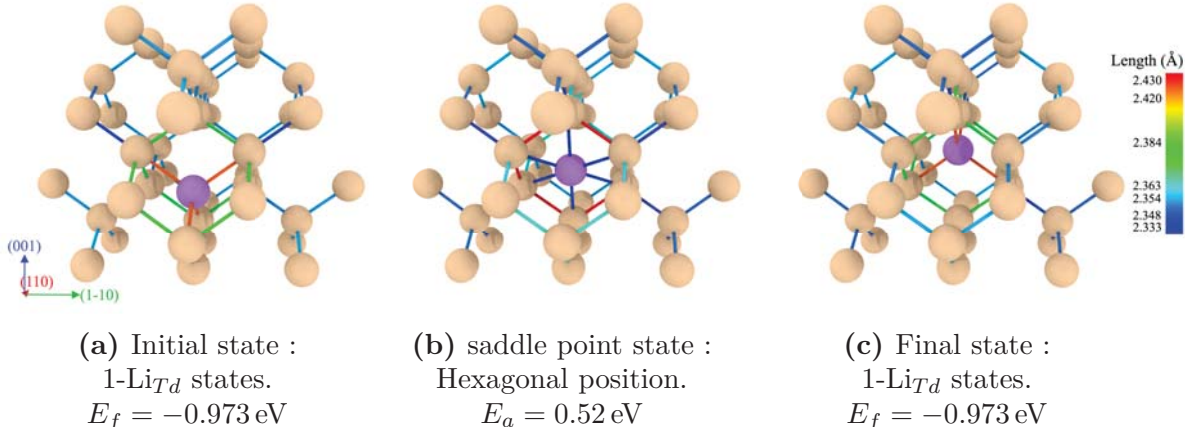


Figure 6.1. Diffusion mechanism for 1- Li_{Td} in c-Si

All simulations presented here are performed using the kinetic Activation Relaxation Technique [18, 32]. This algorithm introduces three significant improvements over standard kinetic Monte Carlo (KMC) [11, 73] in order to treat correctly the kinetics of complex materials.

To allow off-lattice motion, one of the main limitations of standard KMC, k-ART introduces a topological classification using NAUTY [40] for both local environment and events. This approach makes it possible to handle with the same ease both crystalline and disordered states, as well as interfaces, surfaces and alloys. K-ART also uses the efficient ART nouveau algorithm [44, 45] to identify on-the-fly events associated with new environments, reducing the amount of computation to be performed at the onset of the simulation. This approach

ensures that events associated with new atomic states are fully considered, without overloading the catalog with conformations that will never be visited. Finally, short and long-range elastic deformations are computed exactly by reconstructing and reconverging all relevant transition state energies at every step.

While the k-ART algorithm is described in more details in previous publications [18, 32, 33, 34, 35, 36], we present here a brief description of its implementation.

After a k-ART step, the local topology of each atom is reassessed using the topological analysis package NAUTY [40]. For this, all atoms within a certain radius surrounding an atom (here: 6 Å) are selected as vertices of a graph. Edges are drawn between atoms separated by less than a first neighbor cutoff (here: 2.8 Å). The automorphic group of the resulting graph is then computed, providing a unique identifier and sufficient information to recover permutations and symmetry operations between two automorphic configurations.

All atomistic environments belonging to the same automorphic group are considered to share a common list of events. This hypothesis can be verified at the event-reconstruction stage. When it fails, new cut-offs are introduced, to ensure a unique correspondence between topology and geometry. After each k-ART move, event searches are launched for all newly identified topologies. A few extra event searches are also performed for common configurations using ART nouveau, an efficient open-ended transition state finding algorithm [44, 45, 46].

Topology keys are computed for all local configurations generated during the event search and are associated with local minima and first-order transition states. Identified topologies are the set of all local minima generated during a simulation while visited topologies refer to the set of different topologies on the kinetic path corresponding to the system's evolution.

Twenty five independent and random ART nouveau searches are launched for each new topology. An event is defined as an ensemble of three configurations : initial local minimum , saddle point and final local minimum.

In the Li-Si system, k-ART typically finds an average of 3 to 4 different events with an activation energy below 5 eV per topology. Once the event catalog is updated, events are

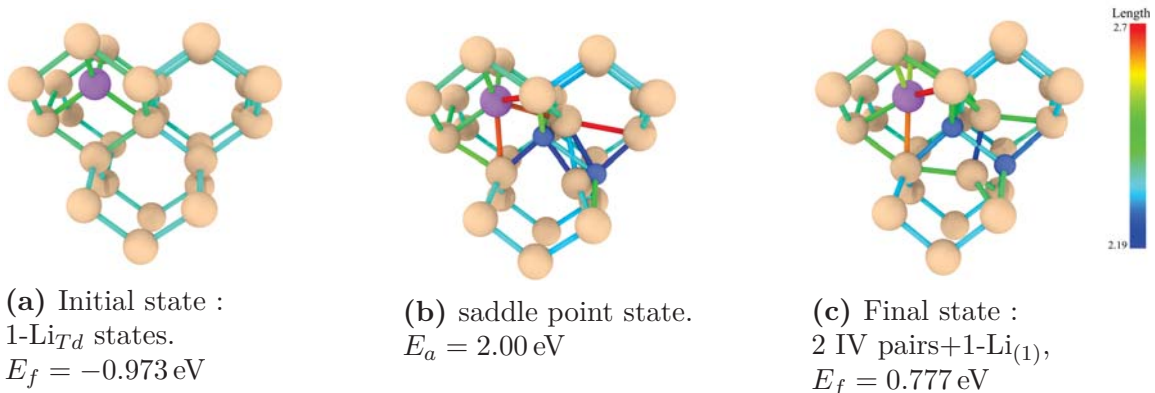


Figure 6.2. 2 IV pairs formation with 1-Li₍₁₎. Beige: Si atoms; purple: Li; blue: empty Si sites.

ordered as a function of their rate, computed using transition state theory, with a constant prefactor of 10^{13} Hz. Events within 99.99% of the total ascending cumulative rate are fully reconstructed and their transition state is relaxed to a precision of $0.02 \text{ eV } \text{Å}^{-1}$, to take into account all elastic and geometric particularities, leading to a energy precision for each specific saddle point energies of 0.01 eV or better. Following standard KMC[11], a time-step is computed according to:

$$\Delta t = -\ln(\mu) / \sum_i r_i \quad (6.1)$$

where μ is a random number uniformly distributed between 0 and 1 and r_i is the transition rate of event i ; an event is then selected with a probability proportional to its relative weight.

Flickering states, i.e., states of similar energy separated by a relatively low activation energy that do not lead to diffusion, are handled using the basin-accelerated Mean-Rate Method (bacMRM) [32] based on the the Mean Rate Method (MRM) of Puchala *et al* [50]. As connected flickering states are discovered, they are added into a basin. The basin's internal kinetics is solved directly and exit rates are corrected for the internal motion. This minimizes the computational efforts of handling the non-diffusive motion while ensuring a correct kinetics. Finally, the average time of exit basin $\sum_k \langle \tau_k \rangle$, is used as KMC step in the current implementation of kART.

6.5.2. Forcefields

Forcefields are obtained from the Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)[51] through the coupling of its library to k-ART, providing access to a very large catalogue of well-tested and efficiently programmed forcefields. To accelerate the computation, a double parallelization allows both event generation and force calculations on multiple processors.[36] In the present study, we use the Reactive force field (ReaxFF)[90] with the LiSi parameters developed by Fan *et al*[89].

6.5.3. Simulated systems

6.5.3.1. *Input parameters chosen*

We characterize the diffusion pathways of lithium interstitials in a crystalline box of 4096 Si atoms with periodic boundary conditions. For each system, containing between one to four and 10 Li interstitials, we perform runs at 300 K. For the system with only one Li, we consider three different initial states: interstitial, substitutional and anti-site. We test that this box is large enough to ensure convergence by comparing the local minimum and activation energies for the mono-Li and the di-Li systems with a 8000-atom box (at constant density), finding a maximum of 0.001 eV energy difference for an overall error on relative energies of at most 0.002 eV.

The length of a each run is set as a function of the system’s kinetics and complexity. Li-interstitials are created by adding Li atoms in octahedral sites. In all cases, the simulation box is a cubic box with a length of 43.44 Å, corresponding to a lattice parameter of 5.43 Å in agreement with the literature for the Si diamond structure at 300 K). The system’s energy is first minimized at T=0 K before k-ART simulations are launched at 300 K.

6.5.3.2. *Analysis*

The formation energy, i.e., the energy cost to remove N_{Li} Li atoms from the pure Li bcc cristal and insert them in the Si bulk of N_{Si} Si atoms, is defined as

$$E_f^{conf} = E^{conf} - (N_{Si}^{conf} \varepsilon_{Si} + N_{Li}^{conf} \varepsilon_{Li}) \tag{6.2}$$

where E^{conf} is the system's total energy, and N_{Si}^{conf} and N_{Li}^{conf} the number of Si and Li atoms, respectively. ε_i is the per atom cohesive energy calculated for the perfect crystal systems for species i . Here we use ReaxFF's cohesive energy: $\varepsilon_{Li} = -1.63$ eV as obtained from a 1024 Li bcc crystal, in excellent agreement with the literature (-1.63 eV[80]) while $\varepsilon_{Si} = -4.756$ eV is measured from a 4096 Si diamond crystal, in good agreement with the literature (-4.63 eV[80]).

For each result, we give the formation energy of the lowest energy state found in the current system then we compare other metastables states according to this lowest energy state which is set to 0.

The binding energy for various clusters is defined as :

$$E_b^{x-mer} = E_f^{x-mer} - N_{y-mer} E_f^{y-mer} \quad (6.3)$$

where the number of defects in the y-mer is smaller than in the x-mer. For example, the binding energy of the Li dimer is $E_b^{dimer} = E_f^{dimer} - 2E_f^{monomer}$. The sign of the binding energy determines the thermodynamic stability of different bound compound according to the monomers at infinite distance.

6.6. RESULTS

In this section, we characterize the various configurations associated with a Li impurity in a box of Si and then describe the structure and stability, the dominant state and the diffusion mechanism for systems containing one to four and 10 lithium interstitials.

6.6.1. Comparison with the state of the art

Table 6. I summarizes energies of minima and saddle points for various configurations associated with a single lithium atom impurity in crystalline Si and compares our results to previously reported results for the formation and activation energies of these various states. At -0.97 eV, the Reaxff formation energy for the Li interstitial is 0.4 eV above DFT predictions (-1.42 or -1.36 eV, depending on the source). The migration energy for the ground state transition, associated with the motion of the Li interstitial from one tetrahedral site

Table 6. I. Comparison of formation (E_f) and activation (E_a) energies for different configuration of the mono-Li interstitial obtained by different groups using density functional theory (DFT) and various methods for identifying the activation energies : the nudged elastic band method (NEB) or molecular dynamics (MD). The experimental value for the migration energies of lithium diffusion is between 0.57 eV and 0.79 eV[77]. Energies are in eV.

Energies	Our work k-ART (ReaxFF)	Literature DFT or MD
$E_f^{1\text{-LiTd}}$	-0.973	-1.42[133] (DFT) -1.359[134] (DFT)
$E_f^{1\text{-LiSub}}$	3.22	1.17[133] (DFT) 3.09[135] (DFT) 6.602[134] (DFT)
$E_f^{1\text{-LiAnti-site}}$	4.18	2.392[134] (DFT) 4.05[135] (DFT)
$E_a^{\text{Td-Hex-Td}}$	0.520	0.52[134] (DFT) 0.58[134] (DFT/NEB) 0.58[136] (MD/REAXFF) 0.60[137] (DFT) 0.61[133] (DFT/NEB)
$E_a^{1\text{-LiSub}}$	2.02	
$E_a^{1\text{-Lianti-site}}$	0.35 1.93 2.26 2.63 2.87	

to an other through an hexagonal site and is, however, in good agreement with DFT and experiment, at 0.52 eV.

More energetic defects, such as the Li in substitutional and anti-site configurations, with the Si positioned in a neighboring tetrahedral interstitial site, also show generally good agreement with Morris *et al.* DFT calculations[135], that differ significantly from Wan *et al*[134] and Malyi *et al*[133]. Since in absence of Li, formation energies of self-interstitial configuration is of the order of 3.31 eV [138], the energy cost of creating a anti-site configuration should be higher than a substitutional configuration, supporting Morris *et al.*'s DFT calculations as well as our work.

For Li in substitution, we find only one type of event that involves a concerted motion leading to the formation of two IV pairs composed of the initial substitutional Li and one of the four neighboring Si, 1.79 eV above the initial configuration. While the presence of a Li decreases significantly the activation energy associated with the formation of this defect, with an activation energy of 2.02 eV compared to 4.75 eV [139, 140] for the perfect Si crystal, this defect is unstable, with an inverse activation energy of 0.21 eV, and will generally anneal before the vacancy or the Si interstitial can diffuse.

For the anti-site configuration, we find four different transitions involving primarily the Li atom, with activation energies between 1.93 eV and 2.87 eV (see Table 6. I) leading to unstable configurations, with inverse activation energies between 0.05 eV and 0.32 eV. Three of these transitions correspond to the transition observed in the substitutional case (formation of two IV pairs) where the interstitial Si atom is only weakly affected. The fourth transition, with an activation energy of 2.87 eV, corresponds to the positioning of the substitutional Li in adjacent tetrahedral empty site, creating a IV pair.

