

Direction des bibliothèques

AVIS

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

**Effets de la concentration des défauts sur la surface d'énergie
potentielle du silicium amorphe**

par
Housseem Kallel

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en physique

Juillet, 2008

© Housseem Kallel, 2008.



Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Effets de la concentration des défauts sur la surface d'énergie
potentielle du silicium amorphe**

présenté par:

Housseem Kallel

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Laurent Lewis,	président-rapporteur
Normand Mousseau,	directeur de recherche
François Schiettekatte,	membre du jury

Mémoire accepté le:

*« L'ordre est le plaisir de la raison : mais le désordre est le délice de
l'imagination ».*

P. Claudel, *Poète et diplomate français.*

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Ma mère **Fekria**,

Mon père **Adel**,

Pour l'inoubliable affection, le soutien et le temps qu'ils ont consacré à mon éducation. Que ce modeste travail soit une récompense de vos grandes sacrifices!.

À ma soeur **Ikram**,

À mon frère **Hatem**,

À tous ceux qui me sont chers,

À tous ceux qui ont participé à ma formation,

En témoignage de ma gratitude et mon éternelle reconnaissance.

HOUSSEM

REMERCIEMENTS

JE voudrais tout d'abord remercier mon pays la **TUNISIE** de m'avoir offert une bourse pour continuer mes études de maîtrise au **CANADA**.

De plus, je suis reconnaissant à l'Université de Montréal **UdeM** et en particulier au département de physique de m'avoir accueilli.

Je tiens à remercier sincèrement mon directeur de maîtrise **M. Normand Mousseau** de m'avoir confié ce sujet de recherche et de m'avoir conseillé et suivi durant toutes les étapes de mes études.

Je veux remercier également les membres de jury qui ont bien voulu juger ce mémoire.

Un autre grand merci à ma famille, mes parents, Adel et Fekria, mon frère Hatem, ma soeur Ikram, mon grand père Abdelkader, ma grand-mère Emna et ma grand-mère khadija pour leur soutien, leur aide et leurs conseils durant toutes mes études ultérieures à la faculté des sciences de SFAX (FSS) et pendant ces deux dernières années au cours de nos conversations téléphoniques.

Montréal, le 7 juillet 2008.

RÉSUMÉ

Le silicium amorphe s'utilise dans plusieurs applications d'usage quotidien telles que les écrans à cristaux liquides (LCD) avec la technologie TFT et sert comme prototype dans l'étude des matériaux désordonnés. En utilisant le potentiel de Stillinger-Weber dans sa version modifiée incorporé dans le programme de la technique d'activation et relaxation (ART nouveau), basé sur la génération des événements, nous préparons des modèles localisés dans des états de relaxation différents. Ces modèles nous permettent effectivement d'étudier les changements des propriétés structurales du modèle du Si-*a* en fonction de l'état de relaxation du système et particulièrement la variation de la concentration des défauts de liaison durant la relaxation.

Pour extraire les effets de la variation de ce paramètre sur le paysage énergétique, 400 000 événements au total sont générés autour de quatre modèles de Si-*a* ayant des concentrations différentes de défauts de liaison. L'analyse de la structure locale de la surface d'énergie potentielle montre que la distribution des barrières directes, calculée à partir d'un seul minimum local initial, est une fonction universelle dépendante de l'état de relaxation et donc de la concentration des défauts. Par ailleurs, cette même analyse indique que la distribution des barrières inverses, reliant chacune un point de selle donné à un minimum local final, reste intacte et indépendante du nombre de défauts de liaison contaminant la structure et admet aussi une fonction universelle. En outre, la distribution résultante des énergies d'asymétrie est une simple convolution des deux distributions déjà mentionnées ce qui reflète que les deux parties élémentaires du mécanisme de relaxation, l'activation et la désactivation, sont indépendantes. Le paysage énergétique ainsi caractérisé peut être utilisé pour expliquer les mesures de nano-calorimétrie effectuées par Mercure et al. [Phys. Rev. B 71, 134205 (2005)] et démontre l'utilité de la surface d'énergie potentielle (PES).

Mots clés: silicium amorphe, relaxation, structure, défauts de liaison, surface d'énergie potentielle, nano-calorimétrie différentielle à balayage.

ABSTRACT

Amorphous silicon is used in many devices around us, including thin-film transistors in most flat screens. It also serves as the reference for the study of disordered network systems. Using the activation-relaxation technique (ART nouveau) as the event-based approach with the modified Stillinger-Weber potential, we generate models at different levels of relaxation. These models allow us to follow essentially the change in the structural properties of a model of amorphous silicon as a function of the degree of relaxation and particularly the variation of bond defect concentration under the relaxation process.

To understand the effects of this variation on the potential energy surface (PES), we generate a total number of 400 000 events around four models with various bond defect concentrations via the same technique. After analyzing all local PES's, we find that while the barrier-height distribution, calculated from the initial minimum, is a universal function that depends only on the relaxation state and so on the bond defect concentration, the reverse-barrier height distribution, calculated from the final state, is independent of the relaxation and bond defects free, following a different universal function. Moreover, the resulting gained or released energy distribution is a simple convolution of these two distributions indicating that the activation and deactivation part of the elementary relaxation mechanism are independent. This characterized energy landscape can be used also to explain nano-calorimetry measurements of amorphous silicon samples.

Keywords: amorphous silicon, relaxation, structure, radial distribution function, bond defects, potential energy surface, differential scanning nano-calorimetry.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACES	iv
REMERCIEMENTS	v
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	viii
LISTE DES TABLEAUX	xi
LISTE DES FIGURES	xiii
NOTATION	xviii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 1 : L'ÉTAT AMORPHE : CAS DE SILICIUM	4
1.1 Introduction	4
1.2 L'état amorphe	4
1.3 Le silicium	5
1.3.1 Intérêts	6
1.4 Le silicium cristallin Si- <i>c</i>	6
1.5 Le silicium amorphe Si- <i>a</i>	7
1.6 Les modèles numériques de Si- <i>a</i> : méthodes de préparation	9
1.6.1 L'algorithme WWW	10
1.6.2 Monte Carlo Inverse (RMC)	13
1.7 Méthodes d'analyse de la structure des solides amorphes	15
1.8 Les techniques de diffraction	15
1.8.1 Les défauts dans la structure de Si- <i>a</i>	16

1.8.2	La relaxation structurale et les défauts	17
1.9	Sommaire	20

CHAPITRE 2 : LA SIMULATION : L'APPROCHE ET LE POTENTIAL D'INTERACTION 22

2.1	Introduction	22
2.2	Les potentiels d'interaction	22
2.2.1	Les potentiels empiriques	23
2.3	Les techniques de simulation	26
2.3.1	La Technique d'Activation Relaxation : ART ou TAR	26
2.4	Description des simulations	31
2.4.1	L'étape de relaxation et préparation des modèles	31
2.4.2	La qualité des modèles préparés via ART nouveau	32
2.4.3	L'exploration de la surface d'énergie potentielle locale	34
2.5	Conclusion	37

CHAPITRE 3 : CARACTÉRISATION NUMÉRIQUE DE LA STRUCTURE D'UN MATÉRIAU AMORPHE 38

3.1	Introduction	38
3.2	Fonctions de distribution radiale	38
3.2.1	Fonction de corrélation à deux corps ou de distribution des paires	39
3.2.2	Autres formes de fonctions de distribution radiale	41
3.3	Facteur de structure statique	45
3.4	Distribution des angles de liaison	46
3.5	Distribution des angles de torsion	47
3.6	Statistique des anneaux	48
3.7	Effets de la relaxation sur les fonctions de caractérisation de la structure	50
3.7.1	Fonction de distribution radiale	50
3.7.2	Fonction de distribution des angles de liaison	53

3.7.3	Fonction de distribution des angles de torsion et la distribution des anneaux	54
3.8	L'effet de la relaxation sur la concentration des défauts de liaison dans la structure	54
3.9	Limites des résultats obtenus	56
3.10	Relation entre la concentration des défauts de liaison et certains paramètres structuraux	57
3.11	La demi-largeur du pic TO en fonction de l'énergie de relaxation . .	59
3.12	Conclusion	61
CHAPITRE 4 : EFFETS DE LA RELAXATION SUR LA SURFACE		
D'ÉNERGIE POTENTIELLE DU SILICIUM AMORPHE 62		
4.1	Introduction	62
4.2	La surface d'énergie potentielle et la densité des défauts de liaison .	62
4.2.1	Description des résultats de l'exploration de la PES via ART	64
4.2.2	Interprétation et analyse des résultats	72
4.3	L'évolution de l'énergie libéré en fonction de la température et de la concentration des défauts	75
4.4	Conclusion	78
CONCLUSION GÉNÉRALE		79
 BIBLIOGRAPHIE		82

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Les paramètres du potentiel SW dans la version originale et dans la version modifiée. ϵ et λ sont les paramètres qui distinguent la version originale du potentiel à celle modifiée.	23
2.2	Les propriétés structurales des modèles générés avec diverses méthodes comparées avec celles de quatre modèles préparés dans ce travail avec ART nouveau et avec celles préparés expérimentalement. N est le nombre d'atomes, $\langle \theta \rangle$ est la valeur moyen de l'angle de liaison, $\Delta\theta$ est la distortion de l'angle de liaison, $\langle r \rangle$ est la longueur moyen de la liaison, Δr est la distortion de la longueur de liaison, $r_0 = 2.35 \text{ \AA}$ est la longueur de la liaison Si-Si dans la structure tétraédrique idéale et CN est la coordinence moyenne. Pour les valeurs calculées pour nos modèles, on utilise un rayon seuil $r_{\text{seuil}} = 2.9 \text{ \AA}$ correspondant au premier minimum de la fonction de distribution radiale (voir chap.3). NB : les valeurs expérimentales sont indiquées dans l'ordre dans lequel elles ont été mesurées.	33
2.3	Les différentes valeurs seuils des cosinus des angles Φ_1 et Φ_2 pour les quatre modèles.	35
2.4	Les résultats de la sélection.	37
3.1	Statistique de la coordinence et concentration des défauts de liaison C (%) de chacune des cinq configurations sélectionnées (conf.1 à conf.4 et conf. *) en utilisant un rayon seuil $r_{\text{seuil}} = 2.9 \text{ \AA}$ qui correspond au premier minimum de la fonction de distribution radiale. Deux atomes séparés d'une distance inférieure à ce seuil forment une liaison.	55

- 4.1 Les énergies des configurations étudiées, la valeur moyenne $\langle E_{Ac} \rangle$ et la largeur ΔE_{Ac} de la distribution des énergies d'activation ainsi que les deux paramètres de la fonction d'ajustement des barrières directes $G_{Ac}(E) : \langle E_{Ac}^{rel} \rangle$ et σ_{Ac} , pour chaque configuration étudiée. . . 66

LISTE DES FIGURES

1.1	Les paramètres définissant l'ordre à courte distance et à moyenne distance.	5
1.2	(a) est le minéral de silice ^a et (b) est un modèle de silicium cristallin.	6
1.3	(a) sont des modules solaires au silicium amorphe ^b et (b) est un modèle de silicium amorphe.	7
1.4	la permutation des liaisons suite à une étape WWW élémentaire. (a) est avant la permutation et (b) est après la permutation.	10
1.5	La Liaison pendante.	16
1.6	Un exemple de calorimètre différentiel à balayage (DSC) ^c . (a) est une vue de face et (b) est une vue d'arrière	18
1.7	Courbes de libération d'énergie ^c pour différentes fluences d'implantation des ions Si ⁻ de 33 KeV dans un échantillon de Si- <i>a</i> sur une surface de 0.5×7 mm ² . (a) 133 K et (b) 297 K (RT) (Température ambiante).	20
2.1	Comparaison de la densité d'états vibrationnels (VDOS) obtenue par simulation en utilisant le potentiel mSW par rapport à celle obtenue expérimentalement ^a	25
2.2	Illustration simple des éléments d'un événement généré par ART nouveau.	27
2.3	L'évolution de l'énergie du système en fonction du nombre des événements générés.	31
2.4	Distribution des cosinus des angles Φ_1 (a) et Φ_2 (b).	35
2.5	Évolution du nombre des différents types d'événements en fonction des événements pertinents.	36
3.1	Fonction de corrélation dans le cas d'un amorphe (configuration relaxée de 4000 atomes de Si) et d'un cristal à $T = 0$ K (configuration de 4096 atomes de Si).	40

3.2	La fonction de distribution radiale $F(r)$ dans le cas d'un amorphe (configuration relaxée de 4000 atomes de Si).	42
3.3	Fonction de distribution radiale cumulative $N(r_1)$ dans le cas d'un amorphe (configuration relaxée de 4000 atomes de Si) et d'un cristal (configuration de 4096 atomes de Si).	43
3.4	La fonction de corrélation réduite $G_1(r)$ (a) et la fonction de corrélation $G_2(r)$ (b) dans le cas d'un amorphe (configuration relaxée de 4000 atomes de Si).	44
3.5	Fonction de corrélation réduite $T(r)$ dans le cas d'un amorphe (configuration relaxée de 4000 atomes de Si).	44
3.6	Facteur de structure statique $S(Q)$ dans le cas d'un amorphe (configuration relaxée de 4000 atomes de Si).	45
3.7	Angle de liaison	46
3.8	Distribution des angles de liaison θ dans le cas d'un amorphe (configuration relaxée de 4000 atomes de Si) et d'un cristal (configuration de 4096 atomes de Si).	46
3.9	Angle de torsion.	47
3.10	Distribution des angles de torsion ϕ dans le cas d'un amorphe (configuration relaxée de 4000 atomes de Si) et d'un cristal (configuration de 4096 atomes de Si).	48
3.11	Différents types anneaux : (a) est un anneau à 5 membres, (b) est un anneau à 6 membres, (c) est un anneau à 7 membres et (d) est un anneau à 8 membres.	49
3.12	Statistique des anneaux dans le cas d'un amorphe (configuration relaxée de 4000 atomes de Si) et d'un cristal (configuration de 4096 atomes de Si).	49

3.13	Les deux premiers pics de la fonction de distribution radiale $J(r)$. (a) Résultats issus de nos simulations et (b) résultats obtenus lors d'un recuit thermique ^d : la ligne pleine correspond à l'échantillon obtenu après implantation et la ligne pointillée à l'échantillon obtenu après recuit.	51
3.14	Variation des fonctions de caractérisation de la structure en fonction de l'état de relaxation du système.	52
3.15	L'évolution de la distortion des angles de liaison en fonction de la relaxation du système. Les configurations étudiées ainsi que les valeurs expérimentales mesurées lors d'un recuit simulé sont indiquées. . . .	53
3.16	L'évolution de la densité des défauts de liaison en fonction de la relaxation.	55
3.17	(a) La variation de la distortion des angles de liaison $\Delta\theta$ en fonction de la concentration des défauts de liaison. (b) Extrapolation de la distortion des angles de liaison $\Delta\theta$ à $C = 0$	57
3.18	La variation de la valeur moyenne des angles de liaison $\langle \theta \rangle$ en fonction de la concentration des défauts de liaison et l'extrapolation de la valeur moyenne des angles de liaison $\langle \theta \rangle$ à $C = 0$. La valeur en caractère gras est celle de l'angle tétraédrique idéal.	57
3.19	La variation de la valeur moyenne de la longueur des liaisons $\langle r \rangle$ en fonction de la concentration des défauts de liaison et l'extrapolation de la valeur moyenne la longueur des liaisons $\langle r \rangle$ à $C = 0$. La valeur en caractère gras est celle de la distance Si-Si dans le cas d'un cristal.	58
3.20	La variation de la distortion de la longueur des liaisons Δr en fonction de la concentration des défauts de liaison. Chaque valeur de Δr indique la dispersion moyenne de la longueur des liaisons par rapport à la la valeur moyenne de $\langle r \rangle$ calculée pour une configuration donnée.	59

3.21	La demi-largeur du pic TO en fonction de l'énergie de relaxation. NB : Les valeurs d'énergie H_{rel} pour la simulation sont abaissées de 7.5 KJ/mol ^a	60
4.1	(a) L'évolution de la concentration des défauts de liaison au cours de la relaxation. Les cercles indiquent les quatre modèles sélectionnés pour effectuer l'exploration locale de la PES. (b) Les distributions d'énergie étudiées via ART nouveau.	63
4.2	Le lissage d'une distribution des barrières directes avec différentes valeurs de σ	64
4.3	(a) La distribution des énergies d'activation pour les différentes configurations sélectionnées et (b) la superposition des quatre courbes de distributions des barrières directes avec la fonction d'ajustement $G_{Ac}(E)$; les courbes correspondant aux configurations (conf.1, conf.2 et conf.3) ont subi chacune une translation.	66
4.4	La distribution des énergies des barrières inverses pour les différentes configurations sélectionnées et la fonction d'ajustement appropriée $G_{Rb}(E)$	67
4.5	La distribution des énergies d'asymétrie pour les différentes configurations sélectionnées.	68
4.6	Comparaison des courbes de distribution des énergies d'activation obtenues via ART nouveau par rapport à celles reconstruites en utilisant la méthode Monte Carlo classique (MC).	70
4.7	Comparaison des courbes de distribution des barrières inverses obtenues via ART nouveau par rapport à celles reconstruites en utilisant la méthode Monte Carlo classique (MC).	71
4.8	Comparaison des courbes de distribution des énergies d'asymétrie obtenues via ART nouveau par rapport à celles reconstruites en utilisant la méthode Monte Carlo classique (MC).	71

4.9	Comparaison entre les courbes de distribution des énergies d'asymétrie générées via ART nouveau (à gauche) et celles reconstruites en utilisant la méthode Monte Carlo (MC) (à droite)	72
4.10	Courbes de libération d'énergie ^a pour des différentes températures d'implantation tel que deux doses d'implantation ont été prises 0.37 dpa et 0.0185 dpa.	73
4.11	La distribution de la fonction $\frac{\partial G_{Ac}}{\partial T}$ (E,T) pour chacune des quatre configurations (conf.1 à conf.4) à des températures différentes. $\frac{\partial G_{Ac}}{\partial T}$ (E,T) est le pourcentage des barrières accessibles pendant un intervalle dT par le système pris à une température T.	76
4.12	Le taux d'énergie libéré en fonction de la température.	77

NOTATION

Si- <i>a</i>	silicium amorphe
Si- <i>c</i>	silicium cristallin
<i>a</i> -Si:H	silicium amorphe hydrogéné
CRN	Continuous Random Network
DB	Dangling Bond
FB	Floating Bond
DSC	Differential Scanning Calorimetry
NDSC	Differential Scanning Nano-Calorimetry
SRO	Short Range Order
MRO	Medium Range Order
LRO	Long Range Order
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
EBE	E-Beam Evaporation
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine structure
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
FEM	Fluctuation Electronic Microscopy
PES	Potential Energy Surface
WWW	Wooten, Winner and Weaire
RMC	Reverse Monte Carlo
VDOS	Vibrational Density Of State
TA	Transverse Acoustic phonon
TO	Transverse Optic phonon
RDF	Radial Distribution Function
SW	The Stillinger Weber potential
mSW	The modified Stillinger Weber potential
MC	Monte Carlo Method
ART	The Activation Relaxation Technique

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le silicium amorphe Si-*a* est un matériau important dans l'industrie électronique où il joue le rôle d'un vecteur dans la fabrication de plusieurs applications. Durant ces dernières décennies, différentes études numériques et expérimentales ont été faites afin d'explorer les énigmes que recèle ce matériau, parmi lesquelles la relaxation structurale du Si-*a* qui a fait l'objet de plusieurs mesures calorimétriques [1, 2]. Il a été proposé que l'origine de cette relaxation, induite le plus souvent par un recuit thermique, est causée par une annihilation des défauts ponctuels similaires au cas d'un cristal [1]. Une étude numérique du rôle de ces défauts et plus précisément des lacunes dans ce processus a été récemment réalisée par Uri et al. [3]. Toutefois, les défauts de liaison, liaisons pendantes et liaisons flottantes, sont les défauts ponctuels bien définis [4] pour le Si-*a*. Leur implication dans le processus de relaxation est plus probable mais n'a pas encore été l'objet d'une étude approfondie.

Dans le cadre de ce travail, on examine numériquement le processus de relaxation à l'échelle atomique via la technique d'activation-relaxation (ART nouveau) [5]. Cette technique est utilisée pour relaxer une configuration initiale contenant 4000 atomes de silicium répartis aléatoirement permettant d'obtenir des modèles de Si-*a* situés dans des états de relaxation différents. Le recours à la simulation a pour but de vérifier les résultats, reliés aux effets d'un recuit thermique sur la structure d'un échantillon de Si-*a*, tels que la diminution de la distortion des angles de liaison et la diminution de la concentration des défauts [1, 6, 7].

De plus, on suit l'évolution de la surface d'énergie potentielle d'un modèle de Si-*a* durant la relaxation afin d'identifier les effets de ce processus sur cette surface et d'expliquer qualitativement les résultats macroscopiques obtenus via des mesures calorimétriques récentes de Mercure et al. [2].

Cet exposé comporte quatre chapitres. Dans les deux premiers, on parcourt les notions théoriques et les techniques utilisées et dans les deux derniers, on présente les résultats obtenus et on tire les conclusions.

Dans le premier chapitre, on expose le contexte de ce travail. Tout d'abord, on traite les propriétés du silicium et la particularité de sa phase amorphe puis on décrit quelques méthodes de préparation des modèles numériques les plus performants. Ensuite, on présente les techniques de caractérisation structurale d'un matériau amorphe et on s'intéresse aux techniques de diffraction qui sont les méthodes les plus fiables. En outre, on mentionne les défauts structuraux du Si-*a* et on donne un bref aperçu des travaux expérimentaux traitant la relaxation structurale. Les expériences de NDSC réalisées par Mercure et al. [2], similaires à celles effectuées par Sjoerd et al. [1], sont en particulier décrites en détails ainsi que les résultats issus de ces expériences.

Dans le deuxième chapitre, les outils utilisés pour réaliser notre étude ainsi que les détails des simulations effectuées sont illustrés. On présente en premier lieu le potentiel d'interaction employé, soit le potentiel de Stillinger Weber (SW), ainsi que les principales modifications apportées à ce potentiel pour modéliser la phase amorphe du silicium. Ensuite, on décrit la technique d'activation-relaxation (ART nouveau) qui est la méthode de simulation choisie. Enfin, on indique la stratégie adoptée pour premièrement relaxer le système et préparer les modèles et deuxièmement explorer la surface d'énergie potentielle.

Le troisième chapitre de cet exposé sera consacré à la présentation des outils de caractérisation numérique de la structure. En effet, on énumère les fonctions de caractérisation et on explique la manière adéquate pour modéliser chacune d'elles. En parallèle de cette étude, on compare les résultats de modélisation de ces fonctions pour Si-*a* par rapport à celles obtenus pour le Si-*c*. Ensuite, on examine les effets de la relaxation sur les paramètres et les fonctions de caractérisation de la struc-

ture : les effets de la relaxation sur l'ordre à courte distance (SRO) sont analysés à partir de l'observation des changements dans la fonction de distribution radiale et la distribution des angles de liaison alors que les effets sur l'ordre à moyenne distance (MRO) sont examinés en analysant la distribution des angles de torsion et en effectuant une statistique des anneaux pour chacun des cinq modèles sélectionnés. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous nous intéressons à l'effet de la relaxation sur la concentration des défauts de liaison.