A transition centered on the Si interstitial is also found with an activation energy of 0.35 eV. This transition represents the motion of the Si interstitial from one tetrahedral site to another through an hexagonal site, only 0.01 eV above the ground state, moving away from the Li that remains in its initial substitutional site.

6.6.2. Mono-interstitial

A k-ART run for the Li mono-interstitial is launched from an initial configuration consisting of one isolated Li atom placed in a tetrahedral site of the silicon crystal and run for 389 KMC steps, representing 6.37 ms of simulation time.

The ground state of the Li mono-interstitial system places the impurity in a tetrahedral (Td) site, with a formation energy of $E_f^{1-LiTd} = -0.973$ eV. Local lattice deformations are almost inexistent around the lithium atom: the distance between the interstitial Li and its nearest-neighbor Si atoms is $d_{Li-Si1} = 2.420(1)$ Å, only 0.07 Å longer than the equilibrium Si-Si distance, in agreement with the 2.44 Å predicted by DFT [133].

Table 6. II. Formation (E_f) (top line) and activation energies connecting the three dominant states for the mono-Li-interstitial complex. Values in parenthesis represent events found in the catalog but not executed during simulation. Energies are in eV.

To \ From	Td	IV pair+1-Li ₍₁₎	IV pair+1-Li ₍₂₎
E_f	-0.973	0.777	1.187
Td	0.520	(0.23)	(0.11)
IV pair+1-Li ₍₁₎	(2.00)	-	-
IV pair+1-Li ₍₂₎	(2.29)	-	-

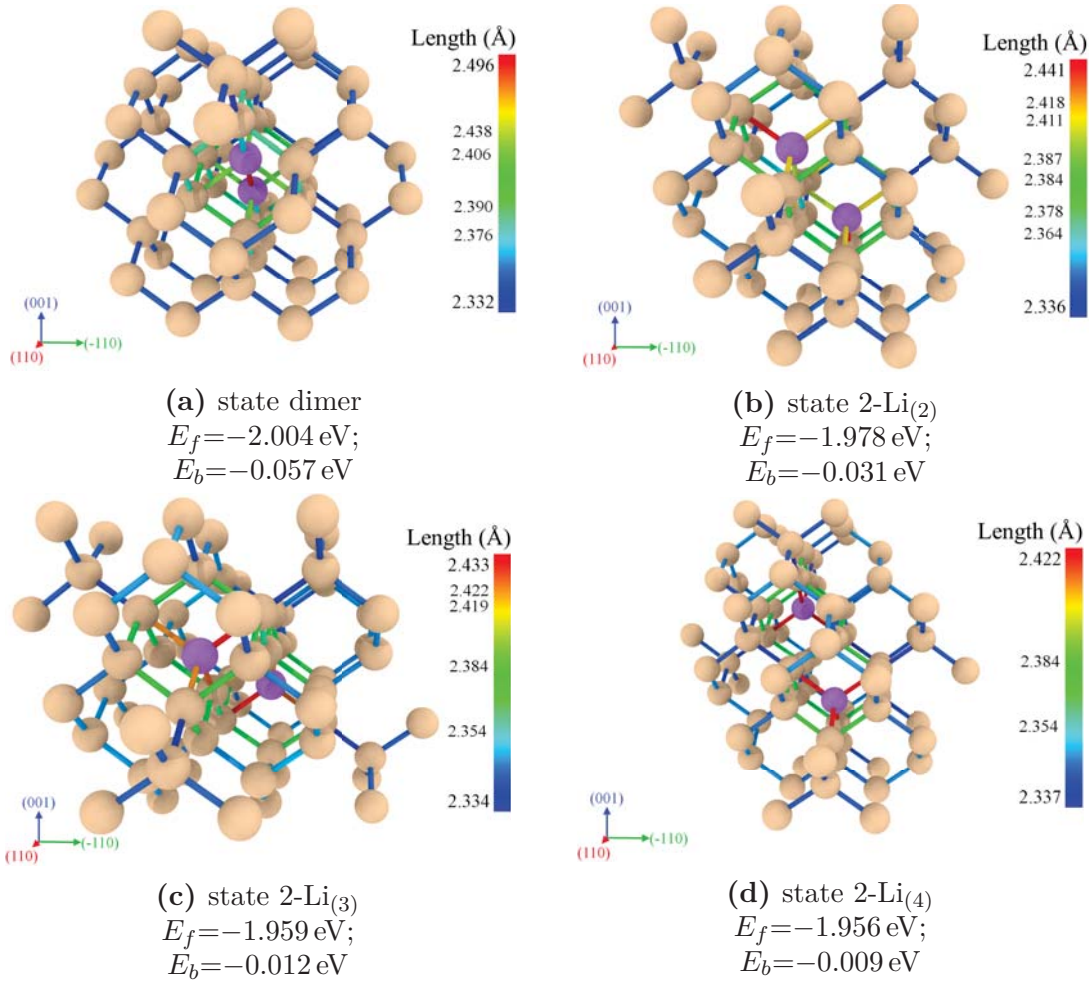


Figure 6.3. Representation of the dominant states for 2-Li in c-Si. Bond lengths are displayed according to the scale on the right of each panel. Beige: Si atoms; purple: Li.

The nearest-neighbor jump through the hexagonal (Hex) site (4 equivalents directions), illustrated in Fig 6.1, requires crossing a 0.52 eV activation energy, in agreement with DFT and experiments as discussed previously. Averaging the square displacement of the

single lithium over the 389 KMC steps, we find a Li diffusivity in Si bulk at 300 K of $D = 2.47 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Since the diffusion mechanism is a one step process, the migration energy is equal to the Td-Hex-Td activation energy leading to a prefactor of $D_0 = 2.67 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, in agreement with experiment[77] from 1.9×10^{-3} to $3.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, which supports our choice of an attempt frequency of 10^{13} Hz .

For a single Li interstitial, k-ART identifies 25 topologies, including topologies centered on the Li and on the Si atoms, and visits 8 of them during the simulation. All visited topologies are associated with the Li in Td state, the only one visited during the simulation. From this state, k-ART finds 25 events that correspond to three different transitions along various directions.

Table 6. II summarizes the properties of the three transitions found by ART nouveau associated with these events. The first transition corresponds to the Li Td-Hex-Td jump, from ground state to ground state. The two others lead to the formation of an two interstitial-vacancy pair of Si with the Li in first or second nearest-neighbor position, denoted respectively as 2 IV-pairs+1-Li₍₁₎ (see Figure 6.2) and 2 IV-pairs+1-Li₍₂₎.

As expected, these IV-pairs at 300 K do not form spontaneously as their average time of formation are $4 \times 10^{20} \text{ s}$ and $3 \times 10^{25} \text{ s}$, respectively, 25 to 30 orders of magnitude longer than the $5 \times 10^{-5} \text{ s}$ for the Li diffusion.

6.6.3. Di-interstitial

6.6.3.1. *Structure and Stability*

A k-ART simulation with two Li interstitials is launched from an initial configuration with the two Li atoms positioned in adjacent tetrahedral sites and run for 1226 KMC steps, representing 8.76 ms of simulated time. Since binding energies and elastic deformations are small for this system, we ensure that the bound compound are sampled by starting from the ground state. With Li atoms moving between tetrahedral interstitial sites, di-lithium configurations are labeled as 2-Li_(i) where i is the distance in lattice-site spacings between the two Li.

After minimization, the ground, or dimer, state, 2-Li₍₁₎, is obtained with a formation energy of $E_f^{dimer} = -2.004$ eV in agreement with Malyi *et al.* [133] result (-2.43 eV) or -1.002 eV per Li atom, leading to a binding energy of $E_b^{dimer} = -0.057$ eV corresponding to only $\simeq 2.2k_B T$ at 300 K. In this state, the two Li are on adjacent tetrahedral sites separated by $d_{\text{Li-Li}} = 2.50$ Å, only slightly deforming the crystalline lattice characterized by a Si-Si distance of 2.35 Å.

While the binding energy calculation here is near that obtained from *ab initio* calculations,[134, 137, 133], which varies from 0.1 to 0.488 eV, the sign of the interaction is different: while we find a weak attraction, DFT calculations predict that two Li atoms slightly repel. This DFT result is surprising since the amorphisation of the lattice occurs with a very low concentration of Li, suggesting that Li atoms must attract to increase the local effective concentration [121, 122, 123, 116], in agreement with ReaxFF’s description. Since published DFT predictions for Li-Li interactions were calculated on very small cells, 64 to 216 atoms, elastic and electrostatic size effects would be sufficient to change these energies by a few tenths of eV, sufficient to change the sign of the binding energy.

Table 6. III. Detailed of the energy landscape for the two Li-atom system. Top three lines: distance between the two Li atoms, formation and binding energies (E_f , E_b). Bottom part: activation energies for pathways between the 6 dominant states for the Li di-Li complex. Multiplicity of transition is indicated in parenthesis where A and B labels differentiate between the two Li atoms. Energies and distances are in eV and Å, respectively.

To \ From	dimer	2-Li ₍₂₎	2-Li ₍₃₎	2-Li ₍₄₎	2-Li ₍₅₎	2-Li ₍₆₎
Distance	2.50	3.83	4.53	5.44	5.92	6.66
E_f	-2.004	-1.978	-1.959	-1.956	-1.947	-1.944
$E_b^{2\text{-Li}} = E_f - 2E_f^{Td}$	-0.057	-0.031	-0.012	-0.009	0	+0.003
dimer		0.438 (1A,1B)				
2-Li ₍₂₎	0.464 (3A,3B)		0.524 (2A,2B)		0.52 (2A,2B)	
2-Li ₍₃₎		0.543 (2A,2B)		0.53 (2A,2B)		0.518 (1A)
2-Li ₍₄₎			0.54 (1A,1B)			
2-Li ₍₅₎		0.523 (1A,1B)				0.52 (2B)
2-Li ₍₆₎			0.53 (1A,1B)		0.52 (2A,2B)	
2-Li ₍₇₎				0.511 (2A,2B)		0.52 (1A,1B)
2-Li ₍₈₎					0.52 (1A,1B)	
2-Li ₍₉₎						0.52 (2A)
2-Li ₍₁₀₎						
2-Li ₍₁₁₎						0.52 (1B)

6.6.3.2. Details of the energy landscape

K-ART identifies 128 topologies and visits 30 of them during the simulation. These topologies are associated with 7 states, with the two Li positioned at various distances from each other, from 2-Li₍₁₎ to 2-Li₍₅₎ and 1-Li_{Td} with the four first states illustrated in Fig 6.3. Because of the cut-off for the topological construction, all configurations where the two Li are further than 6 Å show the same list of topologies. The bound compound represent the collection of states from 2-Li₍₁₎ to 2-Li₍₄₎.

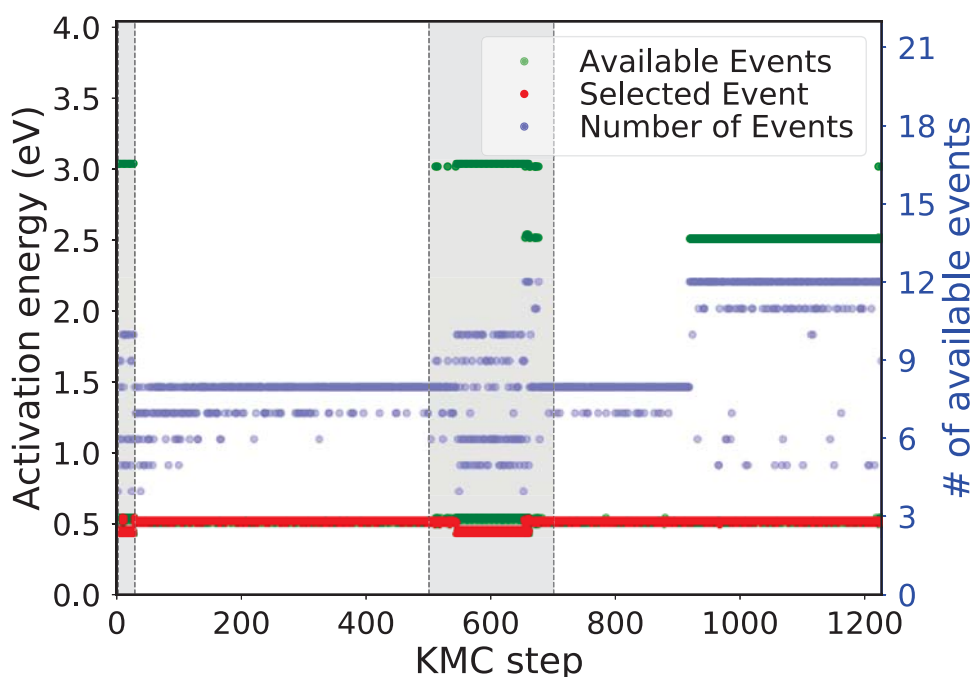


Figure 6.4. Evolution of the energy landscape associated with Li atoms only as a function of KMC steps for the two-Li-atom system. Left axis: activation energy for the available (green symbols) and selected (red symbols) events. Right axis: number of available activation energies per KMC steps (blue symbols). Grayed regions indicate the presence of a di-Li bound state.

At 0.024 ms (KMC step 26), the bound compound dissociates and the two monomers diffuse freely up to 3.9 ms (KMC step 543) where the bound compound is reforms, lasting 0.18 ms (from KMC step 543 to 659). Fig 6.4 shows selected and available activation energies as a function of KMC step as well as the number of event in catalog per step for events involving the Li atom. Figure 6.5 presents the energy landscape for the bound di-Li

compound. Configurations are color-coded from the initial local minimum and the color propagates throughout the activation energy histogram (middle panel) and the final local minimum histogram (bottom panel).

The bound compound, composed of the GS and 2-Li₍₂₎ (see Fig 6.3 and 6. III), can diffuse by oscillating between these two states crossing alternating activation energies of 0.46 eV and 0.44 eV. This move represents 60% of the selected events between KMC steps 500 and 700 as shown in Figure 6.5.

Table 6. III summarizes the energy landscape for the di-Li bound compound, providing information regarding formation, binding and transition energies for states with the Li atoms in 1st to 6th nearest neighbor positions along with the multiplicity of each transition. With six identical pathways leading from the GS to 2-Li₍₂₎, the compound can move in any direction. From 2-Li₍₂₎, however, only two saddle point states, out of six, bring the system back into the GS: each Li can jump to one of four available neighbor sites, but only one leads to the GS; two other transitions for each Li bring the system in 2-Li₍₃₎ with an activation of 0.54 eV and the last one, in 2-Li₍₅₎ with an activation energy of 0.52 eV. Configurations for Li in first to fifth neighbor show the same event list for the two Li. This symmetry breaks only for the atoms in sixth nearest neighbor position where a transition from 2-Li₍₆₎ to 2-Li₍₃₎ can take place for only one Li due to the relative orientation of the two tetrahedrons formed by each Li atom.

6.6.3.3. Average lifetime of the di-Li bound compound

The maximum diffusivity for the Li dimer, calculated using the oscillation between the GS to 2-Li₍₂₎, is $D = 3.69 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, two order of magnitude higher than for the single Li, suggesting that the dimer could play an important role in diffusing Li through Si.

To assess this role, it is necessary to also evaluate the lifetime of this compound. This is straightforward as k-ART provides complete information regarding the energy landscape for the di-Li system.

Defining the bound compound as consisting of the four closest states shown in Fig. 6.3 and the escaping states as 2-Li₍₅₎, 2-Li₍₆₎, 2-Li₍₇₎ states, we use the Mean Rate Method to

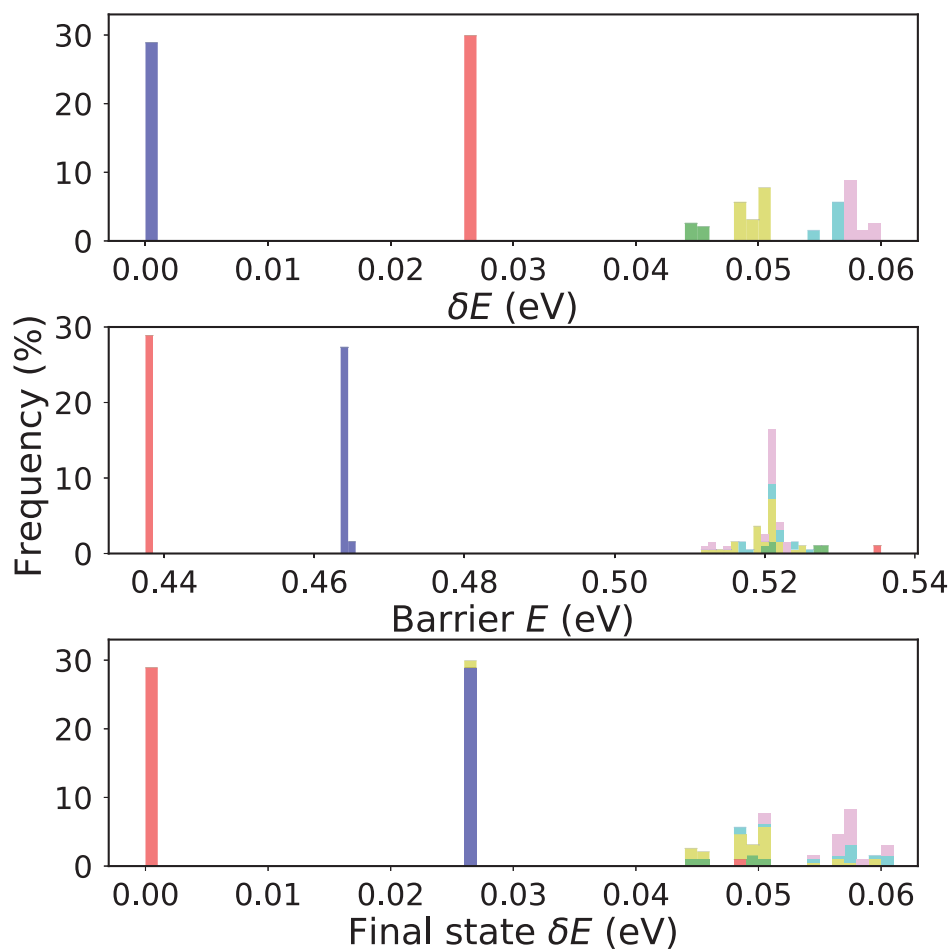


Figure 6.5. Evolution of the di-Li system in a bound state (KMC steps 500 to 700). Top panel: energy histogram for the initial states with δE measured from the ground state set at 0.0 eV. Middle panel: histogram of the corresponding activation energies. Bottom panel: energy histogram of the final states. Initial states are color-coded: 2-Li₍₁₎ in blue, 2-Li₍₂₎ in red, 2-Li₍₃₎ in green, 2-Li₍₄₎ in yellow, and 2-Li₍₅₎ or higher in cyan and purple. Colors are propagated throughout the activation energy and the final state histograms.

find a lifetime of 65.4 μ s. Since the timescale associated with the displacement from GS to GS is about 0.99 μ s, at 300 K, the di-Li bound compound diffuse for an average of 65 steps on average before dissociating.

Table 6. IV. Details of formation, binding and activation energies for the three Li-atom system, including relative (δE), formation (E_f) and trimer binding ($E_b^3 = E_f - 3E_f^{1-\text{LiTd}}$, $E_b^{1+2} = E_f - E_f^{1-\text{LiTd}} - E_f^{2-\text{Li}(1)}$) energies and, in the bottom part, the activation energies for events between the 10 dominant states for the Li trimer complex. Multiplicity of transition are indicated for each atom (A,B and C) in parenthesis. White and green entries correspond to the trimer class, red entries corresponds to the dimer+monomer class and blue entries corresponds to monomers class. Energies are in eV.

To \ From	3-Li _(1,1,2)	3-Li _(1,2,5)	3-Li _(2,2,2) Trigonal	3-Li _(1,2,3)	2-Li ₍₁₎ & 1-Li _{Td}	3-Li _(2,2,2) Ring	2-Li ₍₂₎ & 1-Li _{Td}	2-Li ₍₃₎ & 1-Li _{Td}	2-Li ₍₄₎ & 1-Li _{Td}	3 × 1-Li _{Td}
δE	0	0.001	0.005	0.013	0.036	0.047	0.063	0.082	0.085	0.094
E_f	-3.014	-3.013	-3.009	-3.001	-2.978	-2.967	-2.951	-2.932	-2.929	-2.920
$E_b^3 = E_f - 3E_f^{1-\text{LiTd}}$	-0.094	-0.093	-0.089	-0.081	-0.058	-0.047	-0.031	-0.012	-0.009	0.000
$E_b^{1+2} = E_f - E_f^{1-\text{LiTd}} - E_f^{2-\text{Li}(1)}$	-0.037	-0.036	-0.031	-0.024	0.000	0.010	0.026	0.045	0.048	0.057
number of transitions in 1NN jumps	(3A,2B,3C)	(3A,3B,4C)	(4A,4B,4C)	(3A,3B,4C)	(3A,3B,4C)	(4A,4B,4C)	(4A,4B,4C)	(4A,4B,4C)	(4A,4B,4C)	(4A,4B,4C)
3-Li _(1,1,2)		0.454 (1C)	0.380 (1A,1B,1C)	0.463 (1C)						
3-Li _(1,2,5)	0.455 (1A,1C)	0.393 (1B)								
3-Li _(2,2,2) Trigonal	0.385 (2B)									
3-Li _(1,2,3)	0.476 (2A,2C)			0.405 (1B) 0.560 (1C) 0.540 (1C)						
3-Li _(1,3,4)										
3-Li _(1,3,6)		0.547 (2C)								
3-Li _(1,5,6)				0.513 (1C)						
3-Li _(2,2,4)				0.495 (1A)						
3-Li _(2,2,6)		0.463 (2A)		0.443 (1A)						
3-Li _(1,5,8)		0.531 (1C)								
3-Li _(2,2,8)		0.465 (1A)								
2-Li ₍₁₎ & 1-Li _{Td}					x		0.438			
3-Li _(2,3,5)		0.484 (2B)	0.553 (2A,2B,2C)	0.459 (1B)						
3-Li _(2,3,3)			0.572 (1A,1B,1C)	0.483 (1B)						
3-Li _(2,2,2) Ring				0.443 (1A)		x				
2-Li ₍₂₎ & 1-Li _{Td}					0.464		x	0.524		0.52
2-Li ₍₃₎ & 1-Li _{Td}							0.543	x	0.53	0.518
2-Li ₍₄₎ & 1-Li _{Td}								0.54	x	0.502
3 × 1-Li _{Td}								0.53	0.511	0.52

6.6.4. Tri-interstitial

6.6.4.1. Structure and Stability

A k-ART simulation is launched from an initial structure with three Li atoms placed in adjacent interstitial tetrahedral sites in the Si crystal and run for 682 KMC steps, representing 2.43 ms of simulation time.

The various visited states are labeled 3-Li_(i,j,k), where {i,j,k} refers to the relative position of each pair in terms of lattice distance. Since the three Li atoms are identical, the {i,j,k} triplet is sorted in ascending order.

After minimization on the first KMC step, the ground state, 3-Li_(1,1,2) (or trimer), is reached with a formation energy of $E_f^{\text{trimer}} = -3.014$ eV. Comparing the binding energies of the tri-Li system with both previous systems, we find : $E_b^{\text{trimer}} - 3E_b^{1-\text{LiTd}} = -0.094$ eV ($\simeq 3.6k_B T$) and $E_b^{\text{trimer}} - E_b^{\text{dimer}} - E_b^{\text{monomer}} = -0.037$ eV ($\simeq 1.4k_B T$).

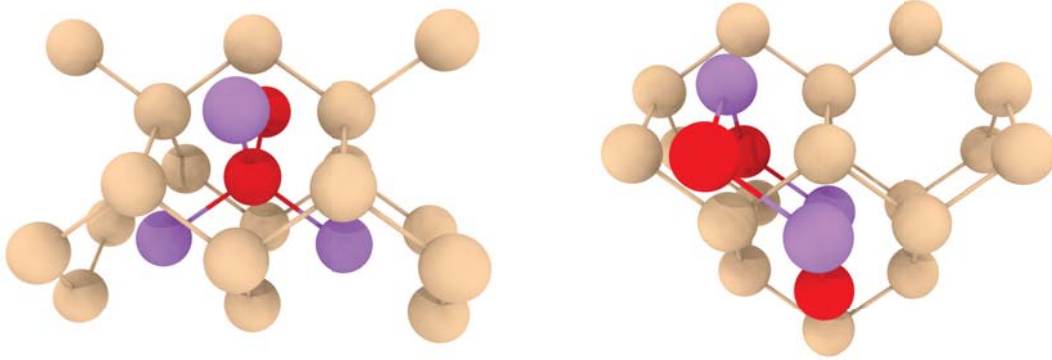


Figure 6.6. Representation of the $3\text{-Li}_{(2,2,2)}$ (left) ring and (right) trigonal states. Li occupied and empty sites are displayed in purple and red, respectively. Si atoms are represented in beige.

These allow us to group all observed states into three classes of various stability. First, the compact states, with a binding energy generally below -0.06 eV. This class counts at least 14 states with five dominant ones: $3\text{-Li}_{(1,1,2)}$, $3\text{-Li}_{(1,2,5)}$, $3\text{-Li}_{(1,2,3)}$ and two $3\text{-Li}_{(2,2,2)}$ states: a trigonal conformation with an empty tetrahedral site in the center of the complex and a ring conformation where the center of the complex is occupied by two Si atoms (see Fig 6.6), which creates a local constraint largely responsible for the 40 meV energy difference between the trigonal and ring states as reported in Table 6. IV. The second class corresponds to the di-Li bound compound with an isolated mono Li which is characterized by the binding energy interval between -0.06 eV and 0.0 eV. The third class corresponds to the three unbound Li.