Dans le quatrième chapitre, nous abordons les effets de la variation de la concentration des défauts sur la surface d'énergie potentielle du Si-*a*. Ces effets sont traités à travers l'analyse des surfaces énergétiques locales de quatre modèles de Si-*a* ayant des concentrations de défauts de liaison différentes. Cette analyse consiste à étudier trois distributions d'énergie : la distribution des barrières directes, la distribution des barrières inverses et la distribution des énergies d'asymétrie. Nous décrivons, à la fin de ce chapitre, l'approche envisagée afin de vérifier l'allure des courbes générées à partir des mesures récentes de nano-calorimétrie réalisées par Mercure et al. [2].

Nous clôturons ce mémoire par un rappel des principaux résultats obtenus et l'indication de quelques futures pistes de recherche.

CHAPITRE 1

L'ÉTAT AMORPHE : CAS DE SILICIUM

1.1 Introduction

Les solides amorphes ont des propriétés (structurales, électroniques, vibrationnelles, etc.) différentes de celles des solides cristallins. L'analyse expérimentale de leur structure est accessible par l'utilisation de certaines techniques telles que les techniques de diffraction. En outre, l'étude numérique de ces matériaux nécessite la préparation de modèles où plusieurs techniques de simulation peuvent être employées. Pour étudier les propriétés des solides amorphes, le silicium amorphe Si-*a* est utilisé le plus souvent comme prototype.

Dans ce chapitre, on traite premièrement l'état amorphe et plus particulièrement de silicium. On illustre ses différentes propriétés puis on présente certaines méthodes de préparation des modèles numériques de ce matériau telles l'algorithme WWW et la méthode Monte Carlo Inverse (RMC). Ensuite, on cite les techniques expérimentales permettant d'analyser la structure des solides amorphes et on décrit brièvement les techniques de diffraction les plus utilisées.

Enfin, on donne un bref aperçu des travaux expérimentaux examinant la relaxation structurale du Si-*a* et on s'intéresse aux mesures de nano-calorimétrie différentielle à balayage (NDSC) effectuées par Mercure et al. [2] à partir desquelles on peut interpréter le rôle des défauts de liaison sur la libération d'énergie au cours d'un processus de relaxation. Les expériences de NDSC réalisées sont décrites et les courbes résultantes sont analysées.

1.2 L'état amorphe

Les solides amorphes ou non-cristallins sont caractérisés par un arrangement non périodique désordonné des atomes à l'opposé des cristaux.

Il est impossible de reproduire dans ce genre de matériaux la structure à partir de la position d'un seul atome ou d'un ensemble d'atomes par un seul type de translation ou rotation. Cet état amorphe caractérisant ce type de solides est alors dépourvu de l'ordre à grande distance (LRO) c'est-à-dire pour des distances typiques supérieures à 20 Å.

En revanche, un matériau amorphe conserve l'ordre à courte distance (SRO) qui correspond à des distances comprises approximativement entre 2 Å et 5 Å et même un ordre à moyenne à distance (MRO) localisé à peu près entre 5 Å et 20 Å [8] à cause de l'environnement chimique similaire à celui d'un cristal. Cet ordre dans la structure peut être identifié à travers l'analyse de certains paramètres tels que l'angle de liaison θ et l'angle de torsion Φ (fig. 1.1).

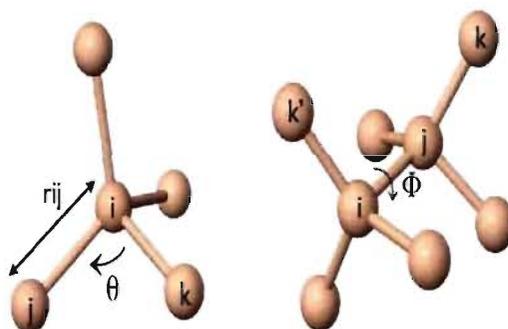


Figure 1.1 : Les paramètres définissant l'ordre à courte distance et à moyenne distance.

1.3 Le silicium

En 1824, le chimiste Suédois J. Berzelius a découvert le silicium. Dans l'état fondamental, cet élément a pour configuration électronique : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$. Il appartient à la quatrième colonne de la classification périodique et possède 4 électrons de valence. On dit qu'il s'agit alors d'un élément tétravalent ou bien que sa coordinence est égale à 4.

1.3.1 Intérêts

Le silicium possède une importance majeure dans l'industrie électronique et en particulier en micro-électronique où il entre dans la fabrication des circuits intégrés, des mémoires, etc.

L'intérêt de cet élément provient aussi de son abondance dans la croûte terrestre dont 30 % de la masse est constituée de silicium sous forme de silicate (sable, quartz, granit, argile, mica, etc.) [9]. En outre, ce matériau peut adopter une structure cristalline ou amorphe.

Théoriquement, le Si-*c* est considéré comme un prototype pour étudier la phase cristalline des semi-conducteurs et le Si-*a* sert de prototype pour examiner les matériaux désordonnés tétravalents.

1.4 Le silicium cristallin Si-*c*

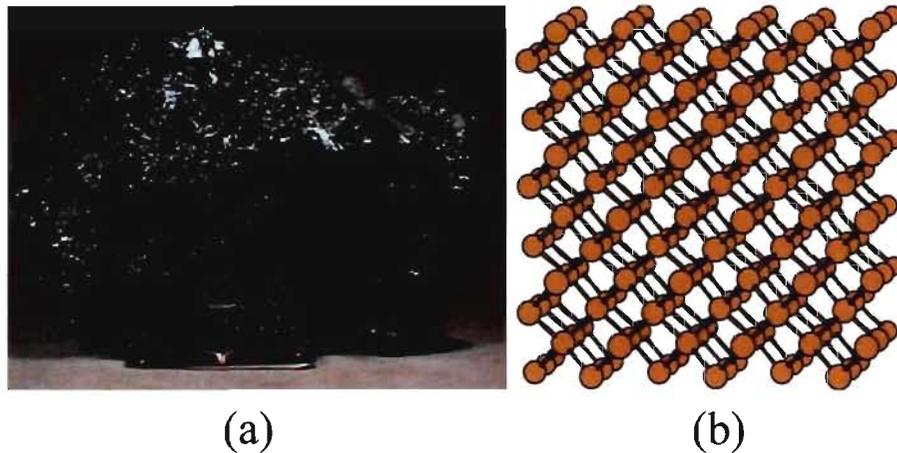


Figure 1.2 : (a) est le minéral de silice ^a et (b) est un modèle de silicium cristallin.

^a<http://www.galleries.com/minerals/elements/silicon/silicon.jpg>.

Le silicium cristallise en structure diamant et son réseau de bravais est constitué de deux réseaux cubiques à faces centrées imbriqués dont la maille est $a = 5.43 \text{ \AA}$.

La maille élémentaire est formée de deux atomes situés aux coordonnées $(0, 0, 0)$ et $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$.

Le Si-*c* a une structure tétraédrique avec une longueur de liaison Si-Si égale à 2.35 Å et un angle de liaison correspondant à 109.47° [10]. Dans l'état cristallin idéal, les atomes de Si sont placés d'une manière ordonnée et périodique (fig. 1.2 (b)).

Le Si en structure cristalline se comporte comme un isolant à très faible température et comme un conducteur à très haute température. Il s'agit donc d'un semiconducteur. Pour modifier les propriétés électroniques du Si-*c*, on a recouru au dopage et on parle alors d'un semiconducteur extrinsèque. Ce dopage a pour but d'augmenter le nombre d'électrons dans la bande de conduction ou les trous dans la bande de valence.

De plus, ce semiconducteur peut s'associer à son oxyde SiO₂ (la silice), qui est un isolant, pour former une interface Si-SiO₂ critique pour la réalisation des composantes en microélectronique [9, 11].

1.5 Le silicium amorphe Si-*a*

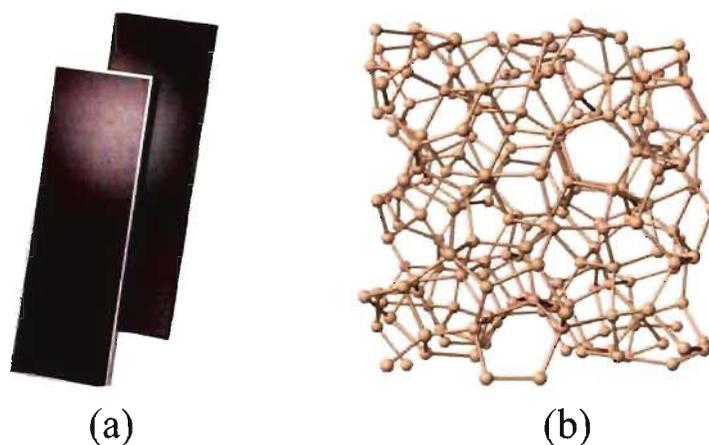


Figure 1.3 : (a) sont des modules solaires au silicium amorphe ^b et (b) est un modèle de silicium amorphe.

^b<http://www.boutiquesolaire.com/doc/amorphes.pdf>.

La structure du silicium amorphe est bien décrite par le modèle du réseau aléatoire continu (CRN). Ce modèle, conçu pour décrire la structure des verres à base de silice, a été introduit par W. H. Zachariasen [12] en 1932 et il caractérise bien les semi-conducteurs amorphes tétravalents tel que le Si-*a*.

En effet, un tel modèle se caractérise par l'absence de l'ordre à grande distance (LRO), de toutes traces de cristallinité et de cavités dans sa structure. De plus, les liaisons de chaque atome du modèle CRN sont satisfaites.

Dans le Si-*a*, la longueur de liaison Si-Si et l'angle de liaison Si-Si-Si ne dévient que légèrement par rapport à leurs valeurs dans la structure tétraédrique idéale. En fait, la distortion des angles de liaison varie de 7° à 12° [2] et la longueur moyenne des liaisons Si-Si est supérieure de 1.9 % par rapport à la valeur correspondante dans la phase cristalline [13].

Le silicium est 1.8 % moins dense dans sa phase amorphe [14] et la coordinence est strictement inférieure à 4 selon la plupart des études expérimentales [6, 7]. Ce résultat expérimental est en contradiction avec la propriété de coordinence du modèle CRN. Cette propriété est cependant satisfaite par les modèles numériques de haute qualité [15]. Ces modèles ont d'autres propriétés structurales similaires à celles observées pour des échantillons expérimentaux.

De plus, la température de fusion du Si-*a* correspond à 1420 K comparée à 1685 K pour le Si-*c* [16].

Le Si-*a* est préparé le plus souvent sous forme de films minces. Ses propriétés changent en fonction de la méthode de préparation envisagée telle que le bombardement ionique [1], le dépôt par évaporation par faisceau d'électrons (EBE) [17], l'implantation ionique [6], l'irradiation électronique [18] et la pulvérisation cathodique qui sont des méthodes de dépôt physique en phase vapeur (PVD) [19]. Une autre méthode de préparation possible est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [11, 19]. Contrairement à d'autres solides amorphes, il est impossible de le préparer en utilisant la trempe rapide (Melt-quenching) [20].

Ce matériau présente des inconvénients comme la faible mobilité des porteurs libres et l'abondance des défauts dans la structure. Il est difficile expérimentalement

d'obtenir une faible densité de défauts dans sa structure. Pour rendre ce matériau utilisable pour les applications en microélectronique, il faut saturer les liaisons pendantes. Le meilleur candidat pour effectuer ce rôle de passivation est l'hydrogène. La proportion d'hydrogène qui peut être introduite pour passiver les liaisons pendantes dépend de la méthode de préparation du Si-*a* et est de l'ordre de 10 % ou plus [11, 21, 22].

Suite à la passivation des liaisons pendantes, on obtient le dérivé hydrogéné du silicium amorphe *a*-Si:H. Sous cette forme, le Si-*a* est technologiquement utile et présente plusieurs avantages. Ainsi, il est possible de le déposer sur de grandes surfaces planes ou de formes variées (cylindriques, sphériques, etc) grâce à son état amorphe permettant l'obtention de cellules avec des couches minces et donc d'économiser de la matière [23]. Parmi les applications résultantes, on peut d'abord citer les écrans plats à cristaux liquides (LCD) de technologie TFT (Thin-Film Transistor) [21] figurant dans les télévisions, les ordinateurs et les terminaux de communication. Une autre application consiste en la fabrication de cellules photovoltaïques [24]. Les principaux avantages du *a*-Si:H sont :

- un faible coût de fabrication étant donné que la température de dépôt dans un réacteur de plasma d'un tel matériau ne dépasse pas 240 °C [21] ;
- une forte absorption de la lumière visible (utile pour les cellules solaires) ;
- un gap plus élevé de 1.7 eV [21] par rapport à un gap indirect de 1.17 eV pour Si-*c*.

Le *a*-Si:H est dopable et a des propriétés de photoconduction similaires à celles du silicium cristallin [21].

1.6 Les modèles numériques de Si-*a* : méthodes de préparation

Actuellement, il existe diverses méthodes numériques permettant de préparer des modèles de Si-*a*. Les méthodes qui peuvent être employées sont l'algorithme WWW [25, 26], la technique d'activation-relaxation (ART nouveau) [27–30], la

dynamique moléculaire (MD) [31], la méthode Monte Carlo Inverse (RMC, Reverse Monte Carlo) [32–35], etc. La qualité du modèle numérique dépend de la méthode de simulation et du potentiel d'interaction employés. Ce point sera discuté dans le deuxième chapitre.

Dans cette section, on s'intéresse aux méthodes WWW et RMC. On ne décrit pas la méthode de dynamique moléculaire car il n'y a pas de modèles de haute qualité obtenus via cette technique. La technique d'activation-relaxation, qui génère des modèles de haute qualité, sera quant à elle décrite dans le deuxième chapitre.

1.6.1 L'algorithme WWW

L'algorithme WWW a été inventé par trois chercheurs : Wooten, Winer et Weaire [25, 26]. Il est construit selon l'approche de Sillium aboutissant à la génération des modèles de type CRN.

L'approche WWW nécessite la connaissance des positions spatiales des N atomes formant une configuration initiale et une liste de $2N$ liaisons reliant l'ensemble des atomes. Elle se base sur un mécanisme de réarrangement des liaisons ou de permutation des liaisons. La transposition des liaisons inclut quatre atomes A, B, C et D (voir fig. 1.4). Il s'agit d'une étape élémentaire de WWW au cours de laquelle il y a permutation de deux liaisons.

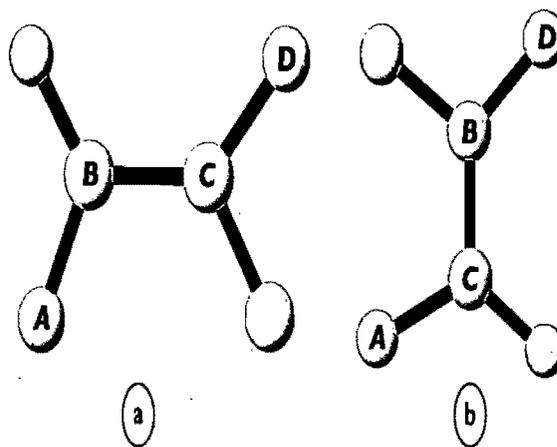


Figure 1.4 : la permutation des liaisons suite à une étape WWW élémentaire. (a) est avant la permutation et (b) est après la permutation.

La génération d'un modèle CRN commence par un modèle en structure diamant dans une boîte cubique. Cette structure initiale subit un grand nombre d'étapes WWW élémentaires afin d'y introduire un peu de désordre. Cette étape initiale correspond à l'amorphisation du système.

Dans ce genre de simulation, des conditions aux limites périodiques sont appliquées au système. L'approche utilisée ainsi suit la convention de l'image la plus proche.

Après l'amorphisation initiale de la structure, l'application aléatoire d'un nombre donné de permutations de liaisons suivie d'une minimisation de l'énergie de la structure est alors la stratégie adoptée dans l'algorithme. Cette minimisation est effectuée en utilisant le potentiel de Keating [36] :

$$V = \frac{3}{16} \frac{\alpha}{d^2} \sum_{\langle ij \rangle} \left(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} - d^2 \right)^2 + \frac{3}{8} \frac{\beta}{d^2} \sum_{\langle ijk \rangle} \left(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik} + \frac{1}{3} d^2 \right)^2, \quad (1.1)$$

où α et β sont les constantes de rappel associées respectivement à l'étirement de la liaison et de la variation l'angle de liaison. Ces deux paramètres sont ajustés de manière à reproduire les propriétés élastiques du cristal déterminées expérimentalement. Leurs valeurs usuelles pour le cas du silicium sont $\alpha = 2.965 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ et $\beta = 0.285\alpha$. La variable d est aussi une constante et correspond à la longueur de la liaison Si-Si dans la structure diamant.

Ce potentiel de Keating nécessite une liste explicite de liaisons pour évaluer les interactions atomiques ce qui implique que l'interaction entre deux atomes ne soit prise en considération seulement si leur liaison figure dans cette liste. Cette condition limite l'utilisation de ce potentiel et le rend inadéquat pour étudier la dynamique de la structure.

L'acceptation de la configuration obtenue après chaque minimisation de l'énergie de la structure se base sur le critère de Metropolis [37] :

$$P = \min \left[1, \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \right] \quad (1.2)$$

ΔE est la différence d'énergie entre la configuration initiale et la configuration obtenue après la minimisation et T est une température de Metropolis. L'acceptation est effectuée d'une manière stochastique et pondérée par une fréquence proportionnelle au facteur de Boltzmann $\exp(-\frac{\Delta E}{k_B T})$.

Il faut noter qu'avec cette approche la convergence vers un état relaxé et l'obtention d'un modèle avec des propriétés structurales satisfaisantes n'est pas toujours garantie. Cependant, des configurations ayant une distortion des angles de liaison égale à 10.51 degrés ont pu être préparées [38].

Ayant pour objectif de diminuer la distortion des angles de liaison, Mousseau et Barkema [15] ont apporté des modifications à l'algorithme original, parmi lesquelles on peut citer :

1. La structure de la configuration initiale est constituée d'un ensemble d'atomes aléatoirement placés dans une boîte cubique de telle sorte que la distance séparant deux atomes ne doit pas être inférieur à 2.3 Å. Cette modification inhibe toute trace possible de la structure cristalline.
2. Le recours à la relaxation locale est adopté autant que possible comme une stratégie supplémentaire. En d'autres termes, dans certains cas, au lieu de relaxer tous les atomes de la configuration résultante de l'application aléatoire des permutations des liaisons, seulement les atomes localisés à côté de la zone où s'est déroulé le réarrangement des liaisons sont relaxés. Les forces sont ainsi calculées uniquement pour ce amas d'atomes.
3. L'énergie de la configuration qui sera obtenue comme résultat de l'algorithme WWW est estimée avant l'application des premières permutations des liaisons et est rectifiée après chaque minimisation. Cette énergie sert à établir le seuil qui est utilisé dans l'acceptation ou le rejet des permutations appliquées. Dans le cas d'acceptation des permutations, la configuration issue de la minimisation sera acceptée en se basant sur la différence d'énergie de cette configuration et du seuil estimé.

Comme conséquences de ces modifications, le nombre d'étapes de relaxation est considérablement diminué par rapport à celui que l'algorithme original nécessite et des configurations de 1 000 atomes dont la déviation des angles de liaison $\Delta\theta$ égale à 9.20 degrés ont été générées.

Enfin, les dernières améliorations à WWW sont faites par Vink et al. [39] et consistent en la parallélisation de l'algorithme modifié. Des modèles contenant 200 000 atomes de Si ont pu être construits par cette méthode.

Les propriétés structurales des modèles préparés via le WWW original ou le WWW modifié (mWWW) sont présentés dans le deuxième chapitre (voir fig. 2.2).

1.6.2 Monte Carlo Inverse (RMC)

La méthode de Monte Carlo Inverse (RMC) a été développée par R. L. McGreevy et L. Pusztai pour modéliser principalement les liquides et les verres [33]. Les propriétés structurales des modèles à obtenir sont imposées au modèle simulé. Il s'agit d'une méthode de type Monte Carlo (MC) vu qu'elle permet la génération d'un ensemble de configurations indépendantes les unes par rapport aux autres formant ainsi une chaîne de Markov. Contrairement à la méthode Monte Carlo directe (MC), cette technique n'utilise pas des potentiels d'interaction pour minimiser l'énergie du système.

Les positions des atomes du modèle simulé sont reconstruites de manière à reproduire les données expérimentales disponibles telles que le facteur de structure $S(Q)$ et la densité [33]. La méthode a l'inconvénient de ne pas converger vers une seule structure de point de vue physique.

Dans chaque étape de cette méthode, un atome ou d'un ensemble d'atomes subissent un déplacement dont la direction est aléatoire et le module est choisi. Il faut noter qu'une distance seuil, correspondant à la distance interatomique, est imposée afin d'empêcher le chevauchement entre les atomes. L'acceptation de la nouvelle configuration obtenue après le déplacement appliqué est basée sur l'algorithme de Metropolis. Cependant, elle n'est pas liée à un critère d'énergie mais à un autre critère χ^2 associé à la différence entre les données calculées et les données

expérimentales.

Ce critère χ^2 correspond à la fonction de coût et il est défini comme suit [33, 40] :

$$\chi^2 = \sum_i \left[\text{les données expérimentales (i)} - \text{les données calculées (i)} \right]^2 \quad (1.3)$$

Le critère de Metropolis [37] est alors :

$$P = \min \left[1, \exp\left(-\frac{\Delta\chi^2}{\sigma^2}\right) \right], \quad (1.4)$$

où σ est une mesure d'incertitude dans les données expérimentales.

L'algorithme adopté par McGreevy n'a pas abouti à la génération de modèles de haute qualité. C'est pourquoi Biswas et al. [32] ont apporté des modifications à l'algorithme original en ajoutant d'autres contraintes sur la distortion de l'angle de liaison et d'autres données expérimentales issues de l'expérience de microscopie électronique à fluctuation (FEM).

La fonction de distribution radiale utilisée ici est celle d'un modèle de haute qualité obtenu via l'algorithme WWW modifié par Mousseau et Barkema. La configuration de départ est constituée de 500 atomes de Si répartis aléatoirement dans la boîte de simulation. Une seule étape de relaxation en utilisant un potentiel quantique DFT dans l'approximation (LDA), tel qu'implanté dans le code SIESTA [41, 42], suffit pour déplacer le modèle, obtenu via la méthode de RMC améliorée déjà décrite, vers un minimum. Pour vérifier la structure électronique, Biswas et al. ont examiné la densité d'états électroniques (EDOS) de leur modèle.

Le modèle de Si-*a*, préparé ainsi par Biswas et al., est caractérisé par une distortion de l'angle de liaison $\Delta\theta = 12.50^\circ$ et une coordinence de 3.85 proche de la valeur expérimentale mesurée par Laaziri et al. [6]. Ces propriétés structurales figurent dans le tableau 2.2 du chapitre 2.

1.7 Méthodes d'analyse de la structure des solides amorphes

La structure des amorphes est accessible par diverses méthodes expérimentales telles que les techniques diffraction, la résonance magnétique nucléaire NMR[43] et la spectrométrie Mössbauer. Les deux dernières méthodes sont adéquates pour étudier les propriétés statiques et dynamiques des matériaux amorphes. On utilise aussi la technique XANES[44], la technique EXAFS [45–47], la spectroscopie Raman[48, 49] et le microscope à fluctuation électronique FEM[50, 51] approprié pour examiner l'ordre à moyenne distance(MRO) dans la structure.

Chacune de ces méthodes a des avantages et aussi des inconvénients. Pour une meilleure étude de la structure, une combinaison de diverses méthodes est utile. Étant donné que les techniques de diffraction sont les plus utilisées, nous nous limiterons à la description de ces méthodes.

1.8 Les techniques de diffraction

Parmi les techniques de diffraction, on peut citer la diffraction des rayons X [6], la diffraction des électrons et la diffraction des neutrons[52, 53].

Il s'agit dans ces cas de mesurer l'intensité du signal diffracté en fonction des angles de diffusion. Le choix du rayonnement à utiliser dépend de l'épaisseur de l'échantillon disponible (100 Å à 1 μm pour les électrons, 10 à 100 μm pour les rayons X et 1 mm à 1 cm pour les neutrons) ainsi que de l'élément étudié. À titre d'exemple, les neutrons sont adéquats pour l'étude de la position structurale des éléments légers comme le lithium (Li) et l'hydrogène (H) car ils sont des particules non chargées qui interagissent directement avec le noyau et ne seront pas diffusés par les électrons, à l'opposé des rayons X.

Le paramètre qui peut être déterminé à partir des expériences de diffraction est la fonction de distribution radiale (voir chapitre 4). Celle-ci est obtenue à partir d'une analyse de Fourier de la courbe expérimentale de diffraction. La résolution expérimentale obtenue de cette fonction est proportionnelle à la gamme des vecteurs d'ondes Q balayée dans l'espace réciproque. La haute résolution est devenue pos-

sible grâce à l'utilisation des sources de rayonnement synchrotron pour lesquelles la couverture d'une partie plus grande de l'espace des Q , de 0.5 à 50 \AA^{-1} [7], est rendue accessible.

Les mesures de diffraction permettent alors d'avoir une idée moyenne sur les distances interatomiques ainsi que sur le nombre d'atomes qui se trouvent dans la sphère qui renferme les plus proches voisins, ce qui correspond à une mesure de la coordinence. De plus, il est possible de déterminer le nombre de coordination au niveau de la seconde et même de la troisième couche d'atomes.

Les résultats de caractérisation de la structure issus de ces expériences de diffraction sont utiles pour tester la pertinence des modèles numériques et pour générer des modèles comme c'est le cas dans la méthode RMC. De plus, ils peuvent être calculés pour des modèles numériques. C'est un sujet qui sera traité au troisième chapitre.

1.8.1 Les défauts dans la structure de Si-*a*

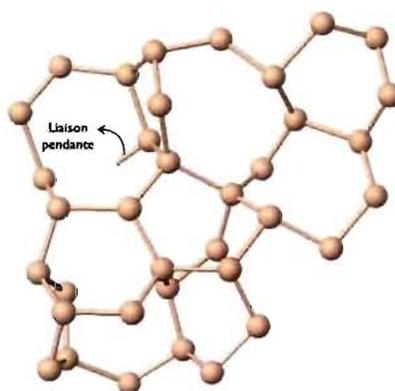


Figure 1.5 : La Liaison pendante.

Les défauts ponctuels les mieux connus sont les défauts de coordination ou de liaison [4]. Il existe deux types de défauts de liaison :

- La liaison pendante (DB, Dangling Bond) où une seule liaison n'est pas satisfaite et l'atome considéré est trivalent. Ce type de défauts est le défaut dominant dans la structure du Si-*a* et donne lieu à un signal de résonance

paramagnétique (RPE) avec $g = 2.0055$ [54]. Ce résultat est obtenu par résonance de spin électronique (ESR), une expérience qui permet d'exciter les spins électroniques. La liaison pendante est détectée exclusivement dans le cas où un électron n'est pas apparié et est à l'origine des états localisés dans la bande interdite.

- La liaison flottante (FB, Floating Bond) qui correspond au cas où un atome forme plus de quatre liaisons avec ces voisins. Ce type de défauts n'est pas détectable par ESR. Pour le cas de l'atome de silicium, l'orbitale 3s est remplie et deux électrons occupent chacun une orbitale, soit $3p_x$ et $3p_y$. Dans le cas où l'atome de Si est lié, par exemple, à cinq autres atomes, un électron est délocalisé entre les orbitales $3p_z$ des cinq atomes.

Il résulte de ce qui précède qu'il y a une sous-estimation de la concentration des défauts de liaison dans la structure. Les défauts déjà décrits sont a priori les défauts intrinsèques, primitifs et conjugués propres au Si-*a*. Les liaisons pendantes en particulier affectent la densité d'états électroniques (EDOS) [55–57] et la densité d'états vibrationnels [58].

D'autres travaux ont suggéré l'existence d'autres types de défauts ponctuels similaires au cas d'un cristal tels que la lacune [4, 13, 59, 60] et l'interstitiel. Par exemple, des études de solubilité et de diffusion de cuivre [61] dans le silicium amorphe ont été utilisées pour estimer le pourcentage des lacunes présentes dans la structure.

1.8.2 La relaxation structurale et les défauts

La relaxation structurale traduit les effets de l'évolution du système vers un état énergétiquement plus stable sur la structure. Cette évolution peut être induite expérimentalement par un recuit thermique ou étudiée numériquement par diverses méthodes.

L'explication du déroulement de la relaxation de la structure du Si-*a* a fait l'objet de plusieurs suggestions. La première suggestion propose que la relaxation structurale se fait localement ; chaque unité structurale subit une réorganisation

se manifestant à travers la variation de la distortion des angles de liaison. Cette suggestion est basée sur certaines mesures effectuées par spectroscopie Raman [62].

La deuxième suggestion relie la relaxation à un processus d'annihilation des défauts [1]. Ces défauts sont supposés être similaires aux défauts ponctuels du Si-*c*.

La comparaison des courbes de libération de chaleur pour le cas Si-*c* avec celles obtenues pour le Si-*a* est à la base de cette idée de la corrélation entre les défauts ponctuels et la relaxation structurale. Cette même approche est utilisée pour déterminer la nature des défauts existant dans la structure du Si-*a*.

Il est à noter que la majorité des mesures employées pour détecter les défauts et comprendre le phénomène de relaxation sont des mesures calorimétriques.

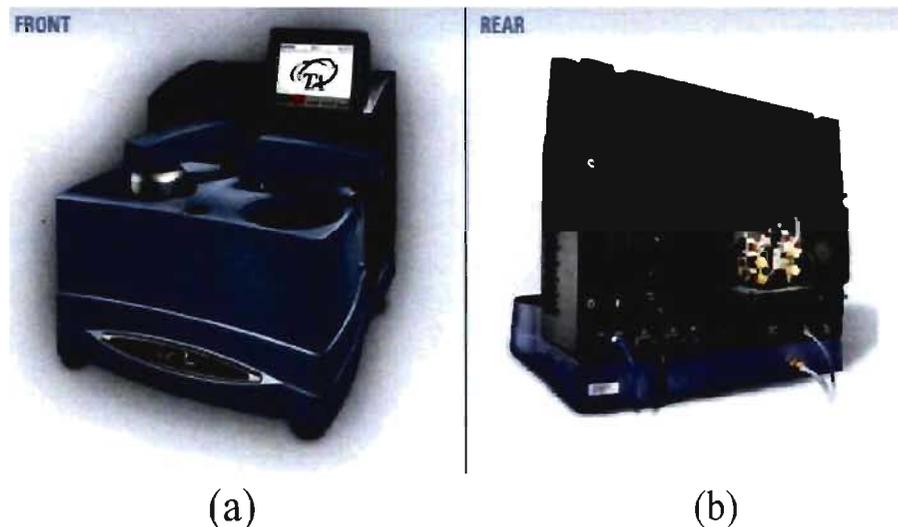


Figure 1.6 : Un exemple de calorimètre différentiel à balayage (DSC) ^c. (a) est une vue de face et (b) est une vue d'arrière .

^c<http://www.directindustry.fr/tab/DSC.html>.

1.8.2.1 Le comportement thermique du Si-*a* : l'expérience de nano-Calorimétrie.

Le comportement thermique du silicium amorphe durant un processus de relaxation a été étudié par Mercure et al. en effectuant des mesures de nano-calorimétrie

différentielle à balayage [43, 63].

Il s'agit d'une technique avec laquelle on mesure des différences d'échange de chaleur entre un échantillon à analyser (Si-*a* implanté [2]) et un autre pris comme référence (Si-*c* [2]) en fonction de la température de l'échantillon à analyser. Ces deux échantillons sont soumis à la même programmation de température.

La nano-calorimétrie est utilisée, au lieu de la calorimétrie, surtout pour faire des implantations à basse température suivies de mesures sans augmenter la température entre les deux. De plus, cette technique est sensible à des variations d'énergie de l'ordre du nanojoule d'où son aspect nano-calorimétrique.

Il est à noter que les mesures calorimétriques se font d'une manière indirecte. En fait, il faut passer par une mesure du courant I et de la tension V . Le courant I mesuré passe à travers un nano-calorimètre comportant une membrane de Si_3N_x d'épaisseur égale à 150 nm et une couche métallique de platine (Pt) ayant 500 μm d'épaisseur. La tension V est récupérée à la sortie de la couche Pt. Ces mesures permettent de calculer la puissance (VI) et la résistance ($\frac{V}{I}$). Chaque valeur de résistance calculée correspond à une valeur de température de balayage donnée.

Dans l'expérience de Mercure et al. [2] qui est décrite ici, un échantillon de silicium amorphe est implanté avec des ions de silicium Si^- à des fluences différentes et à deux températures distinctes 133 K et 297 K. Après chaque implantation de l'échantillon, un balayage est réalisé entre la température d'implantation et 775 K pendant 15 ms avec un taux de chauffage égal à environ 40 000 K/s. Ceci implique que la cristallisation du système n'a pas pu avoir lieu car la température de cristallisation de Si-*a* est estimée à 950 K.

D'après l'allure des courbes issues de cette expérience (fig. 1.7), on constate que le taux d'énergie libéré au cours de la relaxation est quasi-indépendant de la température de balayage et dépend de la température d'implantation de l'échantillon. En effet, dans le cas où la fluence égale à 0.2 dpa, on remarque que le taux d'énergie libérée correspond à environ 300 nJ/K pour une température d'implantation de 133 K et est égal approximativement à 200 nJ/K pour une température d'implantation de 297 K.

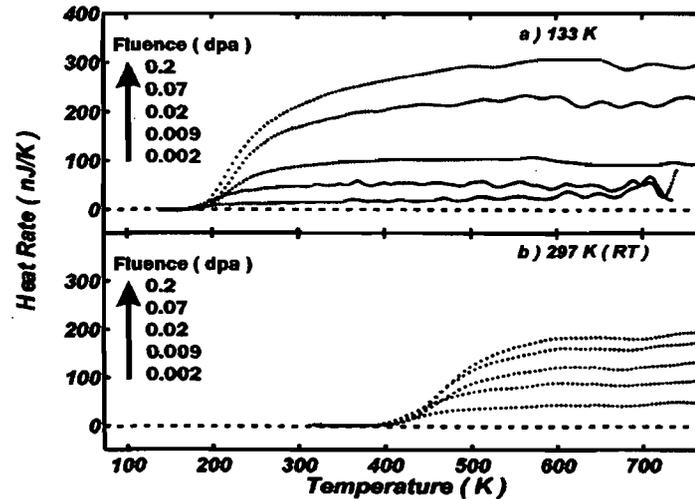


Figure 1.7 : Courbes de libération d'énergie ^c pour différentes fluences d'implantation des ions Si⁻ de 33 KeV dans un échantillon de Si-*a* sur une surface de 0.5×7 mm². (a) 133 K et (b) 297 K (RT) (Température ambiante).

^c Ces courbes sont prises de la référence de Mercure et al. [2].

En outre, ce taux augmente en fonction de la fluence des ions Si⁻ implantés. Comme il est attendu que l'augmentation de la fluence fait croître le nombre de défauts de liaison, on devrait observer une dépendance entre la concentration des défauts dans la structure initiale et la chaleur libérée au cours de la relaxation. Selon cette hypothèse, qui reste à vérifier, plus on a des défauts dans la structure, plus il y aura de chaleur libérée au cours de la relaxation.

L'énergie de relaxation libérée dépend-elle alors de taux de défauts dans la structure initiale? On aura la réponse à cette question dans le chapitre 4.

1.9 Sommaire

Le silicium amorphe garde l'ordre à courte distance et ne conserve pas l'ordre à longue distance caractérisant la structure du silicium cristallin. La forme hydrogénée de ce matériau est celle utile d'un point de vue technologique.

Diverses méthodes peuvent être employées pour modéliser une telle structure comme le WWW et le RMC. Cette structure est contaminée par des défauts de liaisons, les liaisons pendantes et les liaisons flottantes. Dans la dernière partie de ce chapitre, on a mentionné l'influence probable de la concentration de ces défauts sur le comportement thermique du silicium amorphe déjà étudié via la nano-calorimétrie [2].

Une étude numérique d'une telle structure avec une technique de simulation appropriée est nécessaire afin de vérifier cette influence. Le recours à la simulation a pour but d'identifier les processus physiques qui rendent compte des observations expérimentales.

Dans le chapitre suivant, on décrit l'approche de la technique d'activation-relaxation (ART nouveau) utilisée et le potentiel de Stillinger-Weber dans sa version modifiée (mSW) choisi pour définir les interactions des atomes dans le Si-*a*.

CHAPITRE 2

LA SIMULATION : L'APPROCHE ET LE POTENTIEL D'INTERACTION

2.1 Introduction

Nous avons décrit, dans le chapitre précédent, deux méthodes de préparation numérique des modèles de Si-*a*, soit l'algorithme WWW et la méthode Monte Carlo Inverse (RMC). D'autres techniques peuvent être envisagées telles que la technique d'activation-relaxation (ART nouveau) [5]. Cette approche est choisie pour effectuer nos simulations. Elle a l'avantage de ne pas se restreindre à la préparation des modèles. D'ailleurs, elle permet l'exploration de la surface d'énergie potentielle locale dont les résultats et les conséquences seront illustrés dans le chapitre 4.

Cette technique de simulation exige le recours à un potentiel d'interaction ou un champs de forces. Le potentiel empirique de Stillinger et Weber, dont deux des paramètres sont réajustés par Vink et al. en 2002 [64] afin de simuler le comportement vibrational des atomes dans le Si-*a*, est incorporé dans cette technique.

Dans ce chapitre, nous présenterons le potentiel de Stillinger Weber employé pour l'évaluation des forces et des énergies du système puis nous décrirons les modifications apportées à ce potentiel pour modéliser la phase amorphe du silicium. Nous passerons par la suite à la description en détails de la technique de simulation adoptée, ART nouveau, et nous préciserons les tâches qu'elle a accomplies.

2.2 Les potentiels d'interaction

L'évaluation de l'énergie d'interaction se fait le plus souvent soit en utilisant la mécanique quantique, dans quel cas on utilise certaines approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger (comme c'est le cas pour les potentiels quantiques DFT), soit en envisageant des méthodes approximatives telles que les potentiels empiriques.

2.2.1 Les potentiels empiriques

Les potentiels empiriques sont des méthodes approchées pour déterminer l'énergie du système. Ce type de potentiels contient des paramètres ajustés de manière à reproduire les propriétés du système qui sont déterminées soit expérimentalement, soit à partir des calculs ab-initio.

Plusieurs potentiels ont été suggérés pour décrire les différentes phases du silicium comme le potentiel de Keating [36], le potentiel de Tersoff [65], EDIP [66] et le potentiel de Stillinger Weber (SW)[67, 68].

Cependant, le potentiel SW dans sa version modifiée (mSW) a l'avantage de permettre la préparation de modèles du Si-*a* de haute qualité [64].

2.2.1.1 Le potentiel de Stillinger Weber (SW)

Ce potentiel empirique a été proposé en 1985 par Stillinger et Weber [67, 68]. Il compte huit paramètres (voir tab. 2.1) qui ont été ajustés initialement pour modéliser la phase cristalline et la phase liquide du silicium.

Paramètre	SW originale	SW modifié
ϵ (eV)	2.16826	1.64833
A	7.049556277	7.049556277
B	0.6022245584	0.6022245584
σ (Å)	2.0950	2.0950
p	4	4
a	1.8	1.8
λ	21.0	31.5
γ	1.20	1.20

Tableau 2.1 : Les paramètres du potentiel SW dans la version originale et dans la version modifiée. ϵ et λ sont les paramètres qui distinguent la version originale du potentiel à celle modifiée.

L'ajustement de ces paramètres a été fait de telle sorte que le point de fusion trouvé par dynamique moléculaire égal à 1410 °C et que les valeurs du paramètre de maille et de l'énergie atomique soient celles observées à 0 K [67].

Ce potentiel a permis d'aborder différents sujets de recherche tels que les vibrations du réseau [69, 70], les défauts ponctuels [71, 72], les clusters [73] et les surfaces [74]. L'avantage du potentiel SW est qu'il ne nécessite pas une liste explicite de liaisons pour le calcul des énergies et des forces au contraire du potentiel de Keating (voir chap.1).

Le potentiel SW inclut un terme à deux corps et un terme à trois corps. L'expression de l'énergie totale est donnée par :

$$V = \epsilon A \left[\sum_{\langle ij \rangle} v_{ij}^{(2)}(r_{ij}) + \frac{\lambda}{A} \sum_{\langle jik \rangle} v_{jik}^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) \right]. \quad (2.1)$$

La somme sur $\langle ij \rangle$ désigne une somme sur toutes les paires i-j et la somme sur $\langle jik \rangle$ inclut tous les triplets j-i-k.

Le terme à deux corps peut être exprimé comme suit :

$$v_{ij}^{(2)}(r_{ij}) = \left[B \left(\frac{r_{ij}}{\sigma} \right)^{-p} - 1 \right] \exp \left(\frac{1}{\frac{r_{ij}}{\sigma} - a} \right) \Theta \left(a - \frac{r_{ij}}{\sigma} \right) \quad (2.2)$$

Tandis que le terme à trois corps a pour expression :

$$v_{jik}^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \exp \left(\frac{\gamma}{\frac{r_{ij}}{\sigma} - a} + \frac{\gamma}{\frac{r_{ik}}{\sigma} - a} \right) (\cos \theta_{jik} - \cos \theta_t)^2 \Theta \left(a - \frac{r_{ij}}{\sigma} \right) \Theta \left(a - \frac{r_{ik}}{\sigma} \right) \quad (2.3)$$

$\Theta(x)$ est la fonction Heaviside et θ_t est l'angle tétraédrique idéal tel que $\cos \theta_t = -\frac{1}{3}$. ϵ et σ sont respectivement l'unité d'énergie et l'unité de longueur. La forme du potentiel SW présentée est celle utilisée dans la modélisation.

En analysant le potentiel SW, on peut constater en premier lieu qu'il s'annule quand la valeur de $r = a\sigma$. Ce rayon de coupure limite la liste des voisins qui contribuent dans le calcul de l'énergie. Par conséquent, au delà de cette distance les interactions interatomiques sont négligées.

En second lieu, on peut remarquer que le terme à trois corps $v_{jik}^{(3)}$ (voir eq. (2.3)) s'annule quand $\theta = \theta_t$ et donc favorise l'angle tétraédrique lorsque

le système est situé dans un minimum (voir paragraphe 2.3.1.1).

Pour modéliser la phase amorphe du Si, une modification ad hoc consistant à augmenter le terme à trois corps de 50 % est initialement envisagée [75]. Cette modification a seulement permis la génération des modèles ayant des fonctions de distribution radiale similaires à celles obtenues expérimentalement.

En 2002, un réajustement de deux paramètres de ce potentiel, ϵ et λ , (voir tab. 2.1) a été effectué par Vink et al.[64]. En effet, leurs valeurs sont modifiées de telle façon que la position du pic du mode transversal optique (TO) et celle du pic du mode transversal acoustique (TA) figurants dans la densité d'états vibrationnels (VDOS) déterminée pour des modèles numériques du Si-*a* soient identiques à celles figurants dans la VDOS obtenue expérimentalement (voir fig. 2.1).

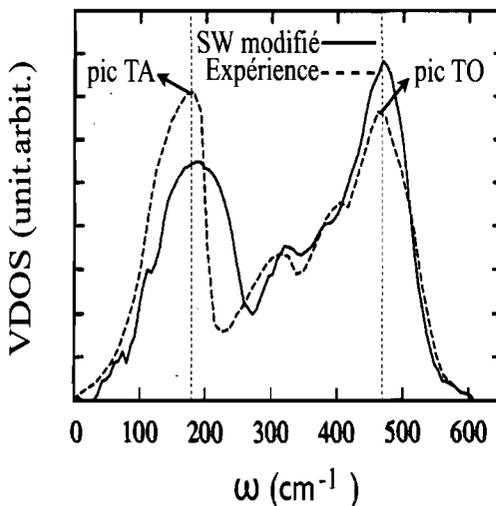


Figure 2.1 : Comparaison de la densité d'états vibrationnels (VDOS) obtenue par simulation en utilisant le potentiel mSW par rapport à celle obtenue expérimentalement ^a.

^a NB : cette figure est prise de la référence [64].

La comparaison de la modification ad hoc par rapport à l'ajustement effectué par Vink et al. montre que ces derniers ont changé seulement la valeur de λ puisque ϵ peut se mettre en facteur dans l'expression du potentiel SW.

2.3 Les techniques de simulation

On distingue deux approches principales de simulation : une approche simulant l'évolution du système en fonction du temps et de la température, on parle ici de la dynamique moléculaire, ainsi qu'une autre approche visant à échantillonner simplement des configurations indépendantes les unes par rapport aux autres comme les techniques Monte Carlo (MC).

Parmi les approches permettant un échantillonnage dans l'espace des configurations comprenant une évolution non pas en fonction du temps mais en fonction de l'état de relaxation du système se trouve la technique d'activation-relaxation (ART).

D'autres techniques de simulation ont déjà été décrites dans le premier chapitre : la méthode Monte Carlo Inverse (RMC) et l'algorithme WWW.

2.3.1 La Technique d'Activation Relaxation : ART ou TAR

La technique d'activation-relaxation (ART) est une approche développée par Barkema et Mousseau en 1996 [27].

Cette technique combinée avec le code ab-initio SIESTA [41, 42], basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), a permis d'étudier les mécanismes de diffusion des lacunes de gallium (Ga) dans l'arséniure de gallium (GaAs) cristallin [76] et d'examiner les interstitiels de Ga dans le GaAs [77].

Le domaine d'application de cette approche n'est pas limité aux cristaux mais couvre aussi les matériaux complexes tels que le silicium amorphe Si-*a* [5, 27–30, 75, 78], l'arséniure de gallium amorphe GaAs-*a* [75, 79], les protéines [80], l'alliage amorphe Ni₈₀P₂₀ [27], les clusters de Lennard-Jones [81] et la silice amorphe SiO₂-*a* [28].

ART est basée sur la génération d'événements. Un événement est un chemin énergétique reliant trois configurations situées respectivement au minimum local initial, au point de selle et au minimum local final (fig. 2.2). La version employée dans nos simulations est la version modifiée de ART par Malek et Mousseau inti-

tulée ART nouveau [5]. Cette nouvelle version permet de déterminer correctement le point de selle reliant deux minimums locaux voisins alors que la version initiale de ART [27] envisage des approximations pour la localiser.

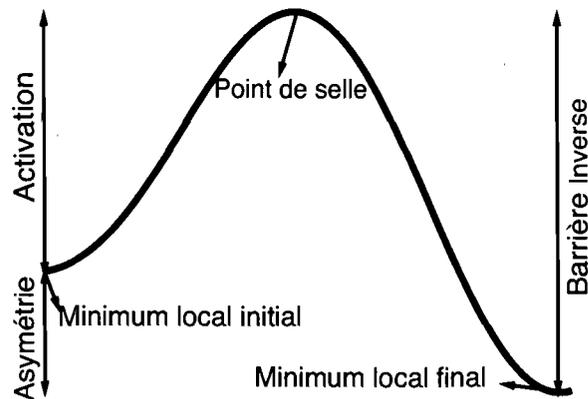


Figure 2.2 : Illustration simple des éléments d'un événement généré par ART nouveau.