Table 6. IV displays the binding energies for ten states which are the most frequently observed. K-ART identifies 689 different topologies and visits 47 of them during the simulation. For the first 0.12 ms (200 KMC steps), the system evolves between the tri-Li and di-Li bound compound. At 0.05 ms (KMC step 152), one Li breaks apart and diffuses separately from the di-Li complex (See Fig. 6.8 and 6.9). At 0.12 ms (KMC step 200) the di-Li complex also breaks apart. In the absence of strong elastic deformation, Li atoms are not attracted to each other and never come closer than 8.03 \AA (corresponding to the ninth NN position) for the rest of the simulation (2.43 ms).

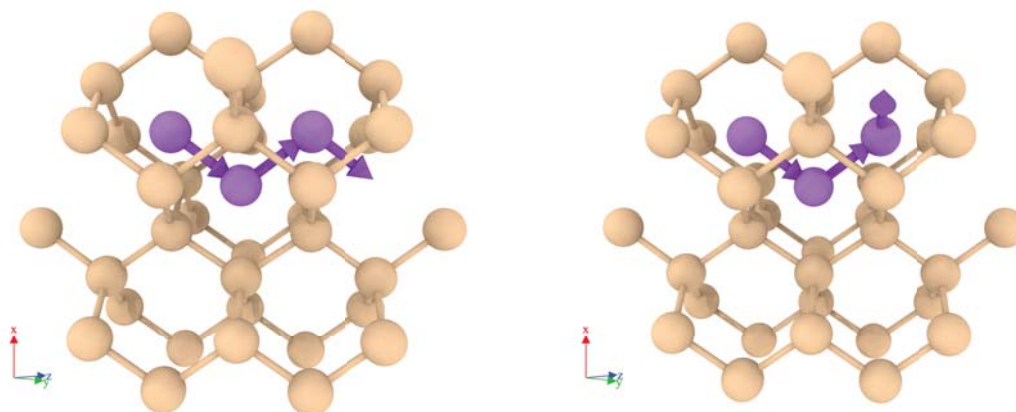


Figure 6.7. Representation of the (left) rotational and (right) translational mechanisms for the 3-Li system. Li and Si atoms are displayed in purple and beige. The purple arrow points to the displacement of Li atoms throughout the entire mechanism.

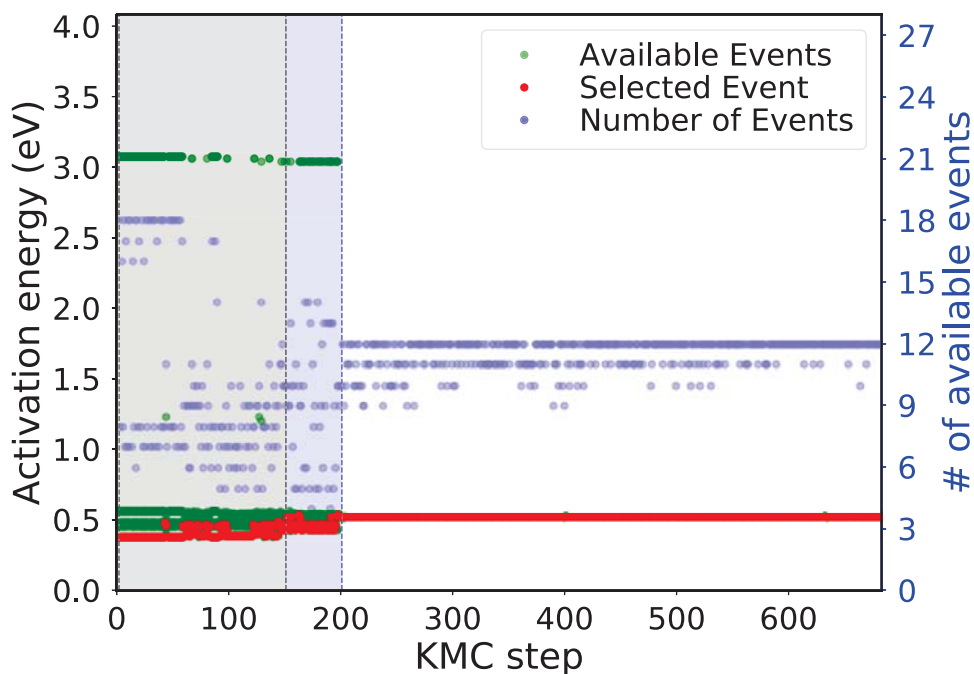


Figure 6.8. Evolution of the energy landscape associated with Li atoms only as a function of KMC steps for the three-Li-atom system. Left axis: activation energy for the available (green symbols) and selected (red symbols) events. Right axis: number of available activation energies per KMC steps (blue symbols). The gray and blue region indicated the presence of tri-Li and di-Li bound compounds, respectively.

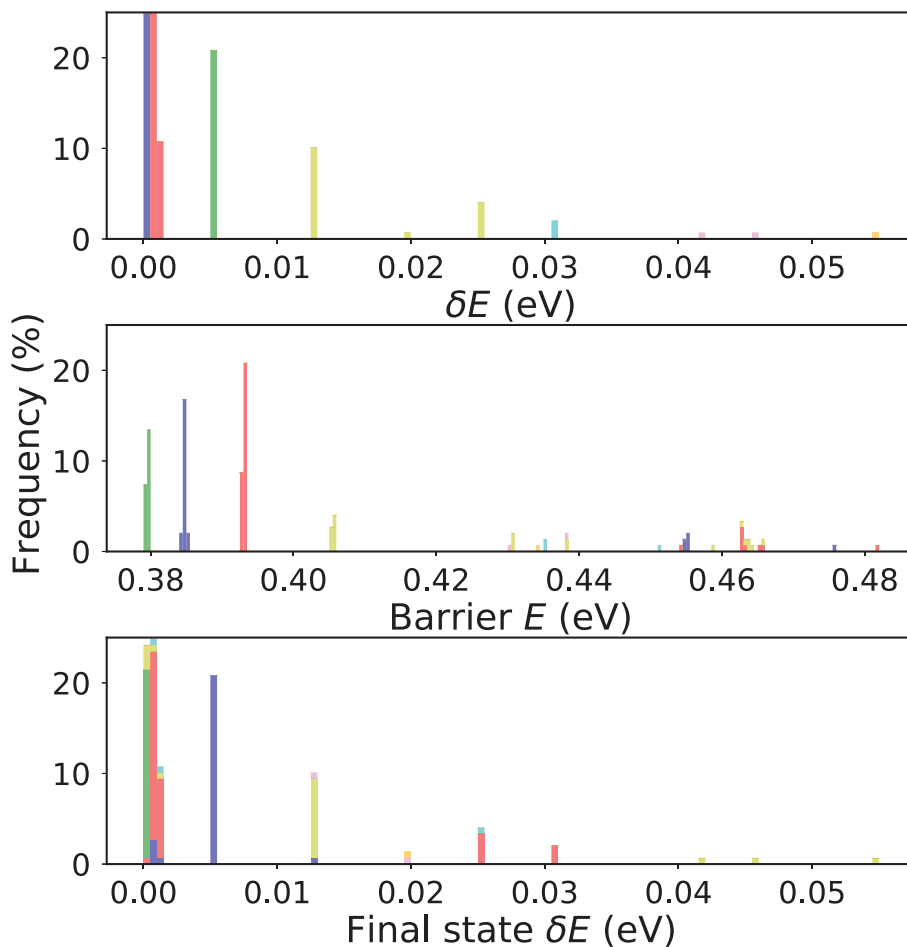


Figure 6.9. Evolution of the di-Li system in a bound state (First 150 KMC steps). Top panel: energy histogram of for the initial states with δE measured from the ground state set at 0.0 eV. Middle panel: histogram of the corresponding activation energies. Bottom panel: energy histogram of the final states. Initials states are color-coded. Blue: trimer $3\text{-Li}_{(1,1,2)}$; Red: $3\text{-Li}_{(1,2,5)}$; Green: $3\text{-Li}_{(2,2,2)}$ Ring; 1st yellow bin at 0.013 eV: $3\text{-Li}_{(1,2,3)}$; Cyan: dimer+monomer; Purple at 0.047 eV: $3\text{-Li}_{(2,2,2)}$ Trigonal; Orange: di-Li bound compound. Colors are propagated throughout the activation energy and the final state histograms.

6.6.4.2. Diffusion and lifetime

There are two main diffusion processes for the ground state $3\text{-Li}_{(1,1,2)}$. The first process is a three-step mechanism corresponding to a translation along the $\langle 110 \rangle$ direction (Figure 6.7) : from $3\text{-Li}_{(1,1,2)}$, a Li atom jumps to $3\text{-Li}_{(1,2,5)}$ state by crossing an activation energy of $E_a = 0.455\text{eV}$, a second Li atoms moves, corresponding to an overall translation of the $3\text{-Li}_{(1,2,5)}$ cluster with an activation energy of $E_a = 0.393\text{eV}$; the final step brings the cluster

into to the ground state with an activation energy of $E_a = 0.454eV$, leading to a global displacement along the $\langle 331 \rangle$ direction of $c = 1.97 \text{ \AA}$ and a diffusion time of $\Delta t = 3.766 \mu\text{s}$. With $D \approx \frac{c^2}{\Delta t}$, the diffusivity for the translational process is $D = 9.74 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

The second process is a three-step move associated with a rotation (Figure 6.7) : a Li first moves from the ground state to $3\text{-Li}_{(1,2,3)}$ by crossing an activation energy of $E_a = 0.476eV$, the second step involves a symmetrical mechanism from $3\text{-Li}_{(1,2,3)}$ to $3\text{-Li}_{(1,2,3)}$ with an activation energy of $E_a = 0.405eV$ and the last steps brings the system back into GS configuration with an activation energy of $E_a = 0.463eV$. The total diffusion corresponds to a 54.5° rotation of the trimer from one $\langle 110 \rangle$ plane to another, leading to a global displacement along the $\langle 331 \rangle$ direction of $c = 1.50 \text{ \AA}$ and a diffusion time of $\Delta t = 4.83 \mu\text{s}$. With $D \approx \frac{c^2}{\Delta t}$, the diffusivity for the rotational process is $D = 4.65 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

While a transition from the GS to $3\text{-Li}_{(2,2,2)}$ trigonal conformation is also shown in Table 6. IV, with a 0.385 eV activation energy, this move does not lead to diffusion but to an oscillation with a $0.54 \mu\text{s}$ characteristic time at 300 K .

Taken together, the diffusivity for the 3-Li bound compound is $D = 1.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, two orders of magnitude lower than for the 1-Li and four orders of magnitude lower than the 2-Li . This species contributes therefore very little to the mass transfer. Its lifetime establishes whether it is also a trapping state.

The tri-Li bound compound is defined as the collection of $3\text{-Li}_{(1,1,2)}$, $3\text{-Li}_{(1,2,5)}$, $3\text{-Li}_{(2,2,2)}$ tetragonal and $3\text{-Li}_{(1,2,3)}$ states with associated exiting states presented in Table 6. IV, corresponding to an average lifetime for the tri-Li bound compound of $1.6 \mu\text{s}$, significantly lower than the average fastest diffusion time (translation mechanism) of $3.8 \mu\text{s}$ for this system. The tri-Li bound compound will therefore break before diffusing at 300 K .

6.6.5. 4 Li atoms

A k-ART simulation is launched from the initial structure with the four Li atoms placed as a compact state where one Li atom is surrounded by the three others in first neighbor position. The simulation runs for 510 KMC steps, representing 1.7 ms of simulation time. After the first KMC step, the tetramer ground state is reached from the initial structure with

Table 6. V. Details of formation, binding and activation energies for the four Li-atom system, including formation and binding energies (E_f , E_b) and, in the bottom part, the activation energies for pathways between the 6 dominant states for the Li tetra-Li complex. Multiplicity of transition are values in parenthesis. Energies are in eV.

To \ From	4Lia	4Li compact	4Lib	4Lic1	4Lic2	4Lic3
E_f	-4.082	-4.002	-4.012	-4.012	-4.012	-4.012
E_b	-0.190	-0.110	-0.120	-0.120	-0.120	-0.120
4Lia		0.28 (1)	0.52 (1)			
4Li compact	0.36 (4)			0.47 (1)	0.47 (1)	0.47 (1)
4Lib	0.59 (12)			(1)	(1)	(1)
4Lic1		0.46 (3)	(1)			
4Lic2		0.46 (3)	(1)			
4Lic3		0.46 (3)	(1)			

an activation energy of 0.28 eV by a first nearest-neighbor jump, decreasing the energy by 0.08 eV. The tetramer ground state is described as four 2NN Li atoms forming a tetrahedron with an empty available interstitial site in its center. Its formation and binding energies are $E_f^{\text{tetramer}} = -4.082$ eV and $E_b^{\text{tetramer}} = -0.190$ eV, respectively (See Table 6. V).

K-ART finds two transitions from the ground state and four from the compact state. The first transition from the ground state leads back to the compact state with a 0.36 eV activation energy. The second transition from the ground state is associated with 1NN jump on different available empty sites with activation energies of 0.59 eV and a multiplicity of 12 events (i.e. three for each Li atom). This transition breaks the tetramer by pulling a Li atom away from the cluster, to a state at 0.07 eV above, 0.01 eV lower than the compact state.