La théorie de l'état de transition indique que les minima et les points de selle de premier ordre sont les éléments fondamentaux de la surface d'énergie potentielle (PES). Cette surface est une représentation de la relation entre la structure du système et l'énergie potentielle correspondante et elle peut être décrite par un réseau de minima locaux connectés par des états de transition.

2.3.1.1 Le minimum local

Un minimum local est un état métastable et s'identifie en premier lieu par un gradient d'énergie nul. Autrement dit, la force est nulle dans toutes les directions :

$$\vec{F} = - \overrightarrow{\text{grad}} V = - \frac{\partial V}{\partial \vec{X}} = \vec{0}. \quad (2.4)$$

En second lieu, les valeurs propres de la matrice hessienne, associée au potentiel V calculé en ce point, sont toutes positives. Cette matrice est définie par :

$$H(V) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_N} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 V}{\partial x_2 \partial x_N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 V}{\partial x_N \partial x_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial x_N \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 V}{\partial x_N^2} \end{bmatrix}$$

La surface d'énergie potentielle (PES) contient plusieurs minimums locaux et leur nombre croît exponentiellement en fonction du nombre N des atomes du système [82, 83]. Cependant, elle possède un seul minimum global correspondant à un état parfaitement stable.

Il est à noter que les configurations situées dans des minimums locaux sont appelées des structures inhérentes [20].

2.3.1.2 L'état de transition

Un point de selle donné est un extremum local d'énergie. Il est dit de $n^{\text{ème}}$ ordre lorsque la matrice hessienne admet n valeurs propres négatives. En outre, la force du système est nulle dans toutes les directions.

On dit qu'il s'agit d'un état de transition s'il est de premier ordre. Dans ce cas, une seule valeur propre négative figure parmi les valeurs propres de la matrice hessienne. En d'autres termes, l'état de transition est un maximum d'énergie le long d'une seule direction et un minimum dans les $3N - 1$ autres directions.

2.3.1.3 Description de l'algorithme de ART nouveau : cas de Si-a

Cette technique exige simplement la connaissance d'une configuration générique. Cette configuration est définie par un ensemble de $3N$ coordonnées spatiales indiquant les positions de ses N atomes.

L'exploration de la surface d'énergie potentielle d'un système de N atomes s'effectue dans un espace à $3N + 1$ dimensions. L'exploration via ART nouveau commence à partir d'une configuration initiale. Cette configuration subit une minimisation de son énergie pour la déplacer vers le minimum local le plus proche. Dès cette étape, la génération d'un événement commence à partir de ce minimum local initial. Elle s'effectue alors en trois étapes :

La première étape est itérative et a pour but d'éloigner la configuration du bassin harmonique entourant le minimum local initial. Un atome est alors sélectionné aléatoirement. La liste de ses voisins est définie par l'ensemble des atomes situés à une distance inférieure à 3.5 \AA de ce dernier. À chaque itération, cet atome avec ses voisins sont déplacés dans une direction aléatoire. En même temps, l'énergie du système est minimisée dans l'hyper-plan perpendiculaire à cette direction pour éviter les collisions. Après chaque itération, l'algorithme de Lanczos [84] est employé afin d'évaluer les valeurs propres et les vecteurs propres les plus bas de la courbure de la surface d'énergie potentielle. On considère que le système a quitté le bassin harmonique lorsque la plus petite valeur propre évaluée devient inférieure à (-50 eV/\AA^2) .

Après cette étape, le système est déplacé suivant la direction du vecteur propre associé à la valeur propre déjà mentionnée tout en minimisant son énergie perpendiculairement à cette direction. La convergence vers le point de selle est considérée atteinte lorsque le module de la force sera inférieur à 0.025 eV/\AA .

Enfin, une convergence vers le minimum local le plus proche est réalisée en utilisant la méthode adaptative de la plus grande pente ou la dynamique moléculaire amortie.

La méthode de minimisation utilisée est aussi itérative et après chaque itération le module de la force est évalué. On considère alors qu'on atteint le minimum local final lorsque le module de la force est inférieur à 0.1 eV/\AA .

Une fois qu'on a convergé vers le minimum local final, la génération d'un événement comportant trois éléments, le minimum local initial, le point de selle et le minimum local final, est alors achevée. Dans le cas de l'acceptation de cet évé-

ment, la génération du nouvel événement débute du minimum local final trouvé. Dans le cas contraire, elle commence à partir du minimum local initial. L'acceptation ou le rejet est basé sur l'algorithme de Metropolis [37] (voir chap.1). Dans le facteur de Boltzmann, ΔE correspond à la différence d'énergie potentielle entre le minimum local initial et le minimum local final alors que la température de Metropolis T est choisie de telle manière que le système ne sera pas piégé dans une région donnée de la surface de l'énergie potentielle. Cette température est fictive. En effet, la probabilité de passage du système d'un minimum local i vers un minimum local j est proportionnelle à $\exp(-\frac{\Delta F_{ij}}{k_B T})$ plutôt qu'à $\exp(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T})$. D'ailleurs, l'état d'équilibre du système correspond à un minimum d'énergie libre F et non pas à un minimum d'énergie interne U . L'énergie libre F est définie par :

$$F = U - TS, \quad (2.5)$$

où U est l'énergie interne correspondant à l'énergie potentielle E , T est la température et S est l'entropie du système. L'expression de ΔF_{ij} est alors donnée par ^a :

$$\Delta F_{ij} = \Delta E_{ij} - T \Delta S_{ij}, \quad (2.6)$$

tel que $\Delta S_{ij} = S_j - S_i$ où S_i et S_j sont les entropies du système lorsqu'il est localisé dans les minima locaux i et j respectivement. Chaque entropie doit tenir compte de tous les états appartenant au bassin harmonique associé au minimum local, qui sont accessibles par le système. Or dans nos simulations, on considère que le nombre de ces états est identique pour tous les minima. Il en résulte une différence d'entropie nulle. Cette hypothèse fait de la température utilisée un paramètre sans signification physique réelle.

^a L'ensemble statistique dans lequel notre simulation s'inscrit est l'ensemble canonique (P, V, T) . Le système est alors en contact avec un thermostat de température T .

2.4 Description des simulations

ART n'est pas seulement un outil d'échantillonnage efficace mais elle permet, grâce au grand nombre d'événements qui pourront être générés, de réaliser une étude statistique et probabiliste.

Dans le cadre de ce travail, cette technique est utilisée de deux manières. En effet, elle a permis :

1. La relaxation du système correspondant à la minimisation de l'énergie de la structure. C'est en fait l'étape de préparation des modèles.
2. L'exploration de certaines surfaces locales d'énergie potentielle englobant chacune un ensemble de minimums locaux et des états de transition voisins à un minimum local donné.

2.4.1 L'étape de relaxation et préparation des modèles

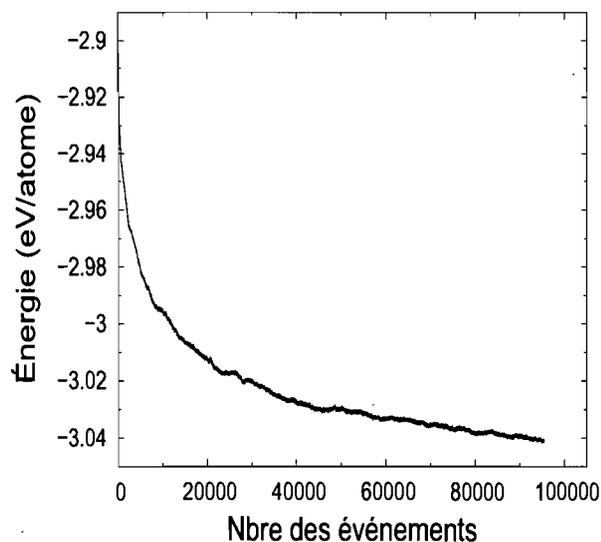


Figure 2.3 : L'évolution de l'énergie du système en fonction du nombre des événements générés.

Au cours de cette étape, on a pris une configuration de 4000 atomes de Si placés aléatoirement dans une boîte cubique comme étant la configuration initiale du Si-*a*. On a appliqué le mécanisme de ART nouveau tout en choisissant comme température de Metropolis $T = 0.25$ eV. Cette température paraît adéquate pour relaxer le modèle du Si-*a*.

La fig. 2.3 montre que la relaxation via ART nouveau diminue l'énergie du système d'environ 0.15 eV/atome. Au cours de ce processus, il y a eu génération d'un nombre total de 95 405 événements. On s'aperçoit aussi que l'énergie du modèle de Si-*a* décroît exponentiellement en fonction du nombre d'événements générés. Ainsi la relaxation du système devient de plus en plus coûteuse au fur et à mesure que le système se relaxe. C'est pourquoi on a arrêté la relaxation après environ 4 mois de calcul.

Cette relaxation a des effets sur la structure du modèle de Si-*a*. C'est un sujet qui va être traité en détails dans le troisième chapitre. Pour étudier ces effets, on a choisi des configurations localisées dans états de relaxation différents. Dans ce chapitre, on étudie quatre configurations seulement. La première configuration (conf.1) est celle localisée dans l'état le plus relaxé et la quatrième configuration (conf.4) est celle située dans l'état le moins relaxé (voir tab. 2.2).

2.4.2 La qualité des modèles préparés via ART nouveau

Dans le tableau 2.2, on compare certains paramètres de caractérisation de la structure de quatre de nos modèles par rapport aux modèles les plus fiables générés avec l'algorithme WWW modifié (mWWW) et la méthode de Monte Carlo Inverse (RMC) ainsi qu'avec des échantillons préparés expérimentalement.

La comparaison entre les modèles numériques de silicium amorphe se base essentiellement sur deux critères structuraux : la distortion des angle de liaison $\Delta\theta$ et la coordinence CN. En revanche, elle n'est pas tout-à-fait concluante. Il faut, en fait, comparer la fonction de distribution radiale (voir chap.3) et la densité d'états électroniques de ces modèles avec celles obtenues pour des échantillons expérimentaux.

	conf.1 ^a	conf.2 ^a	conf.3 ^a	conf.4 ^a	Exp. ^b	WWW ^c	mWWW ^d	RMC ^e
N	4000	4000	4000	4000		4096	4096	500
Énergie (eV/atome)	- 3.042	- 3.019	- 2.996	- 2.980		0.336	- 4.106	...
$\langle \theta \rangle$ (°)	109.08	108.98	108.92	108.87	...	109.24	109.20	109.01
$\Delta \theta$ (°)	10.65	11.40	12.20	12.47	10.45-9.61	10.51	10.50	12.50
$\langle r \rangle / r_0$	0.999	1.000	1.004	1.006	0.999	0.996	1.020	...
$\Delta r / r_0$ (%)	1.86	1.99	2.10	2.19	...	2.52	3.2	...
CN	4.018	4.023	4.031	4.026	3.79-3.88	3.85

^a Dans le cadre de ce travail.

^b De la référence [6, 7].

^c De la référence [38].

^d De la référence [15].

^e De la référence [32].

Tableau 2.2 : Les propriétés structurales des modèles générés avec diverses méthodes comparées avec celles de quatre modèles préparés dans ce travail avec ART nouveau et avec celles préparés expérimentalement. N est le nombre d'atomes, $\langle \theta \rangle$ est la valeur moyen de l'angle de liaison, $\Delta \theta$ est la distortion de l'angle de liaison, $\langle r \rangle$ est la longueur moyen de la liaison, Δr est la distortion de la longueur de liaison, $r_0 = 2.35$ Å est la longueur de la liaison Si-Si dans la structure tétraédrique idéale et CN est la coordinnence moyenne. Pour les valeurs calculées pour nos modèles, on utilise un rayon seuil $r_{\text{seuil}} = 2.9$ Å correspondant au premier minimum de la fonction de distribution radiale (voir chap.3). NB : les valeurs expérimentales sont indiquées dans l'ordre dans lequel elles ont été mesurées.

La qualité du modèle le plus relaxé (conf.1) généré via ART nouveau est comparable à celle de l'échantillon expérimental préparé par Laaziri et al. [6] au niveau de $\Delta \theta$. Mais une légère différence au niveau de la coordinnence existe.

Le modèle préparé avec RMC se caractérise au contraire de conf.1 par une coordinnence proche de celle mesurée expérimentalement et un $\Delta \theta$ supérieur à celui de l'échantillon expérimental et similaire à celui de notre modèle le moins relaxé (conf.4) (voir tab. 2.2).

De plus, on remarque que la qualité de conf.1 est comparable à celle des modèles générés via l'algorithme WWW et l'algorithme mWWW.

2.4.3 L'exploration de la surface d'énergie potentielle locale

Afin d'identifier les effets de la relaxation sur la surface d'énergie potentielle (PES) locale et la relation entre les propriétés structurales, particulièrement la concentration des défauts de liaison, et le paysage énergétique local, on génère 100 000 événements autour de chacune des quatre configurations (conf.1 à conf.4) du Si-*a*. Chaque configuration est située dans un minimum local initial différent.

Dans cette étape d'exploration du PES, on choisit une température T négative pour obliger le système à retourner vers l'état initial après chaque événement généré. Étant donné que la génération des événements est aléatoire, plusieurs événements sont répétés. Dans le but d'effacer ce genre d'événements de la base de données, on adopte une méthode comportant deux étapes.

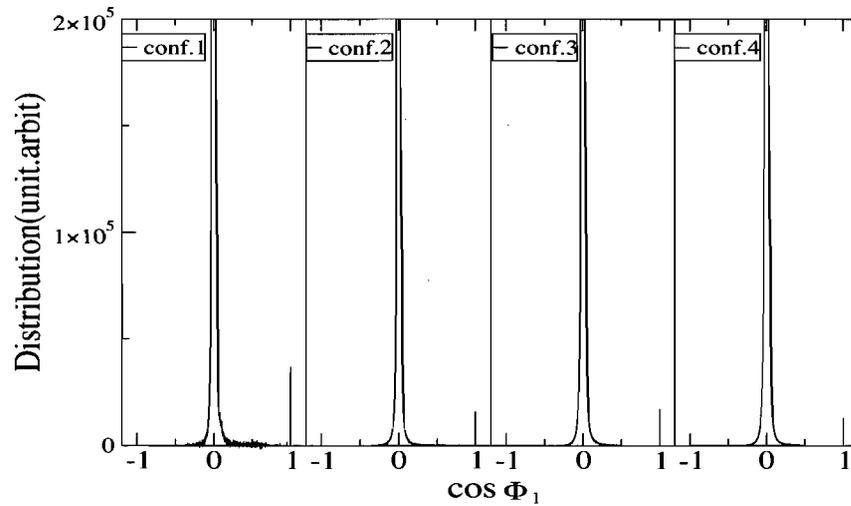
La première étape consiste à éliminer de la base de données les événements dont le minimum local initial est identique au minimum local final. L'existence de ce genre d'événements indique que l'activation du système au cours de ces événements a échoué.

Au cours de cette étape, on calcule tout d'abord toutes les distances possibles entre chaque minimum local final et le minimum local initial étudié dans l'espace des configurations tel que les atomes déplacés d'une distance inférieure à 0.1 Å ne sont pas inclus dans le calcul de ces distances. On considère qu'un événement est non pertinent si la distance entre son minimum local initial et son minimum local final est inférieur ou égale à 0.2 Å. Donc, dans un cas limite, la configuration située dans un minimum local final sera considérée identique à celle localisée au minimum local initial si un seul atome est déplacé de 0.2 Å.

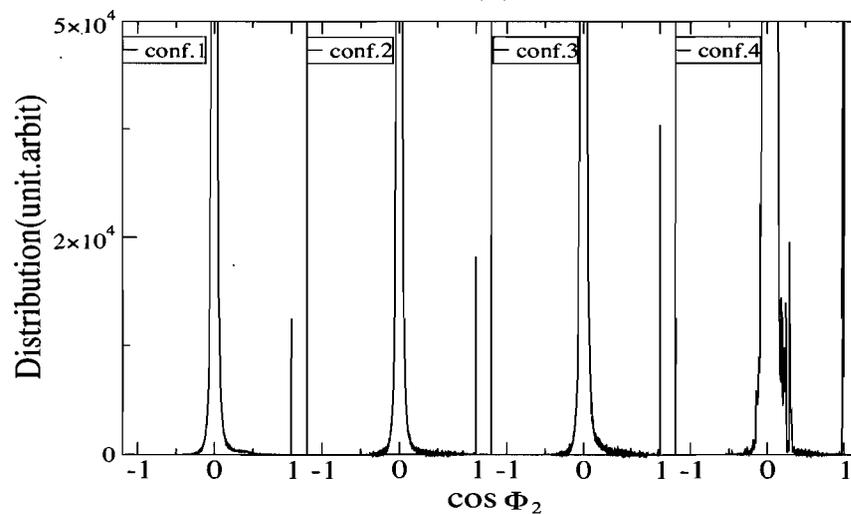
Dans la deuxième étape, on utilise la base de données issue de la première étape. Dans cette nouvelle base de données correspondant à la liste des événements pertinents, des événements avec les mêmes points de selles et des événements avec les mêmes minimums locaux finaux peuvent exister. Alors, on élimine ces types d'événements et on détermine deux listes : des événements avec des points de selles uniques et des événements avec des minimums locaux finaux uniques.

	<i>conf.1</i>	<i>conf.2</i>	<i>conf.3</i>	<i>conf.4</i>
$\cos\Phi_1-seuil$	0.9985	0.9993	0.9981	0.9971
$\cos\Phi_2-seuil$	0.9973	0.9994	0.9980	0.9846

Tableau 2.3 : Les différentes valeurs seuils des cosinus des angles Φ_1 et Φ_2 pour les quatre modèles.



(a)



(b)

Figure 2.4 : Distribution des cosinus des angles Φ_1 (a) et Φ_2 (b).

À titre d'exemple, pour extraire les points de selles uniques, nous calculons, en premier lieu, toutes les distances possibles entre chaque point de selle et le minimum local initial et ensuite nous déterminons le produit scalaire entre deux vecteurs donnés de l'espace des configurations à $3N$ dimensions : le premier vecteur relie le minimum local initial M_0 à un point de selle S_i et le deuxième vecteur relie le minimum local initial M à un autre point de selle S_j . Alors, on peut obtenir une distribution des angles Φ_1 (fig. 2.4 (a)) où Φ_1 est l'angle entre les deux vecteurs déjà mentionnés.

La même stratégie est adoptée dans le cas de l'extraction des événements avec des minimums locaux finaux uniques. On obtient ainsi une distribution des angles Φ_2 (fig. 2.4 (b)) où Φ_2 est un angle entre deux vecteurs : le premier vecteur relie le minimum local initial M_0 à un minimum local final M_i et le deuxième vecteur relie le minimum local initial M_0 à un autre minimum local final M_j .

Par la suite, nous choisissons une valeur de cosinus seuil suffisamment près de l'unité (fig. 2.4) qui permet de rejeter les configurations identiques dans la limite de précision du calcul adopté (voir tab. 2.3).

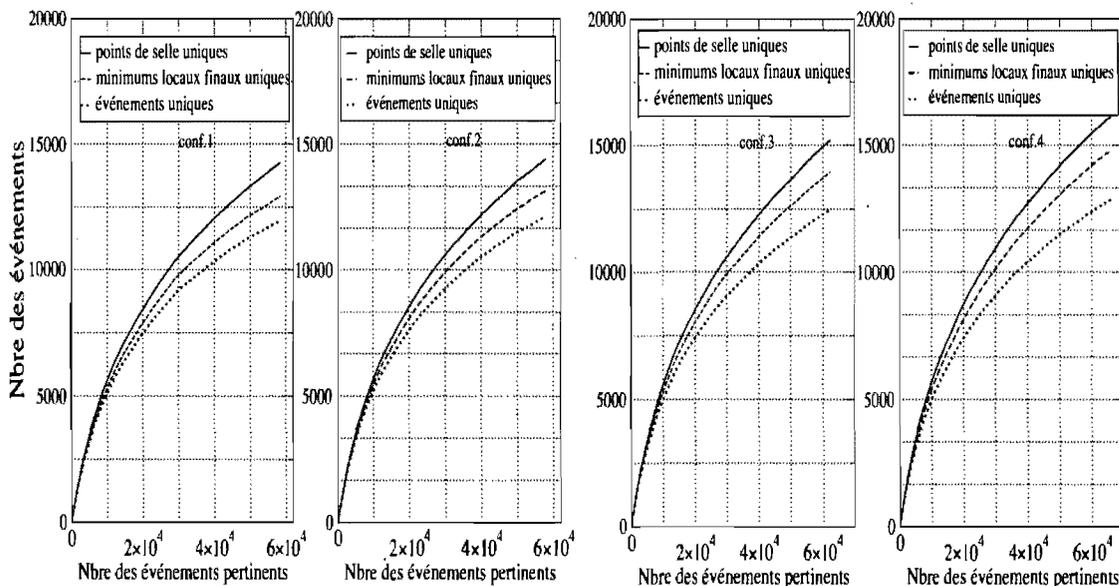


Figure 2.5 : Évolution du nombre des différents types d'événements en fonction des événements pertinents.

Enfin, nous construisons la liste des événements uniques correspondant à l'ensemble des événements résultant de l'intersection entre la liste des événements avec des points de selles uniques et la liste des événements avec des minimums locaux finaux uniques.

Le nombre des événements uniques générés est approximativement le même pour les quatre modèles. En fait, parmi les 100 000 événements générés, seulement 12 000, en moyenne, sont uniques (voir fig. 2.5 et tab. 2.4). Le nombre des différents types d'événements dépend légèrement de l'état de relaxation de la configuration étudiée (tab. 2.4).

	Nbre total des événements	Nbre des événements pertinents	Nbre des points de selles uniques	Nbre des minimums locaux finaux uniques	Nbre des événements uniques
<i>conf.1</i>	100000	58375	14276	12933	11972
<i>conf.2</i>	100000	57904	14410	13156	12120
<i>conf.3</i>	100000	62305	15191	13942	12464
<i>conf.4</i>	100000	66033	16154	14803	12854

Tableau 2.4 : Les résultats de la sélection.

2.5 Conclusion

En conclusion, la technique de simulation ART nouveau nous a permis, en premier lieu, de préparer des modèles dans des niveaux de relaxation différents et, en second lieu, de construire une base de données, contenant approximativement 48 000 points de selles et 48 000 minimums locaux, utile pour l'investigation des effets de la relaxation dans l'hyper-surface de 12 001 dimensions.

Le chapitre qui suit vise la compréhension des effets de la relaxation sur la structure du Si-*a*. Pour cela nous avons recours à la modélisation de certaines fonctions de caractérisation de la structure. Ces fonctions seront décrites et les changements qu'elles peuvent subir durant la relaxation seront analysés.

CHAPITRE 3

CARACTÉRISATION NUMÉRIQUE DE LA STRUCTURE D'UN MATÉRIAU AMORPHE

3.1 Introduction

La caractérisation d'un matériau amorphe représente un défi pour les expérimentateurs et un problème qui reste le sujet de plusieurs débats. De plus, le genre d'expériences appropriées exige des moyens budgétaires élevés non seulement pour le matériel mais aussi pour la préparation de l'échantillon.

Le recours à la modélisation et à des méthodes numériques reste la solution idéale pour caractériser la structure d'un tel matériau étant donné qu'il existe actuellement des modèles numériques ayant des propriétés structurales semblables à celles identifiées pour des échantillons expérimentaux.

Dans la première partie de ce chapitre, on présente diverses fonctions de distribution de certains paramètres permettant de caractériser la structure d'un modèle numérique et on compare le cas d'un amorphe avec celui d'un cristal.

Dans la deuxième partie, on étudie les effets de la relaxation sur ces fonctions de distribution et sur la concentration des défauts dans la structure en se basant sur les résultats de nos simulations.

3.2 Fonctions de distribution radiale

La fonction de distribution radiale représente l'outil le plus utilisé pour caractériser la structure d'un modèle numérique et tester sa validité avec les résultats expérimentaux de caractérisation d'un échantillon, issus le plus souvent des expériences de diffraction des rayons X ou de neutrons. Cette fonction se trouve dans la littérature sous plusieurs formes.

3.2.1 Fonction de corrélation à deux corps ou de distribution des paires

La fonction de corrélation à deux corps $g(r)$ est une fonction de distribution radiale, elle nous renseigne sur la distribution spatiale unidimensionnelle, moyenne et relative des atomes.

Si on considère N atomes identiques répartis de manière uniforme dans un volume V , alors la probabilité de trouver une particule entre deux sphères de rayons r et $r + dr$ est :

$$dP(r) = \frac{4\pi r^2 dr}{V} \quad (3.1)$$

On en déduit que le nombre de particules N_p occupant cet élément de volume est :

$$N_p(r) = NdP(r) = \frac{4\pi N r^2 dr}{V} \quad (3.2)$$

Dans le cas où la répartition des atomes n'est plus uniforme et donc dépend de r , on doit multiplier les deux membres de l'égalité par une fonction $g(r)$.

Si on prend par exemple un atome i comme référence parmi les N atomes, le nombre d'atomes se trouvant à une distance comprise entre r et $r + dr$ de ce dernier est défini comme :

$$N_i(r) = \frac{g(r)4\pi N r^2 dr}{V} \quad (3.3)$$

Par conséquent, un calcul moyen par rapport à tous les atomes nous donne :

$$N_M(r) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N N_i(r) = g(r)4\pi\rho_0 r^2 dr \quad (3.4)$$

où $\rho_0 = \frac{N}{V}$ est la densité moyenne d'atomes.

On peut extraire alors de l'équation (3.4) la valeur de $g(r)$:

$$g(r) = \frac{N_M(r)}{4\pi\rho_0 r^2 dr}$$

Il faut noter que dr doit être petit par rapport à r pour que l'approximation utilisée dans le calcul du volume de la pellicule sphérique ($dV = 4\pi r^2 dr$) soit valable. Si on ne veut pas utiliser cette approximation, on calcule directement l'élément de volume qui n'est qu'une différence de volume entre la sphère de rayon intérieur r et celle de rayon extérieur $r + dr$. En outre, le rayon r figurant dans les diverses expressions déjà mentionnées est en fait $r + \frac{dr}{2}$.

De plus, on peut remarquer que $g(r)$ est un rapport entre le nombre moyen d'atomes se trouvant à une distance comprise entre r et $r + dr$, $N_M(r)$, et le nombre d'atomes qui peuvent occuper ce même élément de volume dans le cas d'une distribution uniforme $4\pi\rho_0 r^2 dr$. Il en résulte que $g(r)$ est la probabilité de trouver un atome donné à une distance r par rapport à un atome de référence.

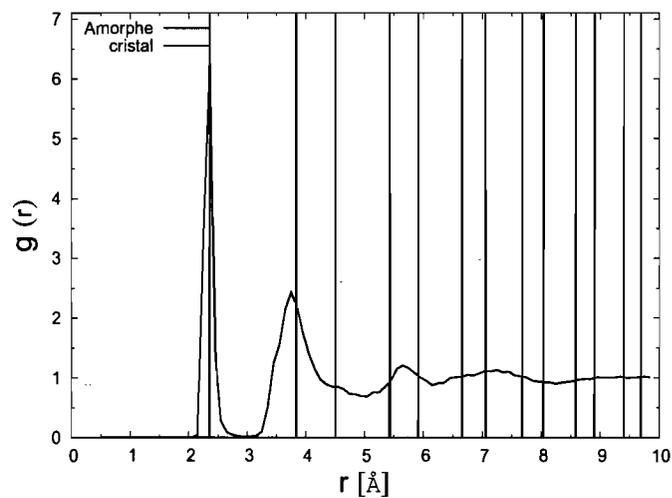


Figure 3.1 : Fonction de corrélation dans le cas d'un amorphe (configuration relaxée de 4000 atomes de Si) et d'un cristal à $T = 0$ K (configuration de 4096 atomes de Si).

Dans le cas d'un cristal à $T = 0$ K, on trouve une série de pics indiquant les différentes distances possibles entre les atomes (fig.3.1). La position du $n^{\text{ème}}$ pic correspond à la distance entre un atome et son $n^{\text{ème}}$ voisin. Cependant, on observe dans le cas d'un amorphe une distribution assez élargie seulement autour du premier pic et du deuxième pic et qui tend vers l'unité en augmentant r . Ce résultat indique en premier lieu l'absence de périodicité et en second lieu une conservation de l'ordre à courte distance (SRO).

3.2.2 Autres formes de fonctions de distribution radiale

3.2.2.1 Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale $F(r)$ ou $J(r)$, qui est la transformée du facteur de structure $S(Q)$, est le plus souvent présentée par les expérimentateurs (voir fig. 3.2). Elle est définie par :

$$F(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (3.5)$$

tel que $\rho(r)$ est la densité locale moyenne donnée par :

$$\rho(r) = \frac{N_M(r)}{dV} = \frac{1}{N} \frac{\sum_{i=1}^N N_i(r)}{4\pi r^2 dr} \quad (3.6)$$

On peut déduire la fonction de distribution radiale $F(r)$ à partir de la fonction de corrélation $g(r)$ car :

$$\rho(r) = \rho_0 g(r) \quad (3.7)$$

Il en résulte :

$$F(r) = \frac{N_M(r)}{dr} \quad (3.8)$$

Alors, on peut constater alors que $F(r)$ a comme unité le nombre d'atomes par unité de longueur. De plus, l'aire sous le premier pic de cette fonction correspond à la coordinence du système CN.

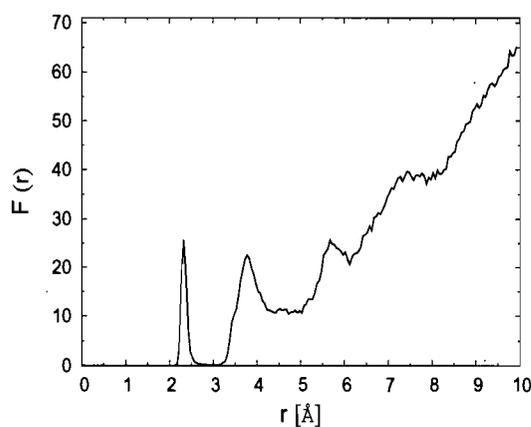


Figure 3.2 : La fonction de distribution radiale $F(r)$ dans le cas d'un amorphe (configuration relaxée de 4000 atomes de Si).

3.2.2.2 Fonction de distribution radiale cumulative

La fonction de distribution radiale cumulative $N(r_1)$ détermine le nombre moyen d'atomes confinés dans une sphère de rayon r_1 (voir fig. 3.3) ayant comme origine un atome donné de la boîte de simulation. Elle est définie comme :

$$N(r_1) = \sum_{r \leq r_1} N_M(r) \quad (3.9)$$

Les deux plateaux présents dans la figure 3.3 correspondent respectivement au nombre d'atomes inclus dans les deux premières couches de voisins dans le cas du Si-c.

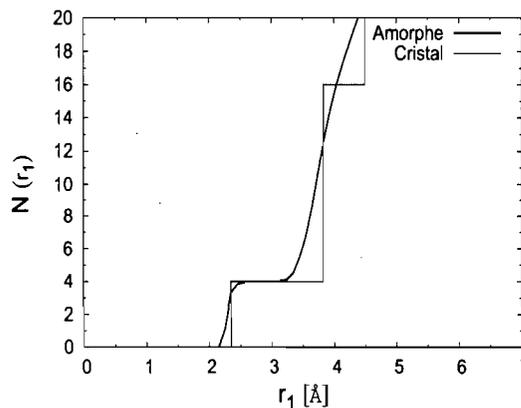


Figure 3.3 : Fonction de distribution radiale cumulative $N(r_1)$ dans le cas d'un amorphe (configuration relaxée de 4000 atomes de Si) et d'un cristal (configuration de 4096 atomes de Si).

3.2.2.3 Fonctions de corrélation réduites (Reduced correlation functions)

La fonction de corrélation à deux corps $g(r)$ peut s'exprimer sous la forme de fonctions de corrélation réduites dont il existe plusieurs expressions. On peut citer à titre d'exemple :

$$G_1(r) = 4\pi\rho_0[g(r) - 1] \quad (3.10)$$

$$G_2(r) = 4\pi r^2 \rho_0 [g(r) - 1] \quad (3.11)$$

$$T(r) = 4\pi r \rho(r) = \frac{F(r)}{r} \quad (3.12)$$

La 3^{ème} fonction de distribution radiale réduite (voir fig. 3.5) a pour avantage qu'elle croît en r alors que $F(r)$ (voir fig. 3.3) croît en r^2 , ce qui permet de couvrir un plus grand intervalle de r .

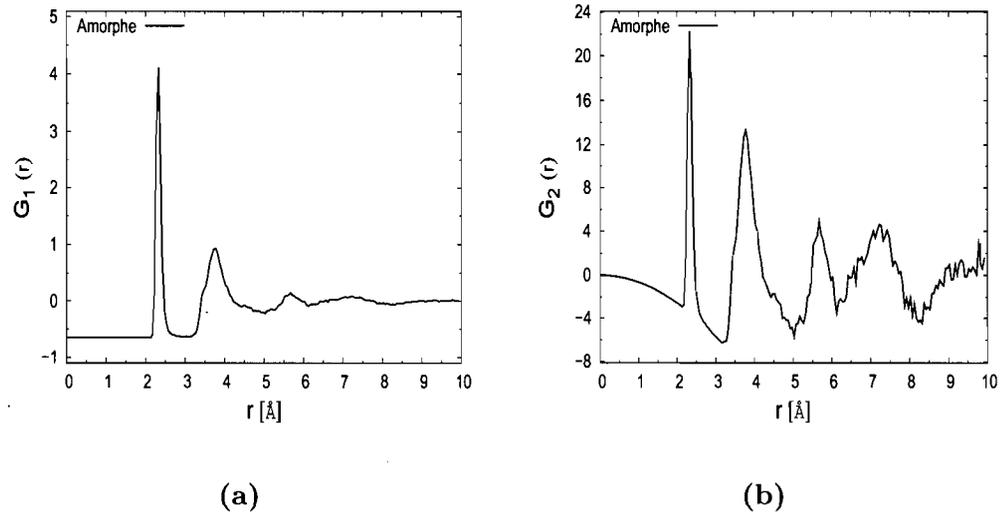


Figure 3.4 : La fonction de corrélation réduite $G_1(r)$ (a) et la fonction de corrélation $G_2(r)$ (b) dans le cas d'un amorphe (configuration relaxée de 4000 atomes de Si).

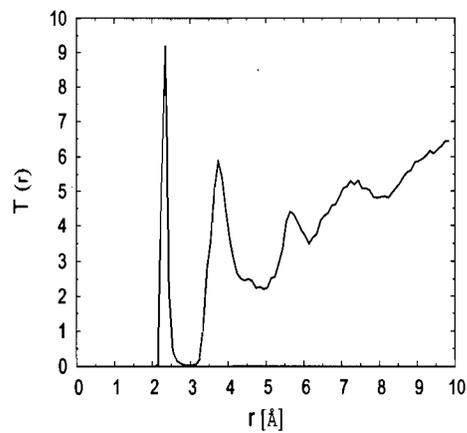


Figure 3.5 : Fonction de corrélation réduite $T(r)$ dans le cas d'un amorphe (configuration relaxée de 4000 atomes de Si).

3.3 Facteur de structure statique

Le facteur de structure statique, ou la fonction de diffraction, $S(Q)$ (fig. 3.6) est essentiellement la transformée de Fourier de la fonction de corrélation à deux corps $g(r)$ (eq. (3.15)) [19].

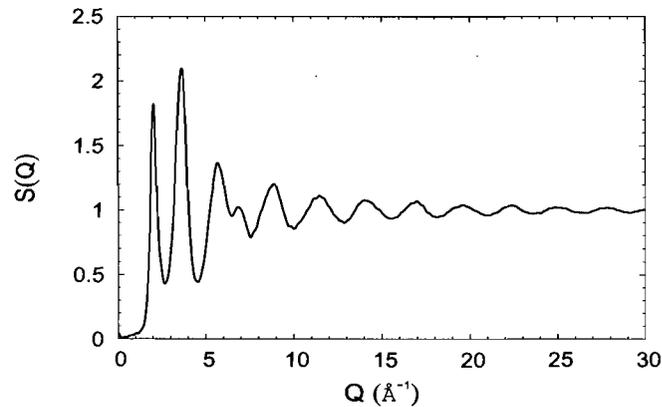


Figure 3.6 : Facteur de structure statique $S(Q)$ dans le cas d'un amorphe (configuration relaxée de 4000 atomes de Si).

En effet, dans l'expérience de diffraction des rayons X, l'intensité $I(Q)$ pour les solides cristallins peut être exprimée en fonction du vecteur d'onde Q comme :

$$I(Q) = Nf^2S(Q) = Nf^2\left[1 + \frac{2}{N} \sum_n \frac{\sin(Qx_n)}{Qx_n}\right] \quad (3.13)$$

où f est le facteur de diffusion atomique. Dans le cas des liquides et des matériaux amorphes, les atomes sont distribués aléatoirement. Par conséquent, la fonction de diffraction donnée par une série de termes dans l'équation (3.13) peut être remplacée par l'expression suivante :

$$S(Q) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (3.14)$$

or $\rho(r) = \rho_0 g(r)$, d'où $S(Q)$ peut être exprimé en fonction de $g(r)$:

$$S(Q) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 [g(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (3.15)$$

3.4 Distribution des angles de liaison

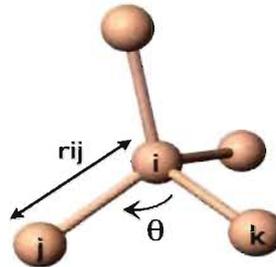


Figure 3.7 : Angle de liaison

L'angle de liaison (voir fig. 3.7) est l'angle formé entre deux liaisons ayant pour origine le même atome et il reflète l'ordre à courte distance (SRO) dans les solides amorphes.

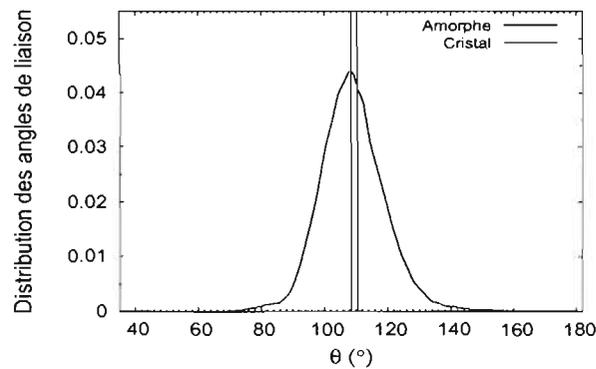


Figure 3.8 : Distribution des angles de liaison θ dans le cas d'un amorphe (configuration relaxée de 4000 atomes de Si) et d'un cristal (configuration de 4096 atomes de Si).

La distribution des angles de liaison dans le cas du silicium amorphe est une courbe gaussienne admettant un maximum proche de $\theta = 109.47^\circ$, l'angle tétraédrique idéal (voir fig. 3.8).

3.5 Distribution des angles de torsion

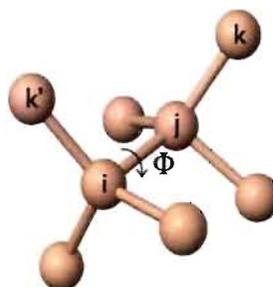


Figure 3.9 : Angle de torsion.

L'angle de torsion ou diédrique (voir fig.3.9) définit l'orientation d'un tétraèdre par rapport à un autre et est un paramètre d'ordre indiquant l'ordre à moyenne distance (MRO). Cet angle relie un atome de référence à trois autres atomes appartenant chacun d'eux à l'un des trois premiers ensembles de voisins de ce dernier.

Il peut être défini aussi comme étant un angle entre deux liaisons connectées par une troisième liaison tel que la liaison est un vecteur joignant deux atomes voisins. Une liaison existe entre deux atomes lorsque la distance qui les sépare est inférieure à la position du premier minimum figurant dans la fonction de distribution radiale $g(r)$.

La construction de l'histogramme de la distribution des angles de torsion nécessite les étapes suivantes :

- détermination de la liste des voisins de premier ordre pour chaque atome.
- énumération des différentes liaisons et des atomes constituant chacune de ces liaisons.

- pour chacun des deux atomes de la liaison prise comme référence, on choisit un atome parmi la liste de ses premiers voisins. Ces atomes permettent de générer deux vecteurs de part et d'autre de la liaison de référence. Chacun de ces vecteurs forme un plan avec le vecteur représentant la liaison.
- l'angle diédrique est l'angle entre les vecteurs normaux associés à ces deux plans.

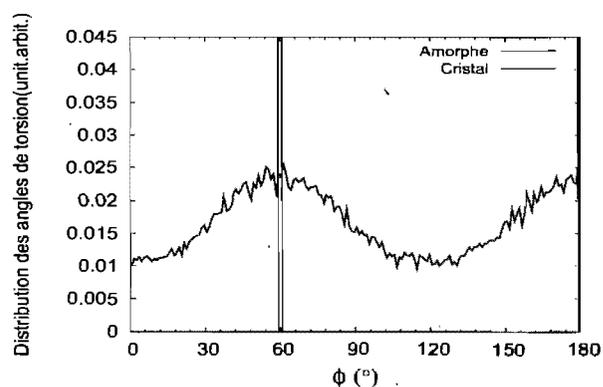


Figure 3.10 : Distribution des angles de torsion ϕ dans le cas d'un amorphe (configuration relaxée de 4000 atomes de Si) et d'un cristal (configuration de 4096 atomes de Si).

Dans un cristal tétracoordonné à $T = 0$ K comme le silicium, on trouve deux valeurs d'angles de torsion ϕ égales respectivement à 60° et 180° . Pour la phase amorphe de ce matériau, la distribution admet deux maximums pour ces deux valeurs particulières et deux minimums pour $\phi = 0^\circ$ et $\phi = 120^\circ$.

3.6 Statistique des anneaux

Un anneau est à n membres s'il est constitué de n atomes (voir fig.3.11) tel que chaque atome a deux voisins qui participent avec lui dans la constitution de l'anneau. En fait, on passe d'un atome à un autre jusqu'à retourner à l'atome de départ.

Ce passage est conditionné par la vérification du lien de voisinage entre les deux atomes et l'exclusion des cas où on passe par un même atome. Cette méthode de recherche permet de détecter des anneaux réductibles. Un anneau réductible peut contenir des court-circuits et donc il peut être divisé en anneaux irréductibles.

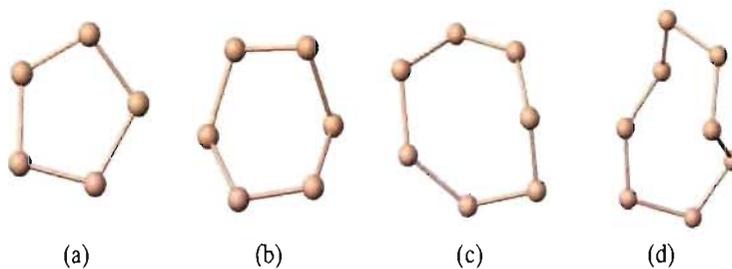


Figure 3.11 : Différents types anneaux : (a) est un anneau à 5 membres, (b) est un anneau à 6 membres, (c) est un anneau à 7 membres et (d) est un anneau à 8 membres.

L'analyse des anneaux effectuée sur le silicium cristallin (voir fig.3.12) indique qu'il existe un seul anneau à 6 membres par atome et deux anneaux à 8 membres par atome. Dans le cas du silicium amorphe, des anneaux à 4, 5 et 7 membres par atome, qui sont absents dans la phase cristalline, sont apparus.

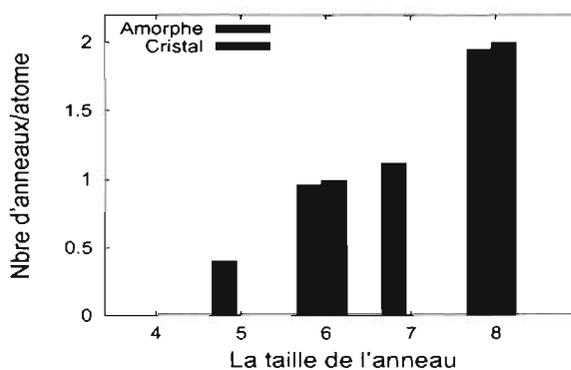


Figure 3.12 : Statistique des anneaux dans le cas d'un amorphe (configuration relaxée de 4000 atomes de Si) et d'un cristal (configuration de 4096 atomes de Si).

3.7 Effets de la relaxation sur les fonctions de caractérisation de la structure

Les configurations de 4000 atomes de Si préparées avec ART nouveau sont situées dans des états de relaxation différents. Seulement les structures de cinq configurations ont été analysées (conf.1 à conf.4 et conf. *). L'état le plus relaxé sélectionné correspond à la première configuration conf.1 et l'état le moins relaxé choisi correspond à la cinquième configuration conf. * (voir tab. 2.2 et 3.15).

La relaxation a des effets sur chacune des distributions déjà décrites dans les paragraphes précédents.

3.7.1 Fonction de distribution radiale

L'analyse de la fonction de distribution radiale $J(r)$ (voir fig. 3.14) montre que celle-ci est quasi-indépendante du niveau de relaxation. En effet, la position du premier pic de cette fonction reste invariante et son amplitude diminue légèrement. Un tel comportement indique que les positions des premiers voisins sont restées approximativement les mêmes. De plus, le premier minimum de cette fonction est invariant et est localisée à 2.9 Å. Ces deux propriétés soutiennent que la coordinence du système, correspondant à l'aire calculée sous le premier pic, ne dépend pas significativement de l'état de relaxation (voir aussi tab. 2.2). Ce résultat est en accord partiel avec les observations expérimentales (fig. 3.13) qui montrent que le recuit thermique introduit une légère augmentation de 2 % de la coordinence par rapport à sa valeur initiale de 3.79 dans l'échantillon de Si-*a* implanté [6, 7]. Urli et al. [3] ont obtenu des résultats de simulation qui tendent à montrer une légère augmentation de la coordinence au cours de la relaxation en utilisant un potentiel ab-initio. Il est à noter que le calcul de la coordinence est légèrement sensible au choix de la position du premier minimum de la fonction de distribution radiale $J(r)$.

On remarque aussi que la largeur du deuxième pic est légèrement changée et son amplitude a augmenté durant la relaxation. Ces deux observations sont identiques à celles trouvées expérimentalement lors d'un recuit simulé [6] (fig. 3.13). Elles

indiquent indirectement que la distribution des angles de liaison a subi certaines modifications étant donné que l'angle de liaison est une relation entre un atome donné, son voisin d'ordre 1 et son voisin d'ordre 2.