The first transition from the compact state that leads to the ground state as already been mentioned. The three other transitions break the compact state with degenerate activation energy of 0.46 eV and reduce the energy by 0.01 eV. This activation energy determines the 4-Li bound compound, defined by the ground state and the compact state, with an average calculated lifetime of 1.6 μ s.

With a lowest activation energy to break the 4-Li bound compound at 0.46 eV, this compound, as for smaller Li clusters, is short lived. Its low binding energy with respect to dimers of $E_f^{\text{tetramer}} - 2 * E_f^{\text{dimer}} = -0.07$ eV is not sufficient to overcome the configurational

entropic cost of assembling the four Li. Indeed, in the 4-Li simulation, the bound state breaks at KMC step 111, after 1.4 μs , and is never revisited.

6.6.6. 10 Li atoms

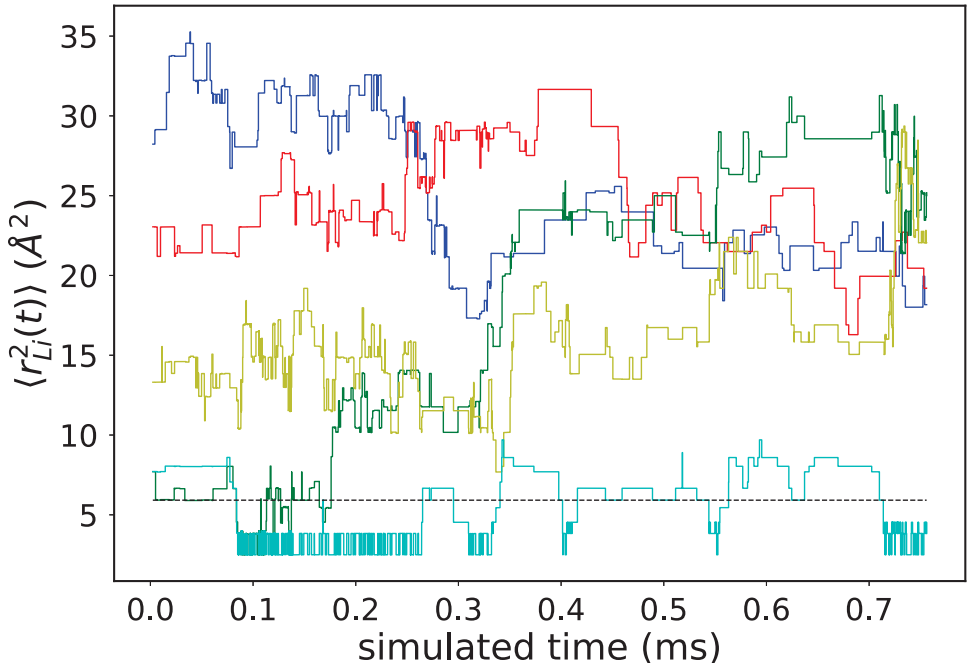


Figure 6.10. Evolution of distance between 5 Li pairs out of 45 for a the 10-Li system as a function of simulated time. The horizontal dashed black corresponds to the 5th NN distance (5.92 \AA).

To assess the interaction between various clusters, the final system we consider consists of 10 Li initially distant from each other in the Si crystalline box. This system is run for 993 KMC steps representing 0.76 ms of simulation time. The lowest energy configuration, reached for the first time at KMC step 253 in 0.14 ms, consists of a trimer, a dimer and five monomers. The distance between the trimer and the dimer is 13.7 \AA , the closest monomer to the trimer is at 12.83 \AA . Its formation energy is $E_f^{10\text{-Li}} = -9.88 \text{ eV}$, corresponding to a binding energy of $E_b^{10\text{-Li}} = -0.15 \text{ eV}$, represents mostly the sum of the trimer and dimer binding energies. The evolution of a subset of 5 Li-pair distances (out of 45) is shown in Fig 6.10; the two pairs in first or second nearest-neighbor around 0.14 ms are associated with the trimer.

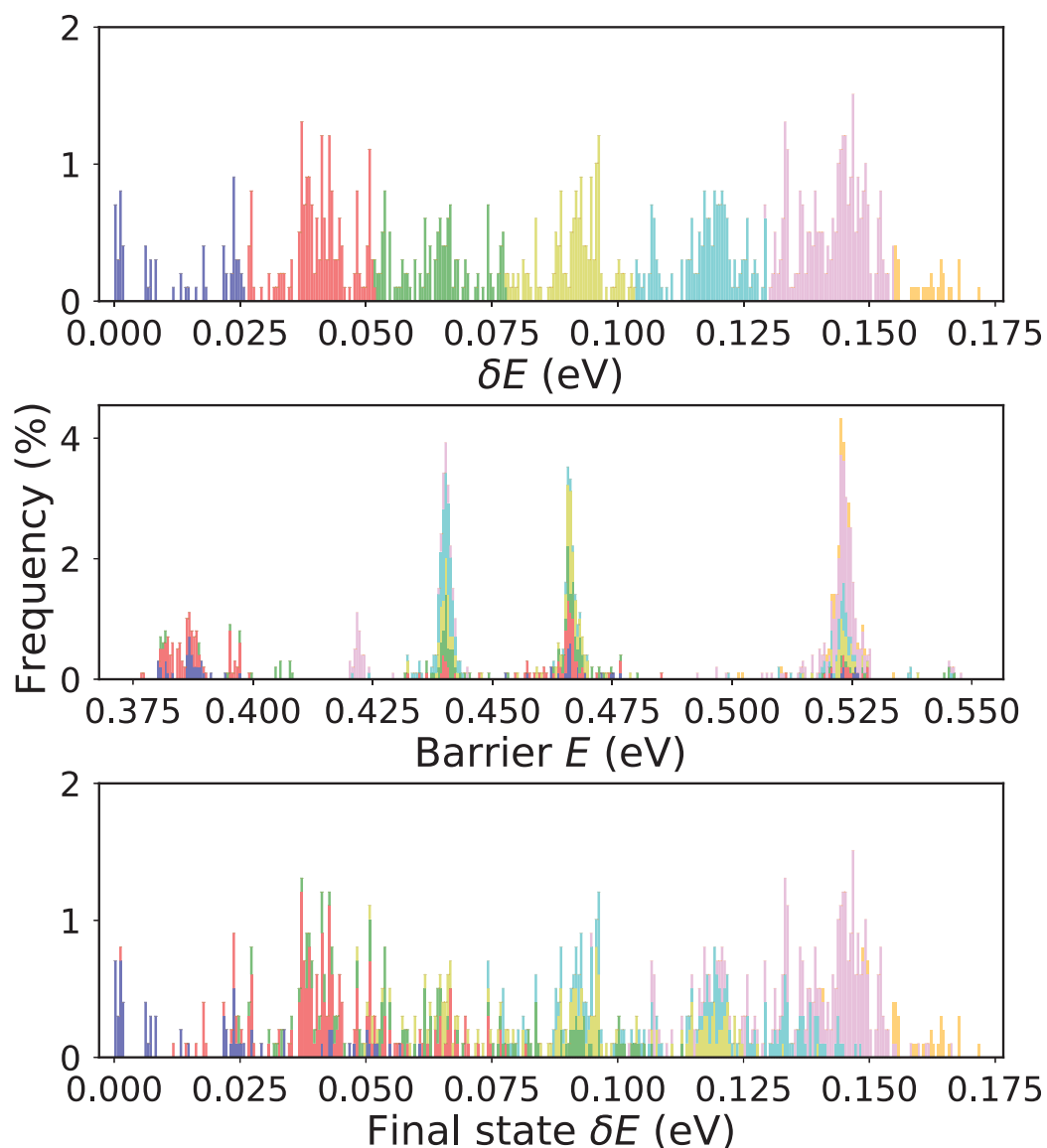


Figure 6.11. Evolution of the 10-Li system during the 993 KMC steps. Top panel: energy histogram for the initial states with δE measured from the ground state set at 0.0 eV. Middle panel: histogram of the corresponding activation energies. Bottom panel: energy histogram of the final states. Initial states are color-coded with colors assigned based on initial energy. Colors are propagated throughout the activation energy and the final state histograms.

K-ART identifies 1506 topologies and visits 284 of them during the simulation. From Fig 6.11, which provides the energy distribution for the various states visited during the simulation we see that the energy spectrum of the accessible states becomes denser than for previous systems, as activation energies are affected by elastic deformations, even if these

are weak. These long-range effects are not sufficient to attract Li into large clusters: over the 0.76 ms simulation, k-ART recovers the entire catalog of events from the three previous systems (i.e. mono-Li, di-Li and tri-Li) but the system does not visit states associated with the 4-Li or larger clusters.

6.7. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The Si matrix can absorb a high concentration of Li, making it a potential candidate for anodes, [112, 113, 114] although the volume expansion associated with structural transition makes it challenging to use in applications [115, 119, 120].

To understand this large capacity, we characterize here the energy landscape at relatively low concentrations of Li impurities in *c*-Si using the kinetic Activation-Relaxation Technique coupled with the Reactive force field (ReaxFF) developed by Fan *et al.* [89], an approach that allows the construction of a detailed picture of the first steps of insertion of Li in this material.

K-ART recovers the basic migration energy of the mono-Li interstitial already identified in previous work in addition to finding a number of other transitions such as the IV-pair formation in first or second neighbor position with respect to the Li atom with activation energy of 2.00 eV and 2.29 eV, respectively. After characterizing the energy landscape of Li in substitutional and anti-site configurations, we turn our attention to small Li clusters.

Li atoms that first move in silicon, therefore, do not see each other and fail to aggregate into trapped states: small clusters display only very weak stability and rapidly break apart as they are formed. As more Li atoms are added to the box, we find that these impurities interact only very lightly between themselves: two, three and four Li clusters, for example, have lifetimes of only 65.3, 1.6 and 1.6 μ s, respectively, at 300 K. Since lifetimes for bound compound of three and four-lithium cluster are considerably smaller than for dimer, large clusters are unlikely to grow event at relatively high Li concentration, ensuring full and uniform packing which explains experimental observations [141, 113, 142]. Although weak, it

could be sufficient, however, to favor clustering and the transition to the high Li-concentrated phase observed experimentally at the anode surface.

Our results provide an essential microscopic and kinetic picture for the onset of Li insertion into Si. They form a solid basis for pursuing the characterization of this system's evolution as Li concentration leads to structural transformation of the underlying structure, contributing valuable information towards the complete understanding of this fascinating complex.

6.8. CODE AVAILABILITY

Various ART nouveau implementations are available freely for download from <http://normandmousseau.com>. The k-ART code is available from the authors upon request.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported in part by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Université de Montréal. We are grateful to Calcul Québec and Compute Canada for generous allocations of computer resources. We are grateful to A. Stukowski for his powerful OVITO software [52] that facilitated the analysis and illustrations of atomics configurations presented in this work. OVITO is available at <http://ovito.org/>.

CONCLUSION

Au cours des cinq dernières années de cette thèse, nos contributions ont été aussi bien méthodologiques que physiques. Elles ont amélioré notre compréhension de la cinétique et la dynamique des défauts ponctuels et des impuretés de lithium dans des matériaux tels que silicium cristallin.

Revenons au côté algorithmique ; l'apport du couplage entre ARTc et LAMMPS est considérable puisqu'il a grandement ouvert le domaine d'applicabilité de la méthode pour des systèmes dont la complexité freinait la communauté de physiciens numériques. Aussi, la possibilité d'effectuer des calculs de forces, soit en parallèle ,soit de manière locale, améliore les performances d'ARTc en temps de calcul, en utilisant de façon adéquate les supercalculateurs mis à notre disposition. Cela permettrait d'obtenir des résultats dans des temps raisonnables tout en simulant des systèmes sur des échelles de temps allant jusqu'à la minute.

D'un côté physique, l'étude approfondie de la cinétique et de la dynamique des défauts ponctuels a permis la caractérisation d'une multitude de configurations métastables. Certaines ont, par la suite, été mises en évidence comme responsables du bruit télégraphique que l'on peut observer au sein de semi-conducteur après dommage. Mais encore, la caractérisation des complexes diffusifs tels que la di-lacune, et le complexe «2 paires IV + 2I» qui diffuse principalement dans les directions $\langle 110 \rangle$.

De même, l'échantillonnage des états accessibles aux impuretés de lithium dans le c-Si montre que les impuretés ont tendance à très faiblement s'attirer. Ceci explique la nucléation de phase c-LiSi dans le c-Si pour des concentrations de Li plus faible que 1Li :9Si se fait à plusieurs emplacements de manière hétérogène dans le cristal de silicium. Mais aussi,

cela pourrait expliquer pourquoi lors de la lithiation du silicium la phase a-LiSi se forme à l'interface entre le film de passivation (SEI) et le c-Si pour des concentrations aussi faibles que 1Li :5Si. En effet, il est nécessaire que les atomes de lithium s'agrègent pour expliquer que la concentration de Li déjà lithié dans le c-Si ne se répartisse pas au sein du cristal de silicium.

Les méthodes numériques atomistiques, du même calibre que la Technique d'activation et de Relaxation cinétique, sont destinées à un futur prometteur. D'un point de vue méthodologique, plusieurs fonctions pourraient être implémentées dans ARTc. Voici quelques exemples :

- 1) Traiter Le calcul des *fréquences d'essai* à partir de la théorie harmonique de l'état de transition (hTST) voire d'intégrer entièrement le chemin thermodynamique.
- 2) Prendre en charge l'ensemble statistique NPT pour simuler des systèmes à pression constante.
- 3) Utiliser conjointement le calcul de force parallèle et local pour minimiser l'impact de la taille des systèmes sur les temps de simulations.
- 4) Reproduire un champ par exemple électrique dans le but de simuler le biais que pourrait introduire le courant au sein des composants élémentaires des batteries.
- 5) Et pour finir, un moyen de prendre en compte les espèces chargées. Malgré tout ARTc a un ensemble d'outils déjà très convaincants lorsqu'on le met en perspective avec ces concurrents.

D'un point de vue physique théorique, la continuité de mes travaux serait de simuler deux types de systèmes : 1) D'augmenter la concentration d'impureté de lithium dans le c-Si afin peut être observer une nucléation de la phase cristalline c-SiLi. 2) De regarder aussi le processus d'amorphisation localisé proche de la SEI lors de la première décharge d'une batterie Li-ion dont l'anode est du c-Si.

Il est important de noter que ce genre de projet de recherche, combinant théorie et numérique, devient de plus en plus une nouvelle norme. L'expertise et le savoir acquis des cursus universitaires commencent à appréhender cette nécessité d'être bivalent, malgré encore quelques efforts à fournir pour parfaire ces cursus. Enfin, la collaboration entre théoricien

numérique et expérimentateur devient de plus en plus pertinente dans le sens où les expériences sont plus précises que jamais et dans un même temps les simulations numériques sont plus réalistes et capables de traiter des systèmes plus complexes.

Bibliographie

- [1] A. Jay, M. Raine, N. Richard, N. Mousseau, V. Goiffon, A. Hemeryck, and P. Magnan. Simulation of single particle displacement damage in silicon part II : Generation and long time relaxation of damage structure. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 64 :141–148, 2017.
- [2] J.-F. Joly. *Étude sur la cinétique des défauts structuraux dans le silicium amorphe*. PhD thesis, 2013.
- [3] A. F. Voter. Hyperdynamics : Accelerated molecular dynamics of infrequent events. *Physical Review Letters*, 78(20) :3908, 1997.
- [4] G. Henkelman and H. Jónsson. A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives. *J. Chem. Phys.*, 111 :7010–7022, 1999.
- [5] G. Henkelman and H. Uberuaga, B. P. and 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.
- [6] M. R. Sørensen and A. F. Voter. Temperature-accelerated dynamics for simulation of infrequent events. *J. Chem. Phys.*, 112 :9599–9606, 2000.
- [7] R. A. Miron and K. A. Fichthorn. Accelerated molecular dynamics with the bond-boost method. *The Journal of chemical physics*, 119(12) :6210–6216, 2003.
- [8] D. Sheppard, R. Terrell, and G. Henkelman. Optimization methods for finding minimum energy paths. *The Journal of chemical physics*, 128(13) :134106, 2008.
- [9] D. Perez, B. P. Uberuaga, Y. Shim, J. G. Amar, and A. F. Voter. Accelerated molecular dynamics methods : introduction and recent developments. *Annual Reports in*

- computational chemistry*, 5 :79–98, 2009.
- [10] P. Tiwary and A. van de Walle. Realistic time-scale fully atomistic simulations of surface nucleation of dislocations in pristine nanopillars. *arXiv*, page 29, 2012.
- [11] A. B. Bortz, M. H. Kalos, and J. L. Lebowitz. A new algorithm for monte carlo simulation of ising spin systems. *J. Comput. Phys.*, 17 :10–18, 1975.
- [12] A. F. Voter. Classically exact overlayer dynamics : Diffusion of rhodium clusters on Rh(100). *Phys. Rev. B*, 34 :6819–6829, 1986.
- [13] S. A. Barnett and A. Rockett. Monte carlo simulations of si(001) growth and reconstruction during molecular beam epitaxy. *Surf. Sci.*, 198(1-2) :133–150, 1988.
- [14] P. A. Maksym. Fast monte carlo simulation of mbe growth. *Semicond. Sci. Technol.*, 3(6) :594, 1988.
- [15] G. Henkelman and H. Jónsson. Long time scale kinetic monte carlo simulations without lattice approximation and predefined event table. *J. Chem. Phys.*, 115 :9657, 2001.
- [16] O. Trushin, A. Karim, A. Kara, and T. S. Rahman. Self-learning kinetic monte carlo method : Application to Cu(111). *Phys. Rev. B*, 72 :115401, 2005.
- [17] L. Xu, D. Mei, and G. Henkelman. Adaptive kinetic monte carlo simulation of methanol decomposition on Cu(100). *J. Chem. Phys.*, 131 :244520, 2009.
- [18] F. El-Mellouhi, N. Mousseau, and L. Lewis. Kinetic activation-relaxation technique : An off-lattice self-learning kinetic monte carlo algorithm. *Phys. Rev. B*, 78 :153202, 2008.
- [19] Tatsuo Inoue. the japanese sword. *J. Soc. Mater. Sci. Japan*, 46(12Appendix) :193–203, 1997.
- [20] Normand Mousseau and Philippe Derreumaux. Exploring energy landscapes of protein folding and aggregation. *Frontiers in Bioscience*, 13 :4495–4516, 2008.
- [21] George H Vineyard. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3 :121–127, 1957.
- [22] N. G. Van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. 1992.

- [23] J. G. Amar, F. E. Sullivan, and R. D. Mountain. Monte carlo study of growth in the two-dimensional spin-exchange kinetic ising model. *Phys. Rev. B*, 37 :196–208, 1988.
- [24] E. Shakhnovich, G. Farztdinov, A. M. Gutin, and M. Karplus. Protein folding bottlenecks : A lattice monte carlo simulation. *Phys. Rev. Lett.*, 67 :1665–1668, 1991.
- [25] J. Lu, H. Zhang, and Y. Yang. Monte carlo simulation of kinetics and chain-length distribution in radical polymerization. *Macromolecular Theory and Simulations*, 2(5) :747–760, 1993.
- [26] Z. Wang, Y. Li, and J. B. Adams. Kinetic lattice monte carlo simulation of facet growth rate. *Surf. Sci.*, 450(1) :51–63, 2000.
- [27] P. J. Feibelman. Diffusion path for an al adatom on al(001). *Phys. Rev. Lett.*, 65 :729–732, 1990.
- [28] G. L. Kellogg and P. J. Feibelman. Surface self-diffusion on Pt(001) by an atomic exchange mechanism. *Phys. Rev. Lett.*, 64 :3143–3146, 1990.
- [29] A. Latz, L. Brendel, and D. E. Wolf. A three-dimensional self-learning kinetic monte carlo model : application to ag(111). *J. Phys. Condens. Matter*, 24(48) :485005, 2012.
- [30] S. I. Shah, G. Nandipati, A. Kara, and T. S. Rahman. Extended pattern recognition scheme for self-learning kinetic monte carlo simulations. *J. Phys. Condens. Matter*, 24 :354004, 2012.
- [31] S. I. Shah, G. Nandipati, A. Kara, and T. S. Rahman. Self-diffusion of small Ni clusters on the Ni(111) surface : A self-learning kinetic monte carlo study. *Phys. Rev. B*, 88 :35414, 2013.
- [32] L. K. Béland, P. Brommer, F. El-Mellouhi, J.-F. Joly, and N. Mousseau. Kinetic activation-relaxation technique. *Phys. Rev. E*, 84 :046704, 2011.
- [33] J.-F. Joly, L. K. Béland, P. Brommer, F. El-Mellouhi, and N. Mousseau. Optimization of the kinetic activation-relaxation technique, an off-lattice and self-learning kinetic monte-carlo method. *J. Phys. Conf. Ser.*, 341 :12007, 2012.
- [34] N. Mousseau, L. K. Béland, P. Brommer, J.-F. Joly, F. El-Mellouhi, E. Machado-Charry, M.-C. Marinica, and P. Pochet. The activation-relaxation technique : Art

- nouveau and kinetic art. *J. At. Mol. Opt. Phys.*, 2012 :1–14, 2012.
- [35] N. Mousseau, L. K. Béland, P. Brommer, F. El-Mellouhi, J.-F. Joly, G. K. N’Tsouaglo, O. Restrepo, M. Trochet, and L. K. B. Following atomistic kinetics on experimental timescales with the kinetic activation-relaxation technique. *Comput. Mater. Sci.*, 100 :111–123, 2014.
- [36] M. Trochet, A. Sauv -Lacoursi re, and N. Mousseau. Algorithmic developments of the kinetic activation-relaxation technique : accessing long-time kinetics of larger and more complex systems. *J. Chem. Phys.*, 147(15) :152712, 2017.
- [37] H. Xu, Y. N. Osetsky, and R. E. Stoller. Simulating complex atomistic processes : On-the-fly kinetic monte carlo scheme with selective active volumes. *Phys. Rev. B*, 84 :132103, 2011.
- [38] H. Xu, R. E. Stoller, and Y. N. Osetsky. Cascade defect evolution processes : Comparison of atomistic methods. *J. Nucl. Mater.*, 443 :66–70, 2013.
- [39] K. C. Alexander and C. A. Schuh. Towards the reliable calculation of residence time for off-lattice kinetic monte carlo simulations. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 24 :65014, 2016.
- [40] B. D. McKay. Practical graph isomorphism. *Congr. Numer.*, 30 :45–87, 1981.
- [41] B. D. McKay and A. Piperno. Practical graph isomorphism, II. *J. Symb. Comput.*, 60 :94–112, 2014.
- [42] L. K. Béland. * tude de la formation et de l’évolution de nanostructures par méthodes Monte Carlo*. PhD thesis, 2013.
- [43] William M Haynes. *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2014.
- [44] G. T. Barkema and N. Mousseau. Event-based relaxation of continuous disordered systems. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :4358–4361, 1996.
- [45] R. Malek and N. Mousseau. Dynamics of Lennard-Jones clusters : A characterization of the activation-relaxation technique. *Phys. Rev. E*, 62 :7723–7728, 2000.
- [46] E. Machado-Charry, L. K. Béland, D. Caliste, L. Genovese, T. Deutsch, N. Mousseau, and P. Pochet. Optimized energy landscape exploration using the ab initio based

- activation-relaxation technique. *J. Chem. Phys.*, 135 :34102, 2011.
- [47] J. D. Eshelby. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 241, pages 376–396. The Royal Society, 1957.
- [48] J. D. Eshelby. The elastic field outside an ellipsoidal inclusion. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 252, pages 561–569. The Royal Society, 1959.
- [49] C. Teodosiu. The elastic field of point defects. In *Elastic Models of Crystal Defects*, pages 287–316. Springer, 1982.
- [50] B. Puchala, M. L. Falk, and K. Garikipati. An energy basin finding algorithm for kinetic monte carlo acceleration. *J. Chem. Phys.*, 132 :134104, 2010.
- [51] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.*, 117 :1–19, 1995.
- [52] A. Stukowski. Visualization and analysis of atomistic simulation data with ovito the open visualization tool. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 18 :015012, 2010.
- [53] J. Li. Atomeye : an efficient atomistic configuration viewer. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 11(2) :173, 2003.
- [54] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten. Vmd : visual molecular dynamics. *Journal of molecular graphics*, 14(1) :33–38, 1996.
- [55] R. M. Hanson. Jmol—a paradigm shift in crystallographic visualization. *Journal of Applied Crystallography*, 43(5) :1250–1260, 2010.
- [56] M. Trochet, L. K. Béland, J.-F. Joly, P. Brommer, and N. Mousseau. Diffusion of point defects in crystalline silicon using the kinetic activation-relaxation technique method. *Phys. Rev. B*, 91 :224106, 2015.
- [57] P. Brommer, L. K. Béland, J.-F. Joly, and N. Mousseau. Understanding long-time vacancy aggregation in iron : A kinetic activation-relaxation technique study. *Phys. Rev. B*, 90 :1–9, 2014.

- [58] L. K. Béland, Y. Anahory, D. Smeets, M. Guihard, P. Brommer, J.-F. Joly, J. C. Pothier, L. J. Lewis, N. Mousseau, and F. Schiettekatte. Replenish and relax : Explaining logarithmic annealing in ion-implanted c-Si. *Phys. Rev. Lett.*, 111 :1–5, 2013.
- [59] J.-F. Joly, L. K. Béland, P. Brommer, and N. Mousseau. Contribution of vacancies to relaxation in amorphous materials : A kinetic activation-relaxation technique study. *Phys. Rev. B*, 87 :144204, 2013.
- [60] O. A. Restrepo, N. Mousseau, F. El-Mellouhi, O. Bouhali, M. Trochet, and C. S. Becquart. Diffusion properties of fe-C systems studied by using kinetic activation-relaxation technique. *Comput. Mater. Sci.*, 112 :96–106, 2016.
- [61] P. W. Marshall, C. J. Dale, E. A. Burke, G. P. Summers, and G. E. Bender. Displacement damage extremes in silicon depletion regions. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 36 :1831–1839, 1989.
- [62] C. J. Dale, P. W. Marshall, E. A. Burke, G. P. Summers, and G. E. Bender. The generation lifetime damage factor and its variance in silicon. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 36 :1872–1881, 1989.
- [63] M.-J. Caturla, T. Díaz de la Rubia, L. Marqués, and G. Gilmer. Ion-beam processing of silicon at kev energies : A molecular-dynamics study. *Phys. Rev. B*, 54 :16683–16695, 1996.
- [64] C. Domain, C. S. Becquart, and L. Malerba. Simulation of radiation damage in fe alloys : An object kinetic monte carlo approach. *J. Nucl. Mater.*, 335 :121–145, 2004.
- [65] M. Raine, A. Jay, N. Richard, V. Goiffon, S. Girard, S. Member, M. Gaillardin, P. Paillet, and S. Member. Simulation of single particle displacement damage in silicon part I : Global approach and primary interaction simulation. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 64 :133–140, 2017.
- [66] A. F. Voter. A method for accelerating the molecular dynamics simulation of infrequent events. *J. Chem. Phys.*, 106 :4665–4677, 1997.
- [67] A. Voter. Parallel replica method for dynamics of infrequent events. *Phys. Rev. B*, 57 :R13985—R13988, 1998.