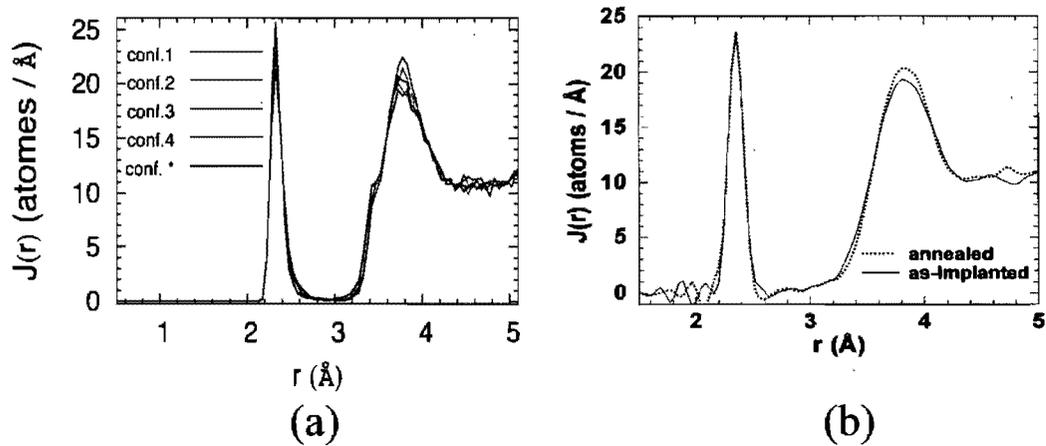


Figure 3.13 : Les deux premiers pics de la fonction de distribution radiale $J(r)$. (a) Résultats issus de nos simulations et (b) résultats obtenus lors d'un recuit thermique ^d : la ligne pleine correspond à l'échantillon obtenu après implantation et la ligne pointillée à l'échantillon obtenu après recuit.

^d NB : cette figure est prise de la référence [6].

On peut conclure alors que l'ordre à courte distance de 2 Å à 5 Å n'est pas affectée d'une manière significative par la relaxation du système. Cette relaxation se traduit essentiellement par l'abaissement du stress local qui se manifeste par la diminution de la distortion des angles de liaison.

Étant donné que la fonction de distribution radiale $J(r)$ est une fonction moyenne et relative, l'analyse des autres distributions, comme la distribution des angles de liaison et la distribution des angles de torsion, s'avère utile malgré qu'elles soient aussi des fonctions moyennes et relatives.

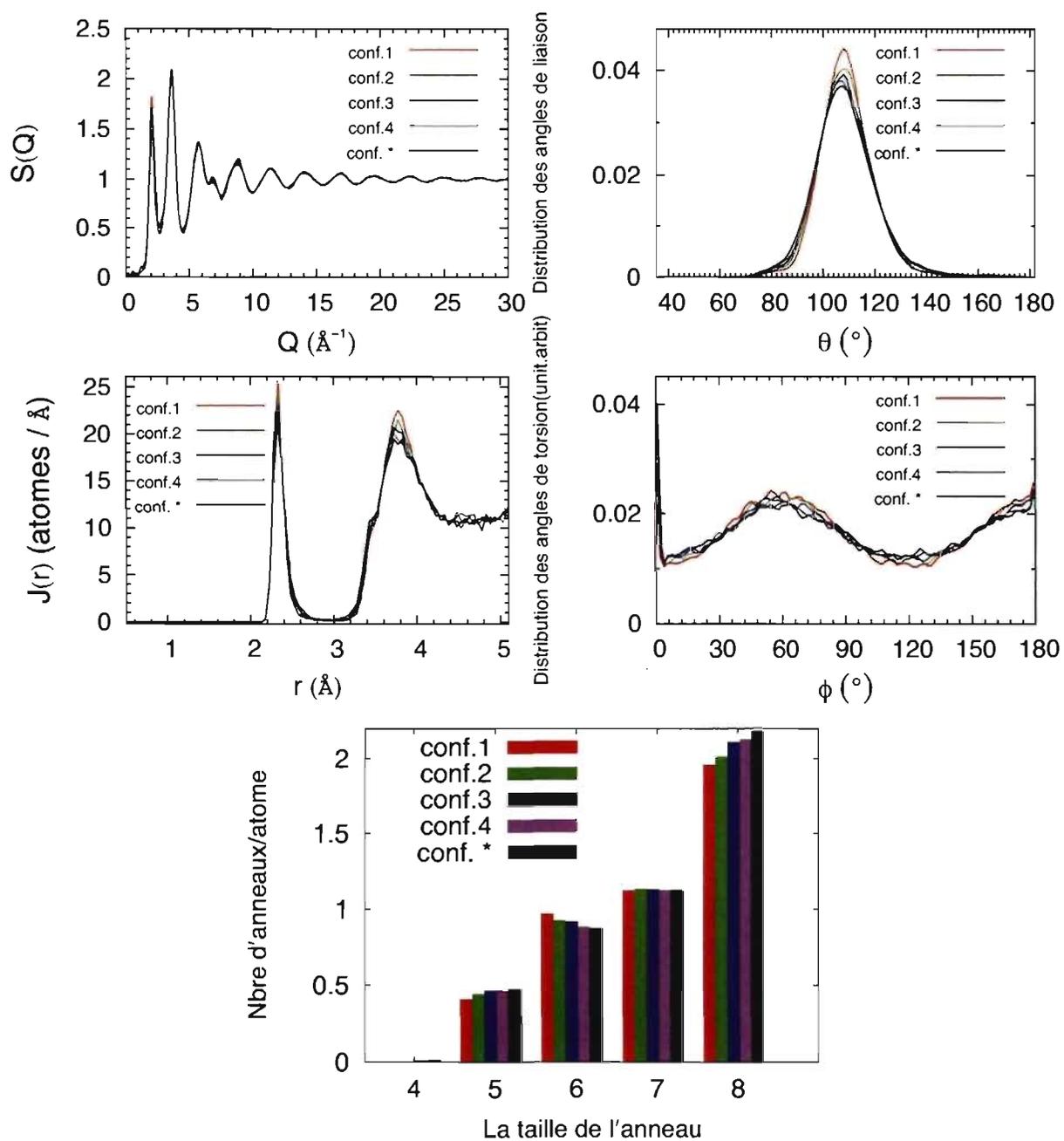


Figure 3.14 : Variation des fonctions de caractérisation de la structure en fonction de l'état de relaxation du système.

3.7.2 Fonction de distribution des angles de liaison

La distribution des angles de liaison est symétrique et a une forme gaussienne (voir fig. 3.14). Ces deux observations ne peuvent pas être prouvées mathématiquement. On voit qu'il s'agit d'une distribution élargie autour de la valeur de l'angle tétraédrique idéal à quelques degrés près. La forme élargie de cette distribution autour d'une valeur propre à la structure cristalline est déjà rencontrée pour la fonction de distribution radiale $g(r)$ qui, dans le cas d'un amorphe, est élargie autour des deux premiers pics observés dans le cas d'un cristal (voir fig. 3.1).

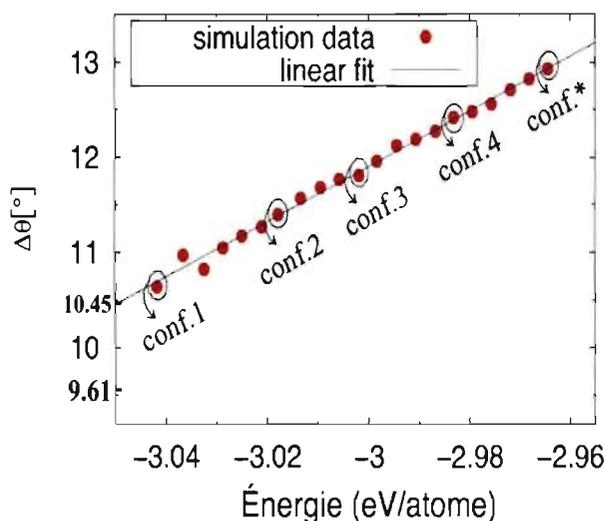


Figure 3.15 : L'évolution de la distortion des angles de liaison en fonction de la relaxation du système. Les configurations étudiées ainsi que les valeurs expérimentales mesurées lors d'un recuit simulé sont indiquées.

À propos des changements dus à la relaxation, il est clair que l'amplitude du maximum de la distribution augmente au fur et à mesure que le système devient plus relaxé au contraire de sa position qui est quasi-constante. En outre, la largeur de la distribution est légèrement diminuée en fonction de la relaxation. Par conséquent, la distortion des angles de liaison diminue à la suite de la relaxation.

La diminution de la distortion des angles de liaison en fonction de l'énergie du système confirme cette conclusion (voir fig. 3.15). En fait, on constate que la distortion des angles de liaison décroît environ de 13° à 10.50° durant la relaxation (voir

tab. 2.2 et fig. 3.15). Des résultats expérimentaux indiquent aussi une diminution de ce paramètre durant un recuit thermique mais de 10.45 degrés à 9.61 degrés [6].

3.7.3 Fonction de distribution des angles de torsion et la distribution des anneaux

La fonction de distribution des angles de torsion et la distribution des anneaux sont les deux outils théoriques permettant d'étudier l'ordre à moyenne distance. Pour la fonction de distribution des angles de torsion, l'allure des différentes courbes ne change pas de manière notable durant la relaxation. Par contre, la statistique des anneaux montre principalement une augmentation des anneaux à 6 membres d'une part et une diminution des anneaux à 8 membres d'autre part en fonction de la relaxation. Les deux autres types d'anneaux gardent à peu près les mêmes nombres durant la relaxation (fig. 3.14).

3.8 L'effet de la relaxation sur la concentration des défauts de liaison dans la structure

On désigne par la concentration des défauts de liaison, notée C , le pourcentage des atomes ayant une coordinence différente de 4 :

$$C = \sum_{i \neq 4} F_i = 100 - F_4 \quad (\text{en } \%) \quad (3.16)$$

où F_i (%) est la fraction des atomes ayant une coordinence i .

Cette concentration diminue linéairement au cours de la relaxation du système. Elle passe approximativement de 9 % à 4 % (fig. 3.16). Le comportement observé soutient en partie la suggestion donnée par Roorda et al. [1] selon laquelle la relaxation s'accompagne d'annihilation des défauts. Cependant, les défauts traités dans nos simulations sont des défauts de liaison et non pas des défauts ponctuels similaires au cas d'un cristal.

	conf.1	conf.2	conf.3	conf.4	conf. *
F ₂	0.00	0.00	0.02	0.00	0.12
F ₃	1.17	1.57	1.80	2.70	2.72
F ₄	95.90	94.55	93.33	92.08	91.40
F ₅	2.93	3.88	4.80	5.20	5.68
F ₆	0.00	0.00	0.05	0.02	0.08
C	4.10	5.45	6.67	7.92	8.60

Tableau 3.1 : Statistique de la coordinnence et concentration des défauts de liaison C (%) de chacune des cinq configurations sélectionnées (conf.1 à conf.4 et conf. *) en utilisant un rayon seuil $r_{\text{seuil}} = 2.9 \text{ \AA}$ qui correspond au premier minimum de la fonction de distribution radiale. Deux atomes séparés d'une distance inférieure à ce seuil forment une liaison.

Le taux de défauts obtenu pour nos simulations est supérieur à celui mesuré expérimentalement. On peut penser que cette différence est due à la sous-estimation de ce paramètre déjà indiquée dans le chapitre 1.

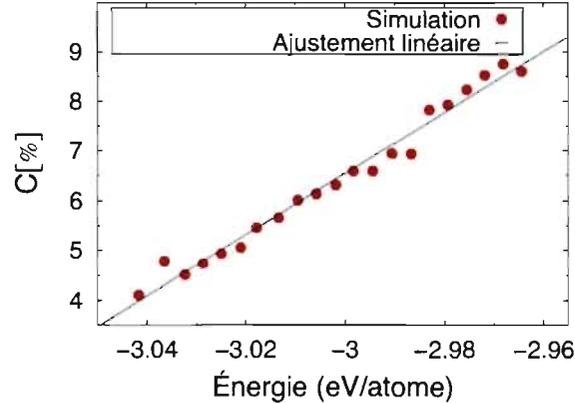


Figure 3.16 : L'évolution de la densité des défauts de liaison en fonction de la relaxation.

La figure 3.16 illustre la densité des défauts d'une séquence de 21 configurations obtenues au cours de la relaxation en fonction de l'énergie par atome de chacune de ces configurations. La majorité des défauts contaminant la structure sont soit des liaisons pendantes soit des liaisons flottantes. On remarque en particulier que le nombre des liaisons flottantes est supérieur à celui des liaisons pendantes (tab. 3.1).

Ceci se traduit par une coordinence toujours supérieure légèrement à 4.

Le Tableau 3.1 montre que le nombre des atomes ayant une coordination égale à 4 croît en fonction de la relaxation ce qui présente un accord partiel avec les résultats expérimentaux concernant l'augmentation coordinence.

3.9 Limites des résultats obtenus

Les effets de la relaxation du modèle numérique du Si-*a* sont :

1. L'annihilation des défauts de liaisons flottantes et pendantes.
2. La diminution de la distortion des angles de liaison.
3. L'invariance de la coordinence.

Les deux premiers résultats sont en accord avec les observations expérimentales. Cependant, le troisième ne l'est pas. En effet, la coordinence augmente légèrement durant la relaxation. Ceci peut être dû au potentiel d'interaction mSW utilisé. Il s'agit d'un potentiel empirique, c'est-à-dire une approximation de l'expression de l'énergie d'interaction. Ce potentiel a l'inconvénient de tenir compte ni des interactions au delà de la deuxième couche des voisins, ni des effets quantiques. Il a aussi la particularité de favoriser l'angle tétraédrique (voir chapitre 1) cependant ceci n'a pas nécessairement un effet sur la coordinence.

Pour connaître l'origine de ce désaccord entre la simulation et l'expérience, deux vérifications peuvent être menées. D'une part, il serait utile de refaire le même travail en utilisant un potentiel ab-initio tout en conservant le même nombre d'atomes. Toutefois, ce genre de calcul n'est pas seulement coûteux mais aussi lent. D'autre part, il serait aussi intéressant d'entamer de nouvelles simulations avec des modèles du Si-*a* contenant un nombre d'atomes différent afin de connaître l'effet des dimensions du système sur les résultats obtenus.

3.10 Relation entre la concentration des défauts de liaison et certains paramètres structuraux

Après avoir souligné dans le paragraphe précédent l'effet de la relaxation sur la concentration des défauts de liaison, passons maintenant à l'analyse de la relation entre cette concentration et certains paramètres structuraux tels que la distortion des angles de liaison $\Delta\theta$, la valeur moyenne des angles de liaison $\langle \theta \rangle$, la valeur moyenne de la longueur des liaisons $\langle r \rangle$ et la distortion de la longueur des liaisons Δr .

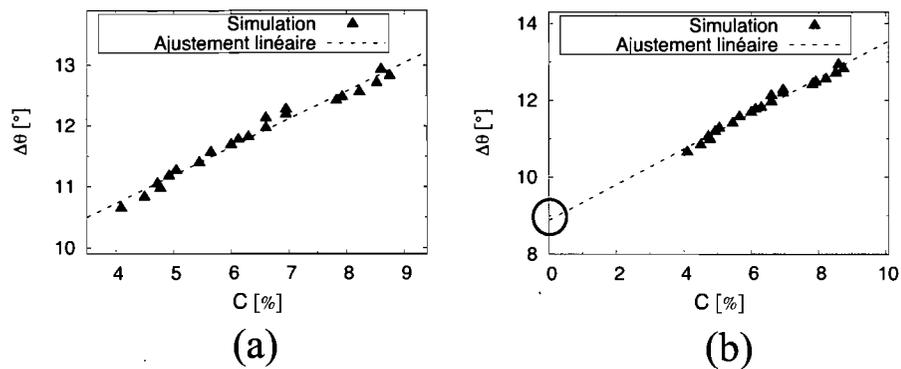


Figure 3.17 : (a) La variation de la distortion des angles de liaison $\Delta\theta$ en fonction de la concentration des défauts de liaison. (b) Extrapolation de la distortion des angles de liaison $\Delta\theta$ à $C = 0$.

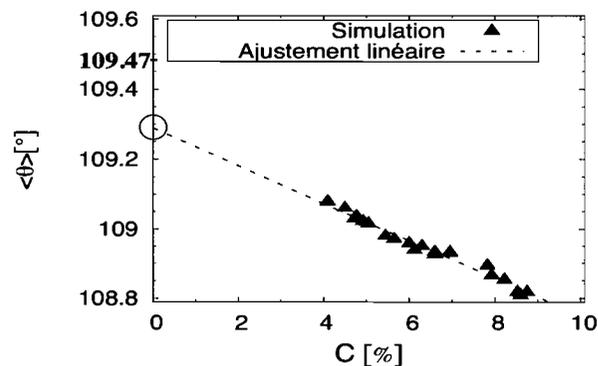


Figure 3.18 : La variation de la valeur moyenne des angles de liaison $\langle \theta \rangle$ en fonction de la concentration des défauts de liaison et l'extrapolation de la valeur moyenne des angles de liaison $\langle \theta \rangle$ à $C = 0$. La valeur en caractère gras est celle de l'angle tétraédrique idéal.

Premièrement, la fig. 3.17 (a) montre la diminution linéaire de la distortion des angles de liaison $\Delta\theta$ en fonction de la concentration des défauts. Ce résultat est en accord avec ce qui est déjà prédit par Roorda et al. [1] et est, à ma connaissance, vérifié pour la première fois par simulation numérique pour le cas du Si-*a*. La valeur de la distortion des angles de liaison $\Delta\theta$ extrapolée à $C = 0\%$ est égale environ à 9° (fig. 3.17 (b)).

Deuxièmement, la valeur moyenne des angles de liaison $\langle \theta \rangle$ augmente linéairement en diminuant le nombre des défauts de coordination dans la structure (fig. 3.18). Elle tend vers 109.3° la valeur extrapolée à $C = 0\%$ (fig. 3.17).

Le troisième point qu'on peut souligner concerne deux autres paramètres structuraux : la valeur moyenne de la longueur des liaisons $\langle r \rangle$ (fig. 3.18) et la distortion de la longueur des liaisons Δr qui toutes deux diminuent en abaissant la concentration des défauts de liaison (fig. 3.20). La valeur moyenne de la longueur des liaisons $\langle r \rangle$ extrapolée à $C = 0\%$ est égale approximativement à 2.33 \AA (fig. 3.18).

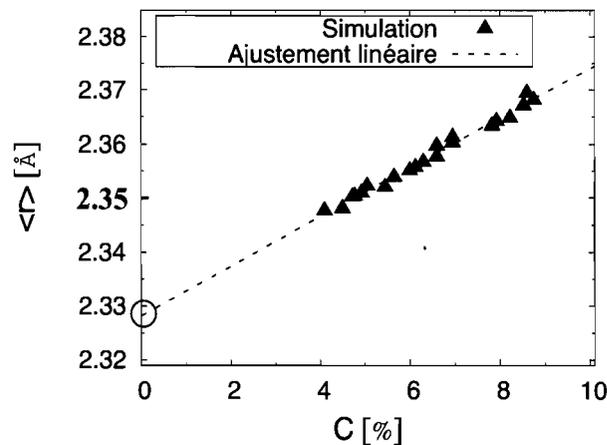


Figure 3.19 : La variation de la valeur moyenne de la longueur des liaisons $\langle r \rangle$ en fonction de la concentration des défauts de liaison et l'extrapolation de la valeur moyenne la longueur des liaisons $\langle r \rangle$ à $C = 0$. La valeur en caractère gras est celle de la distance Si-Si dans le cas d'un cristal.

En conclusion, la diminution des défauts de liaison favorise la relaxation structurale mais non pas l'évolution vers l'état cristallin comme l'indique l'extrapolation

des propriétés structurales à $C = 0 \%$ où chaque atome est lié à quatre voisins comme c'est le cas dans un cristal. De plus, la linéarité illustrée de l'évolution de différents paramètres structuraux en fonction de la concentration des défauts de liaison est identifiée pour la première fois par simulation numérique.

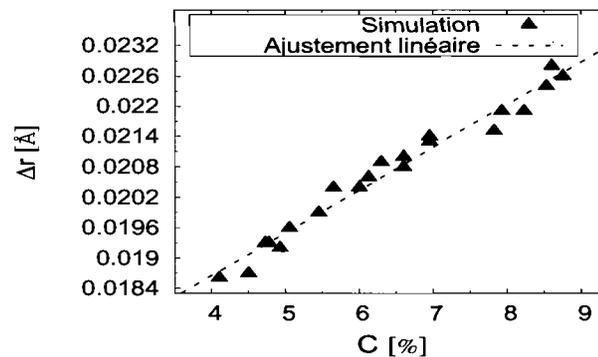


Figure 3.20 : La variation de la distortion de la longueur des liaisons Δr en fonction de la concentration des défauts de liaison. Chaque valeur de Δr indique la dispersion moyenne de la longueur des liaisons par rapport à la valeur moyenne de $\langle r \rangle$ calculée pour une configuration donnée.

3.11 La demi-largeur du pic TO en fonction de l'énergie de relaxation

D'après les résultats de nos simulations, la demi-largeur du pic du mode transversal optique (TO) augmente linéairement en fonction de l'énergie de relaxation avec une pente de 0.989 (KJ/mol)/deg (fig. 3.21). On définit l'énergie de relaxation comme suit :

$$H_{rel} = H_{tot} - H_{cristallisation}, \quad (3.17)$$

où $H_{tot} = E_p(\text{Si-}a) - E_p(\text{Si-}c)$, $E_p(\text{Si-}c) = -3.297$ (eV/atome) calculée en utilisant le potentiel mSW et H_0 est une constante correspondant à l'énergie nécessaire pour la cristallisation du Si- a et est égale à 13.7 KJ/mol [2].

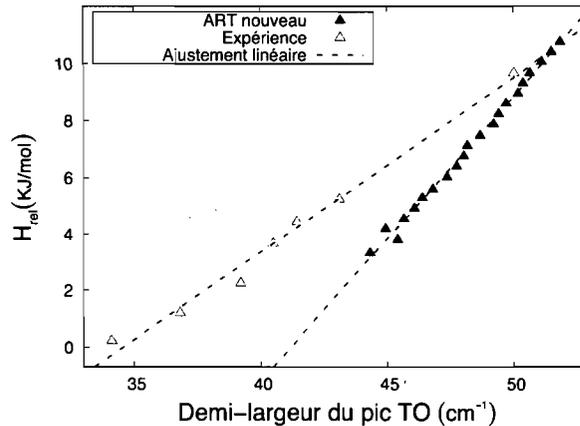


Figure 3.21 : La demi-largeur du pic TO en fonction de l'énergie de relaxation. NB : Les valeurs d'énergie H_{rel} pour la simulation sont abaissées de 7.5 KJ/mol ^a.

^a Les données expérimentales indiquées dans la figure sont prises de la référence [2].

La demi-largeur du pic TO est calculée à partir de l'expression semi-expérimentale déterminée par Vink et al. pour des modèles préparés via l'algorithme WWW modifié[49] :

$$\frac{\Gamma}{2} = 3.3\Delta\theta + 9.2, \quad (3.18)$$

tel que $\Gamma/2$ est la de la demi-largeur du pic TO en cm^{-1} et $\Delta\theta$ est la distortion des angles de liaison en degrés.

Expérimentalement, $\Gamma/2$ croît linéairement en fonction de l'énergie de relaxation mais avec une pente plus petite $p = 0.617$ (KJ/mol)/deg [2] par rapport à celle obtenue par simulation numérique via ART nouveau (voir fig. 3.21). Cette différence au niveau de la pente peut s'expliquer en premier lieu par l'approximation adoptée pour évaluer l'énergie associée à la relaxation et en second lieu par le fait que l'ajustement de l'expression de la demi-largeur du pic TO en fonction de la distortion des angles de liaison, $\Delta\theta$, n'a pas été réalisé pour des modèles générés via notre méthode de simulation ART nouveau.