- [68] R. J. Zamora, A. F. Voter, D. Perez, N. Santhi, S. M. Mniszewski, S. Thulasidasan, and S. J. eidenbenz. Discrete event performance prediction of speculatively parallel temperature-accelerated dynamics. *Simulation*, 92 :1065–1086, 2016.
- [69] P. Pechukas. Transition state theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, 32(1) :159–177, 1981.
- [70] N. Soneda and T. D. de la Rubia. Defect production, annealing kinetics and damage evolution in α -fe : An atomic-scale computer simulation. *Philos. Mag. A*, 78 :995–1019, 1998.
- [71] D. R. Mason, R. E. Rudd, and A. P. Sutton. Atomistic modelling of diffusional phase transformations with elastic strain. *J. Phys. Condens. Matter*, 16 :S2679, 2004.
- [72] A. Kara, O. Trushin, H. Yildirim, and T. S. Rahman. Off-lattice self-learning kinetic monte carlo : Application to 2d cluster diffusion on the fcc(111) surface. *J. Phys. Condens. Matter*, 21 :84213, 2009.
- [73] A. F. Voter. *Radiation Effects in Solids NATO Science series (Introduction to the kinetic Monte Carlo method)*. 2007.
- [74] E. Cancès, F. Legoll, M. C. Marinica, K. Minoukadeh, and F. Willaime. Some improvements of the activation-relaxation technique method for finding transition pathways on potential energy surfaces. *J. Chem. Phys.*, 130 :114711, 2009.
- [75] L. Marqués, L. Pelaz, P. Castrillo, and J. Barbolla. Molecular dynamics study of the configurational and energetic properties of the silicon self-interstitial. *Phys. Rev. B*, 71 :85204, 2005.
- [76] G. H. Gilmer, T. Diaz de la Rubia, D. M. Stock, and M. Jaraiz. Diffusion and interactions of point defects in silicon : Molecular dynamics simulations. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, 102 :247–255, 1995.
- [77] L. T. Canham. Diffusion of li in Si. pages 455–457. 1987.
- [78] M. G. Voronkov. Silicon era. *Russ. J. Appl. Chem.*, 80(12) :2190–2196, 2007.
- [79] Frank J Blatt. *Modern physics*. McGraw-Hill, 1992.
- [80] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*, volume 8th edition. Wiley, 2005.

- [81] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 45). *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 23(1) :1–9, 2015.
- [82] K. Zhao, W. L. Wang, J. Gregoire, M. Pharr, Z. Suo, J. J. Vlassak, and E. Kaxiras. Lithium-assisted plastic deformation of silicon electrodes in lithium-ion batteries : a first-principles theoretical study. *Nano letters*, 11(7) :2962–7, 2011.
- [83] M. M. Thackeray, C. Wolverton, and E. D. Isaacs. Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 5(7) :7854, 2012.
- [84] C. Julien, A. Mauger, A. Vijn, and K. Zaghib. Lithium batteries. In *Lithium Batteries*, pages 29–68. Springer, 2016.
- [85] Camden R Hubbard, HE t Swanson, and FA Mauer. A silicon powder diffraction standard reference material. *Journal of Applied Crystallography*, 8(1) :45–48, 1975.
- [86] F.A. Kröger and H.J. Vink. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. pages 307–435. 1956.
- [87] F. H. Stillinger and T. A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, 31 :5262–5271, 1985.
- [88] T. P. Senftle, S. Hong, M. M. Islam, S. B. Kylasa, Y. Zheng, Y. K. Shin, C. Junkermeier, R. Engel-Herbert, M. J. Janik, H. M. Aktulga, et al. The reaxff reactive force-field : development, applications and future directions. *npj Computational Materials*, 2 :15011, 2016.
- [89] F. Fan, S. Huang, H. Yang, M. Raju, D. Datta, V. B. Shenoy, A. C. T. van Duin, S. Zhang, and T. Zhu. Mechanical properties of amorphous li x Si alloys : A reactive force field study. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 21 :074002, 2013.
- [90] A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard. Reaxff : A reactive force field for hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A*, 105 :9396–9409, 2001.
- [91] A. C. T. Van Duin, A. Strachan, S. Stewman, Q. Zhang, X. Xu, and W. A. Goddard. Reaxffsio reactive force field for silicon and silicon oxide systems. *The Journal of*

- Physical Chemistry A*, 107(19) :3803–3811, 2003.
- [92] M. Hanfland, K. Syassen, N. E. Christensen, and D. L. Novikov. New high-pressure phases of lithium. *Nature*, 408(6809) :174, 2000.
- [93] K. K. Hung, P. K. Ko, C. Hu, and Y. C. Cheng. Random telegraph noise of deep-submicrometer mosfets. *IEEE electron device letters*, 11(2) :90–92, 1990.
- [94] T. Grasser. Stochastic charge trapping in oxides : From random telegraph noise to bias temperature instabilities. *Microelectronics Reliability*, 52(1) :39 – 70, 2012.
- [95] M. H. Braga, A. Dębski, and W. Gąsior. Li–si phase diagram : Enthalpy of mixing, thermodynamic stability, and coherent assessment. *J. Alloys Compd.*, 616 :581–593, 2014.
- [96] J. Li and J. R. Dahn. An in situ x-ray diffraction study of the reaction of li with crystalline si. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(3) :A156–A161, 2007.
- [97] Y. Du, R. G. Hennig, T. J. Lenosky, and J. W. Wilkins. From compact point defects to extended structures in silicon. *Eur. Phys. J. B*, 57 :229–234, 2007.
- [98] H. Park and J. W. Wilkins. A topological point defect regulates the evolution of extended defects in irradiated silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 98 :171915, 2011.
- [99] N. E. B. Cowern, S. Simdyankin, C. Ahn, N. S. Bennett, J. P. Goss, J.-M. Hartmann, A. Pakfar, S. Hamm, J. Valentin, E. Napolitani, D. De Salvador, E. Bruno, and S. Mirabella. Extended point defects in crystalline materials : Ge and Si. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :155501, 2013.
- [100] M.-C. Marinica, F. Willaime, and N. Mousseau. Energy landscape of small clusters of self-interstitial dumbbells in iron. *Phys. Rev. B*, 83 :094119, 2011.
- [101] M.-C. Marinica, F. Willaime, and J.-P. Crocombette. Irradiation-induced formation of nanocrystallites with c15 laves phase structure in bcc iron. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :025501, 2012.
- [102] D. J. Wales and J. P. K. Doye. Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms. *J. Phys. Chem. A*, 101 :5111–5116, 1997.

- [103] G. A. Baraff and M. Schlüter. Migration of interstitials in silicon. *Phys. Rev. B*, 30 :3460–3469, 1984.
- [104] Y. Bar-Yam and J. Joannopoulos. Barrier to migration of the silicon self-interstitial. *Phys. Rev. Lett.*, 52 :1129–1132, 1984.
- [105] M. Tang, L. Colombo, J. Zhu, and T. Diaz de la Rubia. Intrinsic point defects in crystalline silicon : Tight-binding molecular dynamics studies of self-diffusion, interstitial-vacancy recombination, and formation volumes. *Phys. Rev. B*, 55 :14279–14289, 1997.
- [106] D. Maroudas and R. A. Brown. Calculation of thermodynamic and transport properties of intrinsic point defects in silicon. *Phys. Rev. B*, 47 :15562–15577, 1993.
- [107] T. J. Lenosky, J. D. Kress, I. Kwon, A. F. Voter, B. Edwards, D. F. Richards, S. Yang, and J. B. Adams. Highly optimized tight-binding model of silicon. *Phys. Rev. B*, 55 :1528–1544, 1997.
- [108] L. Munro and D. Wales. Defect migration in crystalline silicon. *Phys. Rev. B*, 59 :3969–3980, 1999.
- [109] F. El-Mellouhi, N. Mousseau, and P. Ordejón. Sampling the diffusion paths of a neutral vacancy in silicon with quantum mechanical calculations. *Phys. Rev. B*, 70 :205202, 2004.
- [110] D. Caliste and P. Pochet. Vacancy-assisted diffusion in silicon : A three-temperature-regime model. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :135901, 2006.
- [111] M. Trochet and N. Mousseau. Energy landscape and diffusion kinetics of lithiated silicon : A kinetic activation-relaxation technique study. *Phys. Rev. B*, 96(13) :134118, 2017.
- [112] R. A. Sharma. Thermodynamic properties of the lithium-silicon system. *J. Electrochem. Soc.*, 123 :1763, 1976.
- [113] B. A. Boukamp. All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix. *J. Electrochem. Soc.*, 128 :725, 1981.
- [114] M. Winter and J. O. Besenhard. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites. *Electrochim. Acta*, 45 :31–50, 1999.

- [115] L. Y. Beaulieu, K. W. Eberman, R. L. Turner, L. J. Krause, and J. R. Dahn. Colossal reversible volume changes in lithium alloys. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4 :A137, 2001.
- [116] M. T. McDowell, S. W. Lee, W. D. Nix, and Y. Cui. 25th anniversary article : Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries. *Adv. Mater.*, 25(36) :4966–4985, 2013.
- [117] P. R. Raimann, N. S. Hochgatterer, C. Korepp, K. C. Möller, M. Winter, H. Schröttner, F. Hofer, and J. O. Besenhard. Monitoring dynamics of electrode reactions in li-ion batteries by in situ esem. *Ionics (Kiel)*., 12 :253–255, 2006.
- [118] S. K. Soni, B. W. Sheldon, X. Xiao, M. W. Verbrugge, D. Ahn, H. Haftbaradaran, and H. Gao. Stress mitigation during the lithiation of patterned amorphous Si islands. *J. Electrochem. Soc.*, 159159 :38–43, 2012.
- [119] K.-L. Lee, J.-Y. Jung, S.-W. Lee, H.-S. Moon, and J.-W. Park. Electrochemical characteristics of a-Si thin film anode for li-ion rechargeable batteries. *J. Power Sources*, 129 :270–274, 2004.
- [120] M. S. Park, G. X. Wang, H. K. Liu, and S. X. Dou. Electrochemical properties of Si thin film prepared by pulsed laser deposition for lithium ion micro-batteries. *Electrochim. Acta*, 51 :5246–5249, 2006.
- [121] B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Sezne, J.-M. Tarascon, and C. P. Grey. Real-time nmr investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries real-time nmr investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(26) :9239–9249, 2009.
- [122] B. Key, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, and C. P. Grey. Pair distribution function analysis and solid state nmr studies of silicon electrodes for lithium ion batteries : Understanding the (de)lithiation mechanisms. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(3) :503–512, 2011.
- [123] X. H. Liu, J. W. Wang, S. Huang, F. Fan, X. Huang, Y. Liu, S. Krylyuk, J. Yoo, S. A. Dayeh, A. V. Davydov, S. X. Mao, S. T. Picraux, S. Zhang, J. Li, T. Zhu, and

- J. Y. Huang. In situ atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon. *Nat. Nanotechnol.*, 7(11) :749–756, 2012.
- [124] H. Kim, B. Han, J. Choo, and J. Cho. Three-dimensional porous silicon particles for use in high-performance lithium secondary batteries. *Angew. Chemie*, 120(52) :10305–10308, 2008.
- [125] H. Kim, M. Seo, M.-H. Park, and J. Cho. A critical size of silicon nano-anodes for lithium rechargeable batteries. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 49(12) :2146–2149, mar 2010.
- [126] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, and Y. Cui. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat. Nanotechnol.*, 3(1) :31–35, 2008.
- [127] C. K. Chan, R. Ruffo, S. S. Hong, R. A. Huggins, and Y. Cui. Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires. *J. Power Sources*, 189(1) :34–39, 2009.
- [128] L.-F. Cui, R. Ruffo, C. K. Chan, H. Peng, and Y. Cui. Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes. *Nano Lett.*, 9(1) :491–495, 2009.
- [129] S. Bourderau, T. Brousse, and D.M. Schleich. Amorphous silicon as a possible anode material for li-ion batteries. *J. Power Sources*, 81-82 :233–236, 1999.
- [130] S. Ohara, J. Suzuki, K. Sekine, and T. Takamura. A thin film silicon anode for li-ion batteries having a very large specific capacity and long cycle life. *J. Power Sources*, 136(2) :303–306, 2004.
- [131] T.L. Kulova, A.M. Skundin, Yu.V. Pleskov, E.I. Terukov, and O.I. Kon'kov. Lithium insertion into amorphous silicon thin-film electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 600(1) :217–225, 2007.
- [132] V. Baranchugov, E. Markevich, E. Pollak, G. Salitra, and D. Aurbach. Amorphous silicon thin films as a high capacity anodes for li-ion batteries in ionic liquid electrolytes. *Electrochem. commun.*, 9(4) :796–800, 2007.

- [133] O. I. Malyi, T. L. Tan, and S. Manzhos. A comparative computational study of structures, diffusion, and dopant interactions between li and na insertion into Si. *Appl. Phys. Express*, 6 :2–5, 2013.
- [134] W. Wan, Q. Zhang, Y. Cui, and E. Wang. First principles study of lithium insertion in bulk silicon. *J. Phys. Condens. Matter*, 22 :415501, 2010.
- [135] A. J. Morris, R. J. Needs, E. Salager, C. P. Grey, and C. J. Pickard. Lithiation of silicon via lithium zintl-defect complexes from first principles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 87, 2013.
- [136] A. Ostadossein, E. D. Cubuk, G. A. Tritsarlis, E. Kaxiras, S. Zhang, and A. C. T. van Duin. Stress effects on the initial lithiation of crystalline silicon nanowires : Reactive molecular dynamics simulations using reaxff. *Phys. Chem. Phys.*, 17 :3832–3840, 2015.
- [137] H. Kim, K. E. Kweon, C. Y. Chou, J. G. Ekerdt, and G. S. Hwang. On the nature and behavior of li atoms in Si : A first principles study. *J. Phys. Chem. C*, 114 :17954–17959, 2010.
- [138] W.-K. Leung, R. J. Needs, G. Rajagopal, S. Itoh, and S. Ihara. Calculations of silicon self-interstitial defects. *Phys. Rev. Lett.*, 83(12) :2351–2354, 1999.
- [139] L. A. Marqués, L. Pelaz, J. Hernández, J. Barbolla, and G. H. Gilmer. Stability of defects in crystalline silicon and their role in amorphization. *Phys. Rev. B*, 64 :045214, 2001.
- [140] F. Cargnoni, C. Gatti, and L. Colombo. Formation and annihilation of a bond defect in silicon : An ab initio quantum-mechanical characterization. *Phys. Rev. B*, 57 :170–177, 1998.
- [141] C. S. Fuller and J. C. Severiens. Mobility of impurity ions in germanium and silicon. *Phys. Rev.*, 96 :21, 1954.
- [142] M. J. Chon, V. A. Sethuraman, A. McCormick, V. Srinivasan, and P. R. Guduru. Real-time measurement of stress and damage evolution during initial lithiation of crystalline silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 107(4) :045503, 2011.

Annexe A

INCLUSION D'UN TROU DANS UN MATÉRIAU HOMOGÈNE

En modélisant, la présence d'une lacune dans du silicium cristallin par un volume sphérique inoccupé et le reste du matériau par du silicium cristallin supposé parfaitement homogène. En partant de l'état non relaxé du système tel que l'on a uniquement enlevé un atome de la structure cristalline, on peut supposer que l'absence de cet atome va créer une pression intérieure normale uniforme $-p$ (dirigé du matériau vers l'inclusion). Ceci crée un champ de contrainte $\bar{\bar{\sigma}}$, de déformation $\bar{\bar{\varepsilon}}$ et de déplacement \vec{u} . Sachant que le problème peut être modélisé de manière sphérique, (malgré la présence de directions cristallographiques différentes) dans la base $[\vec{e}_r(\theta, \varphi), \vec{e}_\theta(\theta, \varphi), \vec{e}_\varphi(\theta, \varphi)]$ on va définir ces champs tel que le champ de déplacement est :

$$\vec{u} = u_r(r, \theta, \varphi)\vec{e}_r(\theta, \varphi) + u_\theta(r, \theta, \varphi)\vec{e}_\theta(\theta, \varphi) + u_\varphi(r, \theta, \varphi)\vec{e}_\varphi(\theta, \varphi) \quad (\text{A.1})$$

$$= u_r(r)\vec{e}_r(\theta, \varphi) \quad (\text{A.2})$$

Le tenseur des contraintes s'écrit :

$$\bar{\bar{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_{rr} & \sigma_{r\theta} & \sigma_{r\varphi} \\ \sigma_{\theta r} & \sigma_{\theta\theta} & \sigma_{\theta\varphi} \\ \sigma_{\varphi r} & \sigma_{\varphi\theta} & \sigma_{\varphi\varphi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{rr}(r) & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\theta\theta}(r) & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\varphi\varphi}(r) = \sigma_{\theta\theta}(r) \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

Or on sait que les vecteurs de base sphérique ne dépendent que de θ et φ donc que les dérivées partielles par rapport à la coordonnées r sont nulles. En repassant par la base

cartésienne (ou par géométrie), on peut aussi déduire les autres dérivées partielles suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vec{e}_r}{\partial \theta} &= \vec{e}_\theta & ; \quad \frac{\partial \vec{e}_r}{\partial \varphi} &= \sin \theta \vec{e}_\varphi & ; \quad \frac{\partial \vec{e}_\theta}{\partial \theta} &= -\vec{e}_r \\ \frac{\partial \vec{e}_\theta}{\partial \varphi} &= \cos \theta \vec{e}_\varphi & ; \quad \frac{\partial \vec{e}_\varphi}{\partial \theta} &= \vec{0} & ; \quad \frac{\partial \vec{e}_\varphi}{\partial \varphi} &= -(\sin \theta \vec{e}_r + \cos \theta \vec{e}_\theta) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

En sachant, les contributions des dépendances des vecteurs unitaires dans la base sphérique des équations A.4, et en partant des équations d'équilibre en coordonnées sphériques suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{r\theta}}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \sigma_{r\varphi}}{\partial \varphi} + \frac{2\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta} - \sigma_{\varphi\varphi} + \cot \theta \sigma_{r\theta}}{r} + F_r &= 0 \\ \frac{\partial \sigma_{r\theta}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \sigma_{\theta\varphi}}{\partial \varphi} + \frac{3\sigma_{r\theta} + (\sigma_{\theta\theta} - \sigma_{\varphi\varphi}) \cot \theta}{r} + F_\theta &= 0 \\ \frac{\partial \sigma_{r\varphi}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\theta\varphi}}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \sigma_{\varphi\varphi}}{\partial \varphi} + \frac{3\sigma_{r\varphi} + 2\sigma_{\theta\varphi} \cot \theta}{r} + F_\varphi &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Après simplification, il ne reste qu'une seule contribution non nulle selon l'axe r :

$$\frac{\partial \sigma_{rr}(r)}{\partial r} + \frac{2(\sigma_{rr}(r) - \sigma_{\theta\theta}(r))}{r} = 0 \quad (\text{A.6})$$

De même, le tenseur des déformations s'écrit :

$$\bar{\bar{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{rr} & \varepsilon_{r\theta} & \varepsilon_{r\varphi} \\ \varepsilon_{\theta r} & \varepsilon_{\theta\theta} & \varepsilon_{\theta\varphi} \\ \varepsilon_{\varphi r} & \varepsilon_{\varphi\theta} & \varepsilon_{\varphi\varphi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{rr}(r) & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\theta\theta}(r) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\varphi\varphi}(r) = \varepsilon_{\theta\theta}(r) \end{pmatrix} \quad (\text{A.7})$$

Et les équations cinématiques se résument en deux équations :

$$\varepsilon_{rr}(r) = \frac{\partial u_r}{\partial r} \quad (\text{A.8})$$

$$\varepsilon_{\theta\theta}(r) = \varepsilon_{\varphi\varphi}(r) = \frac{u_r}{r} \quad (\text{A.9})$$

Ensuite la loi d'élasticité de Hooke, sachant le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν pour le silicium, nous donne :

$$E\varepsilon_{rr}(r) = \sigma_{rr}(r) - 2\nu\sigma_{\theta\theta}(r) \quad (\text{A.10})$$

$$E\varepsilon_{\theta\theta}(r) = \sigma_{\theta\theta}(r)(1 - \nu) - \nu\sigma_{rr}(r) \quad (\text{A.11})$$

Maintenant, en remplaçant les contraintes $\varepsilon_{rr}(r)$ et $\varepsilon_{\theta\theta}(r)$ par leurs expressions en fonctions des déplacements, on obtient :

$$E\frac{\partial u_r}{\partial r} = \sigma_{rr}(r) - 2\nu\sigma_{\theta\theta}(r) \quad (\text{A.12})$$

$$E\frac{u_r}{r} = \sigma_{\theta\theta}(r)(1 - \nu) - \nu\sigma_{rr}(r)$$

$$\sigma_{rr}(r) = \frac{E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \left[(1 - \nu)\frac{\partial u_r}{\partial r} + 2\nu\frac{u_r}{r} \right] \quad (\text{A.13})$$

$$\sigma_{\theta\theta}(r) = \frac{E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \left[\nu\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} \right]$$

En substituant ces expressions de contraintes (éq A.13), et en simplifiant par $\frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)}$ dans l'équation d'équilibre on a :

$$\frac{\partial\sigma_{rr}(r)}{\partial r} + \frac{2(\sigma_{rr}(r) - \sigma_{\theta\theta}(r))}{r} = 0 \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left((1 - \nu)\frac{\partial u_r}{\partial r} + 2\nu\frac{u_r}{r} \right) \quad (\text{A.15})$$

$$+ \frac{2}{r} \left(\left((1 - \nu)\frac{\partial u_r}{\partial r} + 2\nu\frac{u_r}{r} \right) - \left(\nu\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} \right) \right) = 0$$

$$(1 - \nu)\frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} + (2\nu + 2(1 - 2\nu))\frac{1}{r}\frac{\partial u_r}{\partial r} + (2(2\nu - 1) - 2\nu)\frac{u_r}{r^2} = 0 \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} + 2\frac{1}{r}\frac{\partial u_r}{\partial r} - 2\frac{u_r}{r^2} = 0 \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 u_r) \right) = 0 \quad (\text{A.18})$$

Les solutions de cette équation aux dérivées partielles sont de la forme :

$$u_r(r) = C_1 r + \frac{C_2}{r^2} \quad (\text{A.19})$$

En remplaçant la valeur de u_r dans les expressions des contraintes on obtient :

$$\begin{aligned} \sigma_{rr}(r) &= \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \left[(1+\nu)C_1 - 2(1-2\nu)\frac{C_2}{r^3} \right] \\ \sigma_{\theta\theta}(r) &= \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \left[(1+\nu)C_1 + (1-2\nu)\frac{C_2}{r^3} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Avec les conditions aux limites en supposant le matériau infini et le rayon de l'inclusion r_0 , on obtient :

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow \infty} \sigma_{rr} &= 0 \quad \Rightarrow C_1 = 0 \\ \sigma_{rr}(r = r_0) &= -p \quad \Rightarrow C_2 = \frac{(1+\nu)}{2E} r_0^3 p \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Et donc finalement, le tenseur des contraintes s'écrit :

$$\bar{\bar{\sigma}} = -p \frac{r_0^3}{r^3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.22})$$

Montrant ainsi la dépendance en $\frac{1}{r^3}$ des contraintes et des déformations (via la loi d'élasticité de Hooke A.10) induise par l'inclusion d'un trou dans le matériau et la dépendance en $\frac{1}{r^2}$ des déplacements.

Annexe B

AMÉLIORATION ANNEXE À ARTC ET ARTN

Au début de ma thèse, pour compiler les codes ARTn ou ARTc il fallait naviguer dans un unique et relativement large fichier dont plusieurs options étaient communes et donc nécessitait de nombreuses modifications pour chaque type d'architecture envisagé. Par architecture, j'entends les compilateurs et les systèmes d'exploitations, entres autres. À cause du couplage avec LAMMPS les codes ARTc et ARTn sont devenus beaucoup plus complexes à compiler, c'est pour cela que je me suis inspiré de la manière dont le code LAMMPS est organisé pour faciliter sa compilation. Au lieu de n'avoir qu'un fichier makefile, j'ai modifié le fichier pour qu'il appelle d'autre fichiers makes secondaires placés dans un dossier nommé *MAKE*. Chacun de ces fichiers secondaire sont construit pour être propres à une et une seule architecture. La fragmentation en plusieurs fichiers permet une utilisation simple et rapide pour tout utilisateur en se focalisant uniquement sur les options à déclarer dans un seul fichier secondaire sans avoir à modifier le makefile principal et sans modifier les options que d'autres utilisateurs utilisent. Ceci a principalement été mon apport avec quelque ajout subtil d'Oscar Restrepo.

La seconde amélioration concerne la présentation et l'analyse post-simulation.

Oscar Restrepo et moi de manière équitable avons travaillé sur un ensemble de scripts d'analyse, écrit dans le langage *Python*, qui permet de suivre à distance et en temps réel l'évolution de n'importe quelle simulation ARTc en créant une série de graphes à partir des fichiers de sortie apportant une simplicité et une instantanéité d'analyse.