En revanche, l'évolution linéaire de $\Gamma/2$ identifiée dans nos simulations est une indication que la relaxation induite par ART nouveau est similaire à celle effectuée par recuit thermique.

De plus, c'est pour la première fois qu'il y a eu une vérification par simulation numérique de cette réponse linéaire pour le cas du Si-*a*.

3.12 Conclusion

L'ordre à courte distance et l'ordre à moyenne distance ont subi seulement des changements minimes au cours de la relaxation. En outre, le processus de relaxation s'accompagne d'une annihilation des défauts de liaison. L'influence de cette annihilation sur les contraintes et les déformations, localisées au voisinage des défauts, se manifeste par la diminution de la distortion des angles de liaison. Ces deux résultats, déjà observés lors d'un recuit thermique, sont bien confirmés par simulation numérique dans le cadre de notre travail. Il en résulte que la technique d'activation-relaxation (ART nouveau) simule bien le recuit thermique.

Cette étude des effets de la relaxation sur la structure réalisée au cours de ce chapitre pourra être complétée par une étude des modifications subies par la surface d'énergie potentielle locale.

CHAPITRE 4

EFFETS DE LA RELAXATION SUR LA SURFACE D'ÉNERGIE POTENTIELLE DU SILICIUM AMORPHE

4.1 Introduction

La surface d'énergie potentielle (PES) où l'évolution de l'énergie potentielle est exprimée en fonction des coordonnées spatiales des différentes entités formant un système donné, s'est avérée durant ces dernières années utile pour caractériser les propriétés des systèmes complexes tels que les clusters et les protéines. Le repliement des protéines par exemple peut être examiné en utilisant cette approche [20].

Ce concept de description a déjà été adopté pour explorer le paysage énergétique du Si-*a* en utilisant ART nouveau (voir chap.2)[78]. Cependant les changements qui pourront affecter ce paysage durant la relaxation n'ont pas encore été identifiés.

La relaxation du Si-*a* change évidemment la concentration des défauts de liaison dans sa structure (voir chapitre 3). Les effets de cette variation de la concentration sur son paysage énergétique sont analysés dans la première partie de ce chapitre.

Dans la dernière partie de ce chapitre, on explique l'approche utilisée pour vérifier les résultats obtenus par nano-calorimétrie différentielle à balayage (NDSC) [2] (voir chap.1).

4.2 La surface d'énergie potentielle et la densité des défauts de liaison

On sait que la relaxation abaisse linéairement la concentration des défauts présents dans la structure (voir chapitre 3). Pour étudier les effets de la variation de ce paramètre sur la surface d'énergie potentielle, quatre configurations (conf.1 à conf.4) avec des concentrations de défauts différentes ont été sélectionnées (fig. 4.1 (a)).

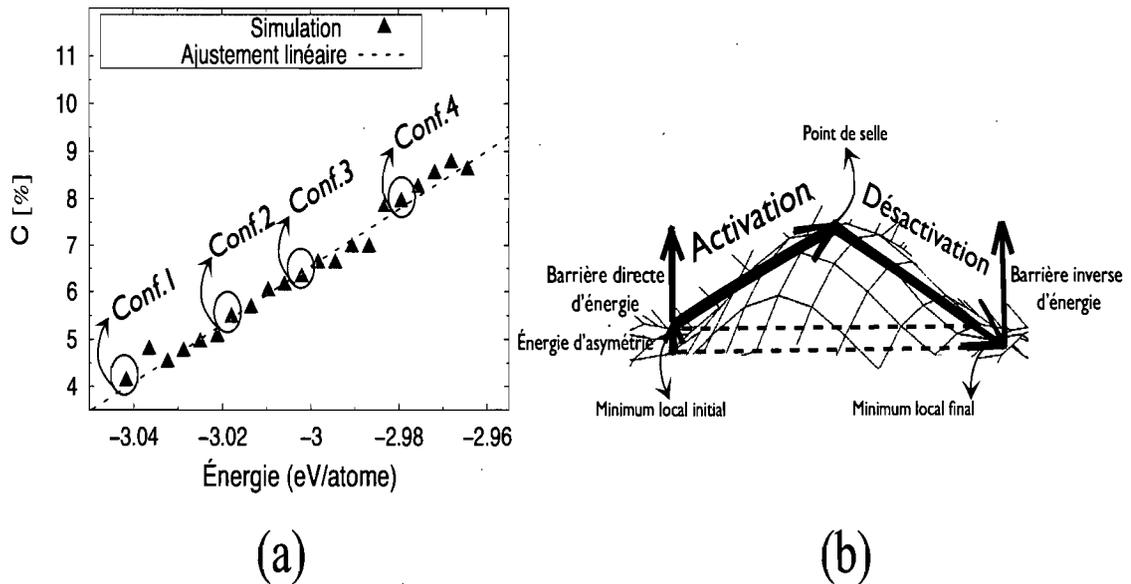


Figure 4.1 : (a) L'évolution de la concentration des défauts de liaison au cours de la relaxation. Les cercles indiquent les quatre modèles sélectionnés pour effectuer l'exploration locale de la PES. (b) Les distributions d'énergie étudiées via ART nouveau.

La configuration 4 est celle contenant le plus de défauts avec une concentration de 8 % et la configuration 1 est celle contenant le moins de défauts avec une concentration de 4 %. Les défauts structuraux détectés sont soit des liaisons pendantes soit des liaisons flottantes (tab. 3.16). La différence d'énergie entre ces deux configurations est égale à environ 0.06 (eV/atome) (fig. 4.1 (a)).

L'étude du paysage énergétique du Si-*a* est rendue possible grâce à la technique d'activation-relaxation (ART nouveau) qui permet de détecter les points de selles reliant deux minimums locaux voisins sans connaître a priori leurs positions. L'évolution de la PES peut être ainsi poursuivie en analysant trois distributions d'énergie : la distribution des énergies d'activation ou des barrières directes, la distribution des barrières inverses et la distribution des énergies d'asymétrie (fig. 4.1 (b)).

4.2.1 Description des résultats de l'exploration de la PES via ART

4.2.1.1 Notes sur le lissage des courbes utilisé

On applique un lissage gaussien (fig. 4.2) aux différentes courbes de distribution d'énergie générées au cours de notre simulation. Chaque courbe de distribution est construite de la manière suivante : on divise l'axe des énergies en intervalles égaux tel que chaque intervalle a une largeur δE égale à 0.01 eV et est représentée par un point i situé à son milieu défini par une valeur d'énergie E_i . Ensuite, on calcule le pourcentage des valeurs d'énergie P_i confinées dans chaque intervalle d'énergie.

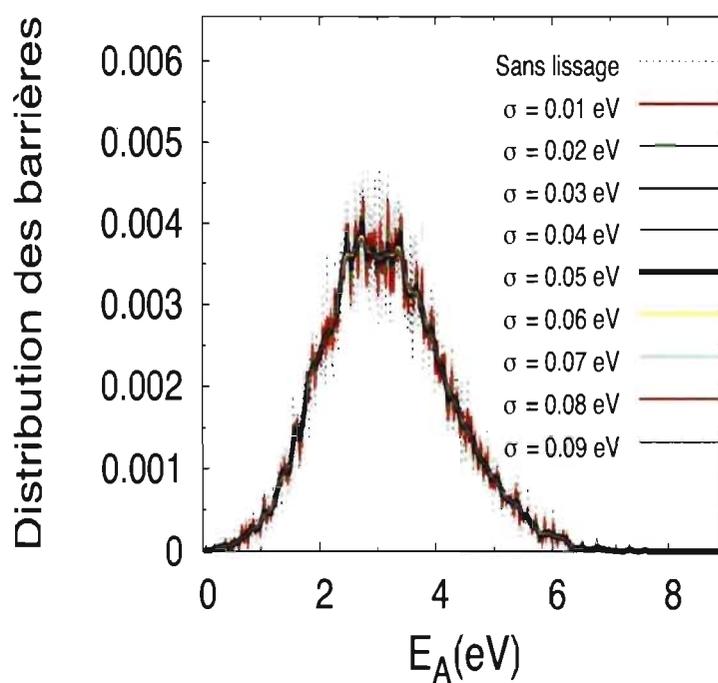


Figure 4.2 : Le lissage d'une distribution des barrières directes avec différentes valeurs de σ .

P_i représente alors la probabilité d'avoir une valeur d'énergie E_i . En appliquant le lissage gaussien, elle devient égale à :

$$P_i^l = \frac{\sum_{j=1}^n P_j \exp -\frac{(E_j - E_i)^2}{2\sigma^2}}{P_i} \quad (4.1)$$

où n est le nombre des points i ou d'intervalles d'énergie utilisés pour tracer une courbe donnée, P_i est une constante et σ est la largeur de la distribution gaussienne centrée en chaque point i . Puisque $\sum_{i=1}^n P_i^l = 1$, P_i peut être alors défini par :

$$P_i = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{k=1}^n P_k \exp -\frac{(E_k - E_i)^2}{2\sigma^2} \right) \quad (4.2)$$

Le lissage gaussien adopté pour les différentes distributions d'énergie a une largeur constante $\sigma = 0.05$ eV.

4.2.1.2 La distribution des énergies d'activation ou des barrières directes

La figure 4.3 (a) inclue quatre courbes. Chaque courbe présente l'ensemble des barrières directes entourant un minimum local où une configuration sélectionnée est localisée. Ces barrières directes sont celles des événements uniques issus du tri déjà décrit au deuxième chapitre. Approximativement 12 000 événements uniques sont générés autour de chacun des quatre minimums locaux étudiés, ce qui correspond à autant de barrières directes. Ces barrières correspondent aux trajectoires énergétiques d'activation possibles reliant le minimum local initial étudié à un point de selle donné.

La distribution des barrières directes se déplace vers les hautes énergies au fur et à mesure que le système passe vers un état énergétiquement plus stable 4.3 (a). De plus, le nombre des barrières directes faibles décroît avec la diminution du nombre des défauts de liaison dans la structure.

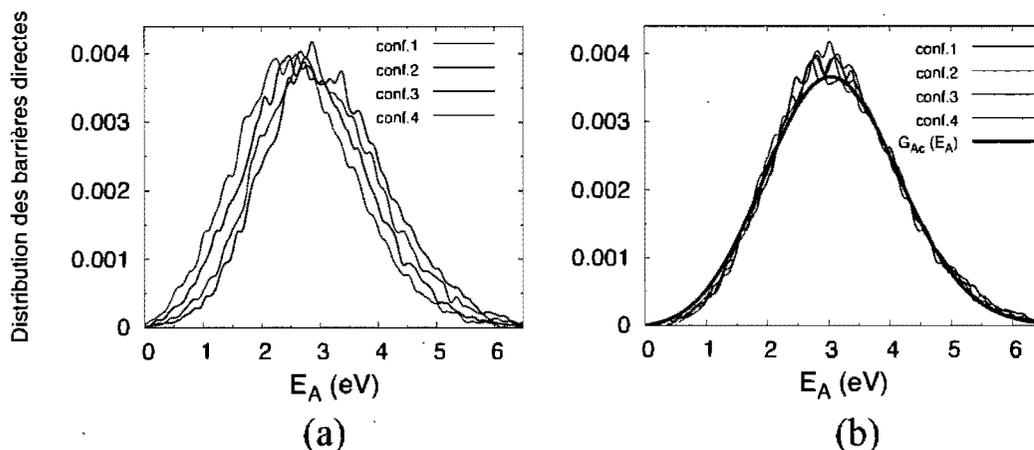


Figure 4.3 : (a) La distribution des énergies d'activation pour les différentes configurations sélectionnées et (b) la superposition des quatre courbes de distributions des barrières directes avec la fonction d'ajustement $G_{Ac}(E)$; les courbes correspondant aux configurations (conf.1, conf.2 et conf.3) ont subi chacune une translation.

On remarque que l'énergie moyenne de la distribution des barrières directes passe de 2.6 à 3.15 eV et sa largeur diminue légèrement au cours de relaxation du système (voir tab. 4.1).

	conf.1	conf.2	conf.3	conf.4
Énergie (eV/atome)	-3.042	-3.019	-2.996	-2.980
$\langle E_{Ac} \rangle$ (eV)	3.157	3.005	2.793	2.603
ΔE_{Ac} (eV)	1.067	1.053	1.034	1.024
$\langle E_{Ac}^{rel} \rangle$ (eV)	2.59	2.43	2.20	1.93
σ_{Ac} (eV)	1.15	1.13	1.14	1.16

Tableau 4.1 : Les énergies des configurations étudiées, la valeur moyenne $\langle E_{Ac} \rangle$ et la largeur ΔE_{Ac} de la distribution des énergies d'activation ainsi que les deux paramètres de la fonction d'ajustement des barrières directes $G_{Ac}(E)$: $\langle E_{Ac}^{rel} \rangle$ et σ_{Ac} , pour chaque configuration étudiée.

La distribution des barrières directes est une distribution continue et peut être représentée par une fonction indépendante de l'état de relaxation du système 4.3 (b) :

$$G_{Ac}(E) = AE \exp \left\{ -\frac{(E - \langle E_{Ac}^{rel} \rangle)^2}{2\sigma_{Ac}^2} \right\} \quad (4.3)$$

où σ_{Ac} et $\langle E_{Ac}^{rel} \rangle$ sont les deux paramètres d'ajustement de cette fonction. $\langle E_{Ac}^{rel} \rangle$ dépend de l'état de relaxation du système alors que σ_{Ac}^{rel} reste inchangé. En effet, $\langle E_{Ac}^{rel} \rangle$ varie de 1.93 à 2.59 eV et σ_{Ac}^{rel} est égale à peu près à 1.1 eV (fig. 4.1).

4.2.1.3 La distribution des énergies des barrières inverses ou de désactivation

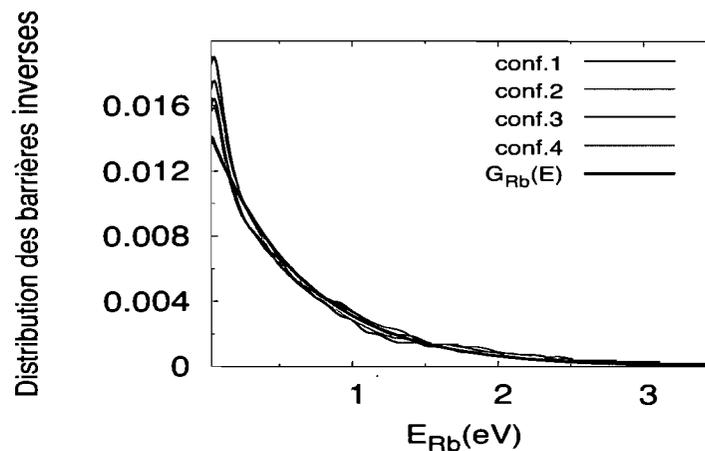


Figure 4.4 : La distribution des énergies des barrières inverses pour les différentes configurations sélectionnées et la fonction d'ajustement appropriée $G_{Rb}(E)$.

Une barrière inverse relie un état de transition donné et un minimum local final appartenant à un même événement. L'énergie est calculée à partir du minimum local final et correspond à l'énergie de désactivation.

La figure 4.4 montre que la barrière inverse peut prendre des valeurs allant jusqu'à environ 3 eV et que la majeure partie de ces barrières ont des valeurs strictement inférieures à 1 eV.

Au contraire de la distribution des barrières directes, la distribution des barrières inverses est quasi-indépendante de l'état de relaxation du système et donc de la concentration des défauts dans la structure. Les diverses courbes de cette distribution ont une forme exponentielle (voir fig. 4.4) et peuvent être décrite par une seule fonction :

$$G_{Rb}(E) = C \exp\left(-\frac{E}{E_0}\right) \quad (4.4)$$

où $C = 0.0149$ et $E_0 = 0.6403$ eV. Cette fonction d'ajustement ne reproduit cependant pas d'une manière précise la distribution près de zéro. Toutefois, lorsque le système est localisé dans un minimum local final associé à l'une des barrières inverses faibles, la probabilité qu'il retourne vers le minimum local initial est grande puisque la probabilité pour franchir une barrière est proportionnelle au facteur de Maxwell-Boltzmann $\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$. On peut alors négliger ces barrières inverses de très faible hauteur dans notre étude.

4.2.1.4 La distribution des énergies d'asymétrie

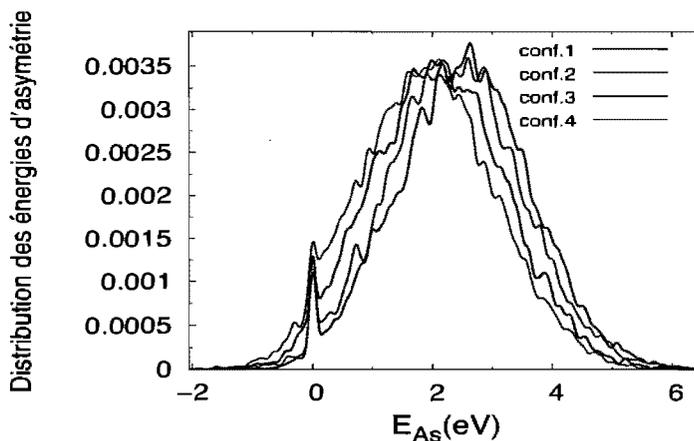


Figure 4.5 : La distribution des énergies d'asymétrie pour les différentes configurations sélectionnées.

La distribution des énergies d'asymétrie est construite indépendamment des autres distributions déjà décrites dans les paragraphes précédents. L'énergie d'asymétrie calculée est la différence d'énergie entre un minimum local initial et un minimum local final. La majeure partie des configurations situées dans les minimums locaux finaux possède une énergie d'asymétrie positive, c'est-à-dire que la hauteur des barrières inverses est relativement inférieure à la hauteur des barrières

directes. Les énergies d'asymétrie associées à ces configurations ne contribuent pas à la libération d'énergie vu qu'il est alors énergétiquement favorable pour le système de retourner au minimum local initial.

On aperçoit un pic à zéro eV désignant évidemment les événements dont leur énergie d'activation égale à leur énergie de désactivation. L'apparition de ce pic peut s'expliquer par l'inefficacité, dans certains cas, de la méthode décrite dans le deuxième chapitre pour éliminer un tel événement. Les minimums locaux finaux associés à ce genre d'événements correspondent plus probablement au minimum local initial étudié.

La figure 4.5 montre que le nombre des énergies d'asymétrie négatives dépend de l'état de relaxation et diminue en abaissant la concentration des défauts de liaison dans la structure.

4.2.1.5 L'indépendance entre l'activation et la désactivation

On vérifie ici la possibilité d'indépendance entre la distribution des barrières directes et la distribution des barrières inverses. Pour cela, on reconstruit les deux distributions des barrières, directes et inverses, décrites par leur fonction d'ajustement (voir eq. (4.3) et eq. (4.4)) en utilisant la méthode Monte Carlo classique (MC). On compare ensuite la distribution des énergies d'asymétrie résultante par rapport à celle issue de nos simulations via ART nouveau (fig. 4.5).

Autour de chacune des configurations étudiées (conf.1, conf.2, conf.3 et conf.4), on construit une liste de 1 000 000 d'événements d'une manière aléatoire qui obéissent à la fois à la fonction de distribution des barrières $G_{Ac}(E)$ (voir fig. 4.6) et à la fonction distribution des barrières inverses $G_{Rb}(E)$ (voir fig. 4.7). En fait, à chaque étape de la simulation effectuée pour une configuration donnée parmi les quatre, on génère un événement auquel on affecte aléatoirement une valeur d'énergie d'activation et une valeur d'énergie de la barrière inverse selon la distribution appropriée. La valeur d'énergie d'activation obéit à la fonction $G_{Ac}(E)$ et la valeur de la barrière inverse satisfait à la distribution $G_{RB}(E)$. Il s'agit d'échantillonner avec la méthode Monte Carlo classique.

Puisque la distribution des énergies d'asymétrie issue de cette reconstruction de la distribution des barrières directes et des barrières inverses est similaire à celle générée par ART nouveau (voir fig. 4.8 et fig. 4.9), les deux distributions des barrières sont indépendantes. Par conséquent, la distribution des énergies d'asymétrie peut être vue comme une simple convolution des deux distributions : la distribution des barrières directes et la distribution des barrières inverses.

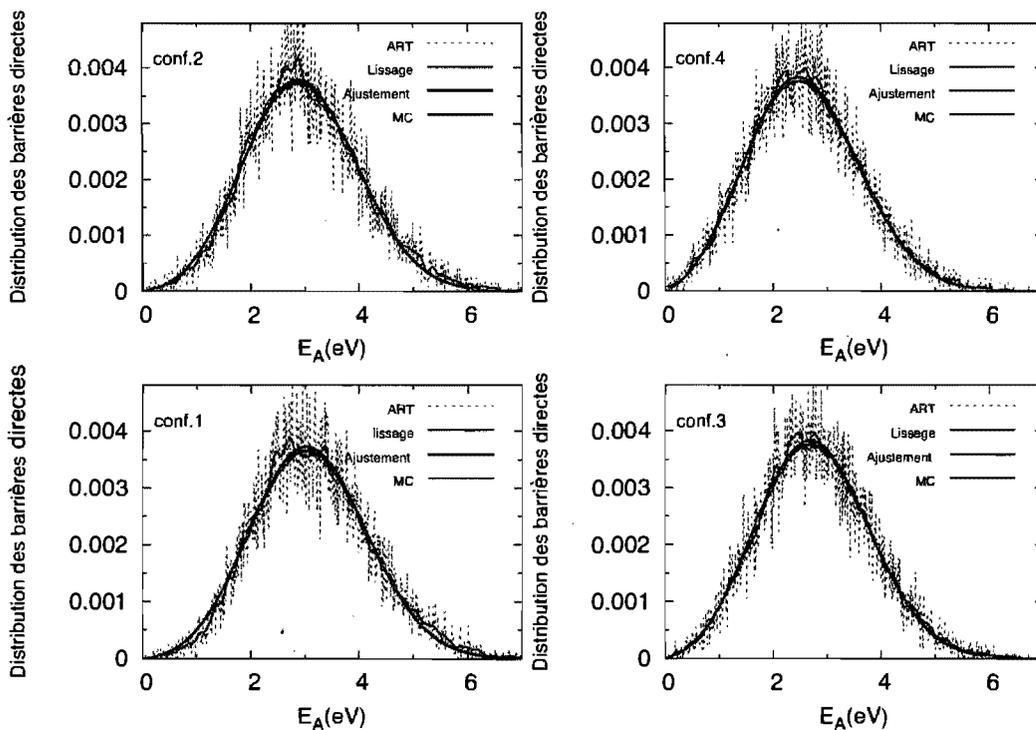


Figure 4.6 : Comparaison des courbes de distribution des énergies d'activation obtenues via ART nouveau par rapport à celles reconstruites en utilisant la méthode Monte Carlo classique (MC).

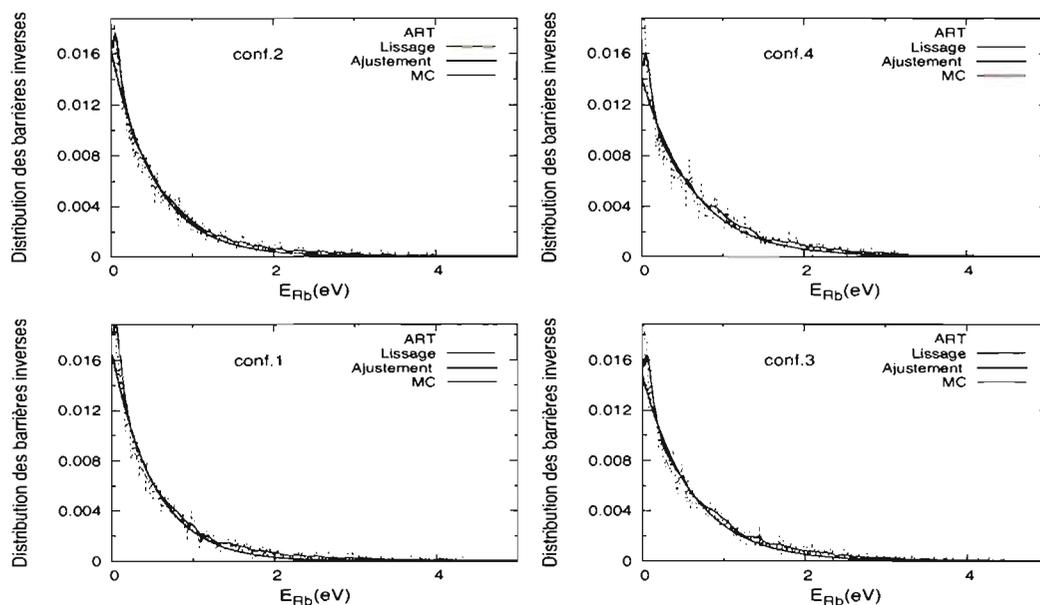


Figure 4.7 : Comparaison des courbes de distribution des barrières inverses obtenues via ART nouveau par rapport à celles reconstruites en utilisant la méthode Monte Carlo classique (MC).

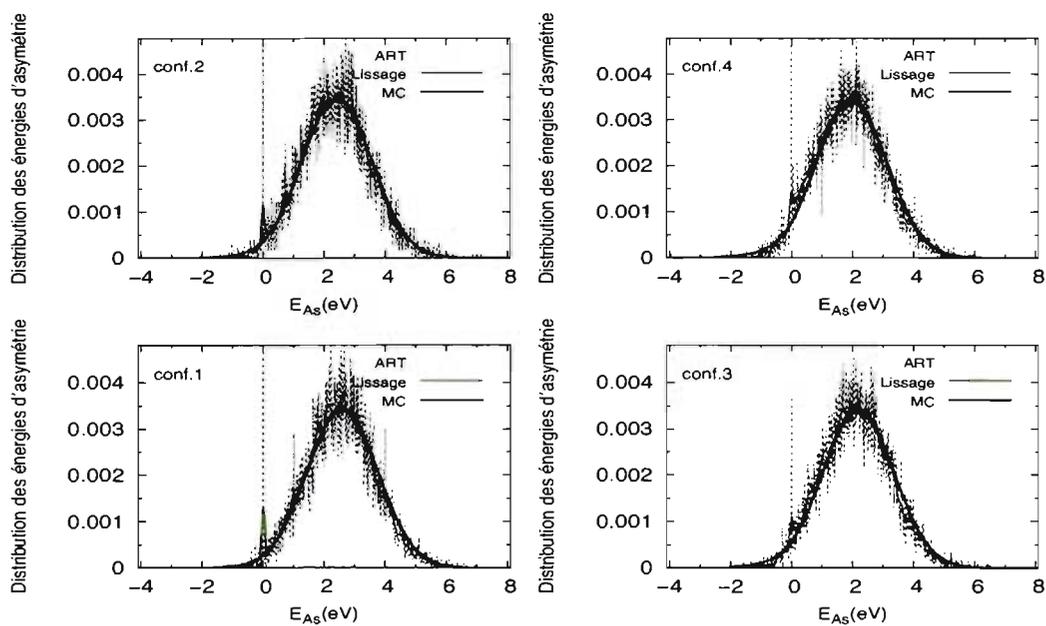


Figure 4.8 : Comparaison des courbes de distribution des énergies d'asymétrie obtenues via ART nouveau par rapport à celles reconstruites en utilisant la méthode Monte Carlo classique (MC).

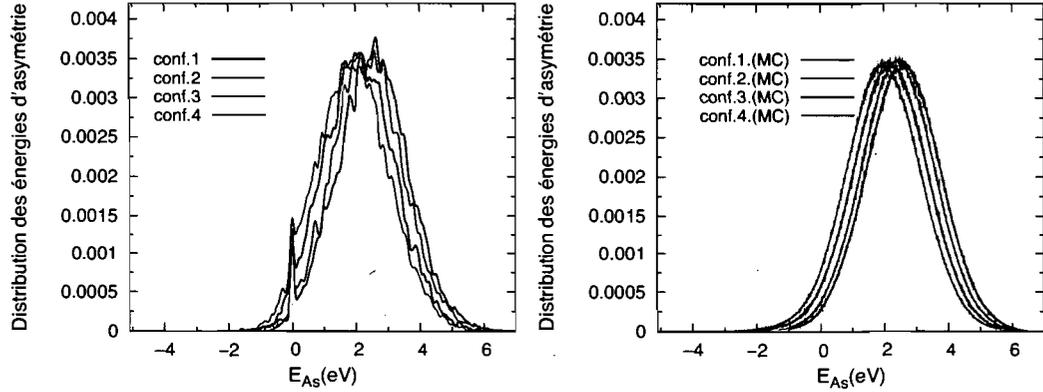


Figure 4.9 : Comparaison entre les courbes de distribution des énergies d'asymétrie générées via ART nouveau (à gauche) et celles reconstruites en utilisant la méthode Monte Carlo (MC) (à droite) .

4.2.2 Interprétation et analyse des résultats

Plusieurs conclusions peut être déduites à partir des résultats de simulation obtenus.

Tout d'abord, l'énergie moyenne des barrières directes dépend clairement de la concentration de défauts de liaison présents dans la structure. Une comparaison se basant sur l'énergie moyenne des barrières directes ou sur leur distribution peut donc nous informer d'une manière relative sur les propriétés structurales de Si-*a*. Les résultats de nos simulations concernant cette distribution sont validés par la loi de la relaxation des verres durs de Vogel-Fulcher qui indique que l'énergie d'activation augmente durant la relaxation.

$$\tau = \tau_{0v} \exp\left(\frac{A}{T - T_0}\right), \quad (4.5)$$

où τ_{0v} est un pré-facteur exponentiel, A est une constante correspondant à l'énergie d'activation et T_0 et T sont deux températures.

Ensuite, étant donné que la probabilité de franchir une barrière directe est proportionnelle à $\exp\left(-\frac{E_{Ac}}{k_B T}\right)$ et que le nombre des barrières directes faibles diminue en faveur des barrières directes hautes durant la relaxation et si on assume que le système passe nécessairement par un état plus relaxé en le chauffant, on peut

déduire que l'augmentation de la température favorise la relaxation.

De plus, l'indépendance entre la distribution des barrières directes et la distribution des barrières inverses est identifiée pour la première fois pour le Si-*a*.

En outre, la saturation observée à la fin du balayage, qui est indépendante de la température d'implantation, (voir fig. 4.10) peut s'expliquer par la combinaison de trois observations : d'abord une diminution du nombre des barrières directes faibles en faveur des barrières directes hautes durant la relaxation, ensuite l'indépendance de l'énergie moyenne des barrières inverses de l'état de relaxation et enfin l'indépendance entre la distribution des barrières directes et des barrières inverses. Il est à noter que l'état le plus relaxé est obtenu à la fin du balayage.

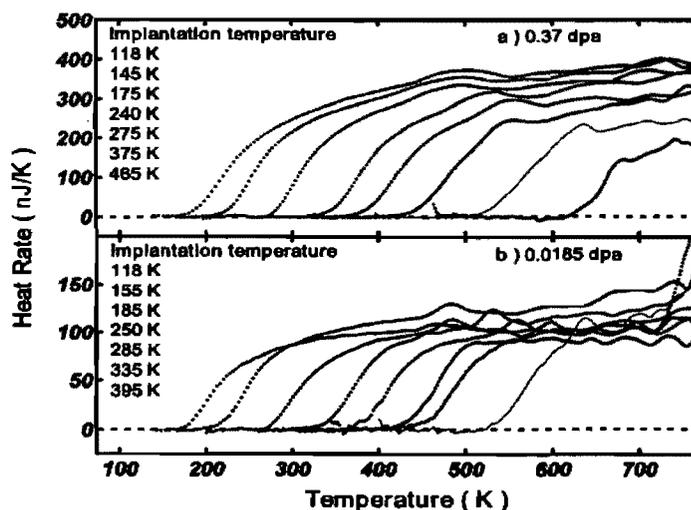


Figure 4.10 : Courbes de libération d'énergie ^a pour des différentes températures d'implantation tel que deux doses d'implantation ont été prises 0.37 dpa et 0.0185 dpa.

^a Ces courbes sont prises de la référence de Mercure et al. [2].

Les courbes expérimentales illustrées (voir fig. 4.10) sont de même genre que celles décrites dans le chapitre 1 mais ici seulement deux fluences d'implantation ont été prises, soit 0.37 dpa et 0.0185 dpa. L'implantation du Si-*a* avec des ions Si⁻ a été faite à différentes températures. Ces courbes montrent la saturation dans la libération de l'énergie indépendamment de la température d'implantation.

Maintenant que nous avons établi la corrélation entre la distribution des barrières directes et l'état de relaxation du système, nous pouvons passer à l'analyse de la distribution de l'énergie d'asymétrie. Nous avons déjà mentionné que les énergies d'asymétrie positives ne contribuent dans la libération de l'énergie (voir paragraphe 4.2.1.4). Le pourcentage des énergies d'asymétrie négative est donc la quantité mesurable expérimentalement. Sa diminution en fonction de la concentration des défauts peut expliquer la dépendance aperçue de l'énergie libérée en fonction de la fluence des ions Si^- implantés dans l'échantillon de Si-*a* (voir chap.1). Cette explication est valable à condition que l'augmentation de la fluence augmente la concentration des défauts de liaison contaminant la structure.

Les différentes distributions d'énergie obtenues ont des allures similaires à celles trouvées par Valiquette et Mousseau pour un modèle de Si-*a* de 1000 atomes parfaitement relaxé [78]. Il en résulte que ces distributions sont indépendantes des dimensions du système étudié. La comparaison de nos résultats peut se faire avec d'autres travaux de simulation tels que ceux de Wales et al. [20] traitant les liquides surfondus (supercooled liquids), les verres et les solides binaires de Lennard-Jones. Cette comparaison ne peut se faire qu'au niveau de la distribution des barrières inverses.

La méthode de construction des distributions des différentes barrières d'énergie adoptée par Middleton et Wales [85] est différente de celle envisagée dans nos simulations où les barrières directes sont construites à partir d'un seul minimum local, les barrières inverses sont calculées à partir de minimums locaux différents et les points de selle ne sont pas connus au départ. En effet, Middleton et Wales génèrent initialement un ensemble de points de selle inclus dans une surface d'énergie locale donnée. Ensuite, ils construisent la distributions de deux types de barrières à partir de ces différents points de selles. Les deux barrières, issues d'un même point de selle, sont classifiées selon leur hauteur : la barrière ayant la plus grande hauteur est la barrière de la montée (uphill barrier) et l'autre est la barrière de la descente (downhill barrier). Ces deux chercheurs trouvent que la distribution des barrières de la descente et la distribution des barrières de la montée ont une forme exponen-

tielle pour la plupart des systèmes qu'ils ont traités [20]. Ceci valide nos résultats pour la distribution des barrières inverses et montre que sa forme est indépendante du système étudié.

4.3 L'évolution de l'énergie libéré en fonction de la température et de la concentration des défauts

Dans ce paragraphe, nous présentons l'approche adoptée pour expliquer qualitativement l'allure des courbes expérimentales déjà décrites (voir fig. 1.7).

L'échantillonnage des barrières directes des événements, effectué via ART nouveau, ne prend pas en considération la température du système. Or, la probabilité de franchir une barrière donnée dépend de ce paramètre via le facteur de Maxwell-Boltzmann $\exp(-\frac{E}{k_B T})$. Cette probabilité dépend aussi d'un pré-facteur g_i qu'on a ignoré car il peut être considéré constant [5].

La probabilité de passage du système par une barrière donnée peut être alors écrite comme étant le produit de deux probabilités : la probabilité $G_{Ac}(E)$ d'avoir une barrière d'énergie E et la probabilité de franchir cette barrière $\exp(-\frac{E}{k_B T})$. La forme générale de la fonction de distribution des barrières devient ainsi :

$$G_{Ac}(E, T) = AE \exp \left\{ -\frac{(E - \langle E_{Ac}^{rel} \rangle)^2}{2\sigma_{Ac}^2} \right\} \exp(-\frac{E}{k_B T}) \quad (4.6)$$

La dérivée première de cette fonction par rapport à la température est égale ainsi à :

$$\frac{\partial G_{Ac}}{\partial T}(E, T) = \frac{AE}{k_B T^2} \exp \left\{ -\frac{(E - \langle E_{Ac}^{rel} \rangle)^2}{2\sigma_{Ac}^2} \right\} \exp(-\frac{E}{k_B T}) \quad (4.7)$$

Cette dérivée définit le pourcentage des barrières accessibles par le système pris à une température T pendant un intervalle de température dT .

Nous avons montré que la distribution des barrières inverses est indépendante de l'état de relaxation. On peut alors considérer que cette distribution est indépendante de la température du système. En utilisant le fait que la distribution des

barrières directes et des barrières inverses sont indépendantes, nous générons des événements aléatoirement autour de chacune des configurations étudiées (conf.1, conf.2, conf.3 et conf.4), qui satisfont à la fonction (4.7), calculée pour des valeurs différentes de température variant de 0.01 eV à 0.05 eV (voir fig. 4.11), et à la fonction G_{Rb} .

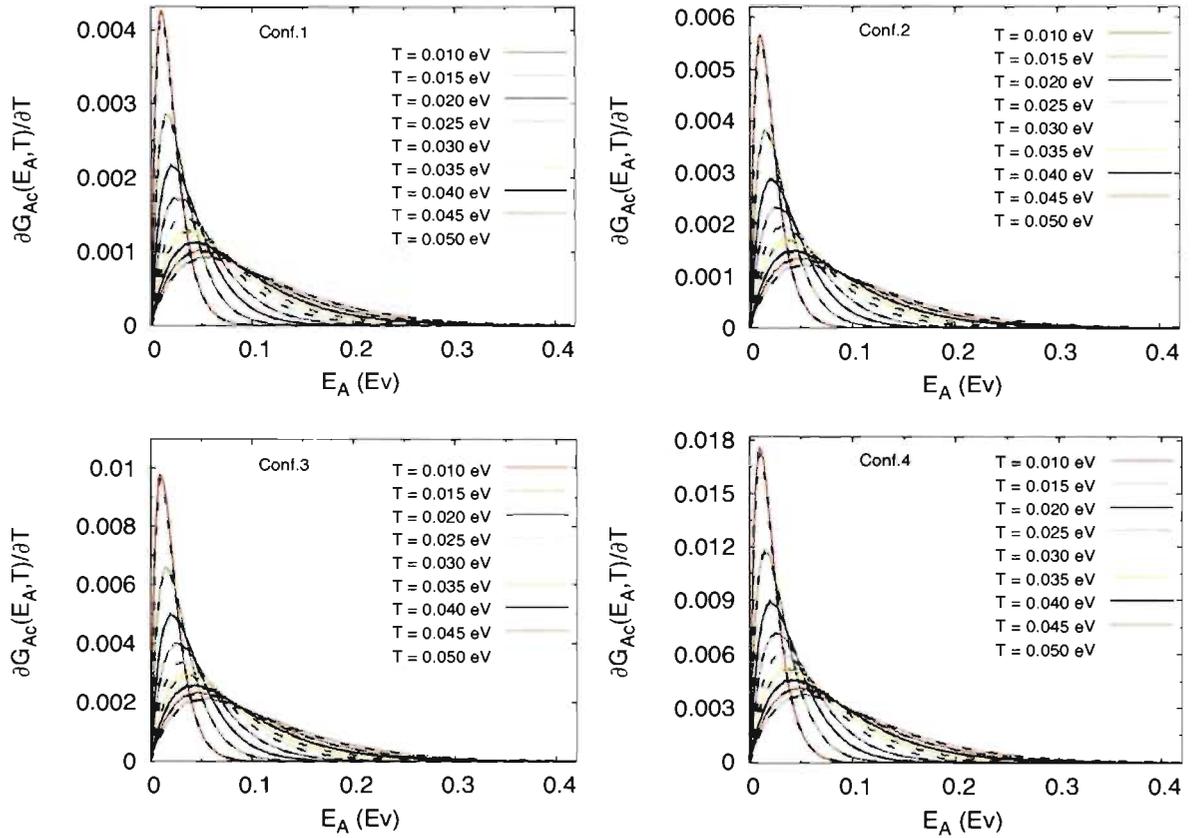


Figure 4.11 : La distribution de la fonction $\frac{\partial G_{Ac}}{\partial T}(E, T)$ pour chacune des quatre configurations (conf.1 à conf.4) à des températures différentes. $\frac{\partial G_{Ac}}{\partial T}(E, T)$ est le pourcentage des barrières accessibles pendant un intervalle dT par le système pris à une température T .

On attribue à chaque expérience numérique une configuration parmi les quatre préalablement étudiées et on considère cette configuration comme étant obtenue à la suite d'une implantation avec une dose donnée. La configuration ayant le moins de défauts de liaison correspond expérimentalement à une implantation avec la dose

la moins élevée .

Pour chaque simulation réalisée à une température donnée T_1 , on construit une liste de 1 000 000 d'événements autour d'un minimum local où est localisé la configuration étudiée.

En effet, on génère à chaque étape un événement auquel on affecte aléatoirement une valeur d'énergie d'activation et une valeur d'énergie de la barrière inverse. La valeur d'énergie d'activation obéit à la fonction $\frac{\partial G_{Ac}}{\partial T}(E, T_1)$, calculée pour une température T_1 . La valeur de la barrière inverse satisfait à la distribution $G_{RB}(E)$. $\frac{\partial G_{Ac}}{\partial T}(E, T_1)$ est le pourcentage des barrières accessibles par le système pris à une température T_1 pendant un intervalle dT .

Pour chaque température T_1 donnée, on obtient une distribution des énergies d'asymétrie dont on détermine la valeur moyenne. Cette valeur correspond au taux d'énergie libéré pour une température T_1 donnée.

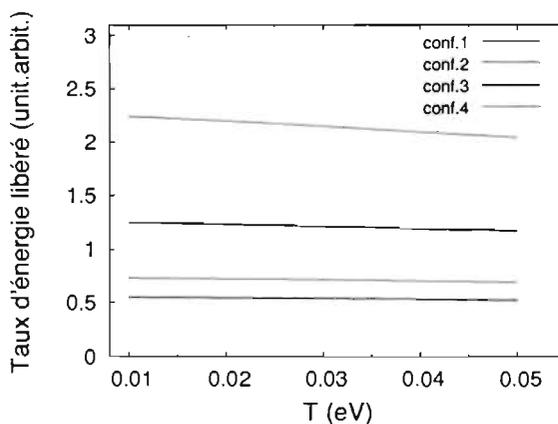


Figure 4.12 : Le taux d'énergie libéré en fonction de la température.

La fig. 4.12 montre un plateau dont le taux d'énergie libérée dépend de la concentration des défauts de liaison présents dans la structure ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux de NDSC [2]. En effet, l'augmentation du nombre de défauts de liaison dans la structure initiale augmente le taux d'énergie libérée. Ce résultat valide la prédiction selon laquelle plus on a de défauts dans la structure, plus il y aura de chaleur libérée au cours de la relaxation, répondant ainsi à la

question déjà posée dans le premier chapitre.

4.4 Conclusion

En guise de conclusion, il est clair que la variation de la concentration des défauts de liaison dans la structure du Si-*a* observée au cours de la relaxation affecte le paysage énergétique local en modifiant uniquement la distribution des barrières directes. La distribution des barrières inverses reste intacte malgré cette variation.

En outre, nous constatons que la surface d'énergie potentielle est universelle. En fait, chacune des distributions des barrières, directes et inverses, peut être décrite par une fonction intrinsèque dont la forme est indépendante de l'état de relaxation du système.

De plus, le concept de surface d'énergie potentielle utilisé, en plus d'être important d'un point de vue théorique, s'avère également utile pour expliquer qualitativement les résultats obtenus par la nano-calorimétrie différentielle à balayage (NDSC).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons étudié, dans le cadre de cet exposé, les effets de la relaxation sur la structure d'une part, et d'autre part sur la surface d'énergie potentielle du Si-*a*. Ce travail est effectué via une technique de simulation basée sur la génération des événements, la technique d'activation-relaxation (ART nouveau).

Un nombre total de 95 405 événements a permis de relaxer la structure d'un modèle de Si-*a* et de minimiser son énergie de 0.15 eV/atome. Cette relaxation conduit à la préparation des modèles situés dans des niveaux de relaxation différents. La qualité de ces modèles a été comparée, dans le cadre du deuxième chapitre, par rapport à la qualité des modèles préparés via l'algorithme WWW et la méthode Monte Carlo Inverse (RMC), deux méthodes décrites en détails dans le premier chapitre. Cette comparaison montre la haute qualité de nos modèles. Ces modèles possèdent des propriétés structurales similaires à celles observées pour des échantillons expérimentaux. La seule différence a priori est au niveau de la coordinence. Ce sujet polémique entre les théoriciens et les expérimentateurs restera probablement longtemps afin d'être résolu.

L'ordre à courte distance (SRO) subit des changements minimes durant la relaxation. Ces changements se manifestent essentiellement par une légère variation de l'aire sous le deuxième pic de la fonction de distribution radiale $J(r)$ qui reflète l'existence de changements au niveau de la distribution des angles de liaison. L'analyse de cette distribution confirme cette interprétation. La relaxation structurale est suivie ainsi par d'une diminution d'environ 3 % de la distortion des angles de liaison. La diminution d'un tel paramètre est déjà observée lors de la relaxation d'un échantillon de Si-*a* par recuit thermique. Cependant la coordinence, correspondant à l'aire sous le premier pic de la fonction de distribution radiale $J(r)$, demeure inchangée durant la relaxation. Ce résultat n'est en accord ni avec l'expérience [6] ni avec les simulations récentes de Urli et al. [3] qui indiquent toutes les deux une légère augmentation de ce paramètre. Afin d'identifier l'origine de ce désaccord, il sera utile de réaliser des simulations avec un potentiel ab-initio tout

en conservant le même nombre d'atomes plutôt qu'avec un potentiel empirique qui est une expression approximative et simplifiée de l'énergie d'interaction.

Au contraire de SRO, l'ordre à moyenne distance (MRO), analysé à partir de la distribution des angles de torsion et de la statistique des anneaux, n'est pas affecté par la relaxation du modèle.

L'étude du processus de relaxation du modèle de Si-*a* montre aussi qu'il est accompagné d'annihilation des défauts de liaisons. La concentration de ce type de défauts contaminant la structure diminue approximativement de 5 % par rapport à sa valeur initiale. Cette diminution affecte le stress local en abaissant de la distortion des angles de liaison. En outre, on aperçoit une diminution linéaire de cette concentration en fonction de la distortion des angles de liaison. Ce comportement observé soutient la suggestion de Roorda et al. [1]. De plus, on a vérifié, d'après nos simulations, que le pic du mode transversal optique (TO) croît linéairement en fonction de l'énergie de relaxation libérée. Cette vérification est réalisée pour la première fois à ma connaissance par simulation numérique pour le cas de Si-*a*.

Après cette étude de la structure, on a orienté l'effort à l'étude de la surface d'énergie potentielle (PES) afin d'extraire les effets de la variation de la concentration des défauts sur cette surface. L'exploration du paysage énergétique a été effectuée en analysant trois distributions d'énergie : distribution des barrières directes, distribution des barrières inverses et distribution des énergie d'asymétrie. Les deux premières distributions mentionnées constituent la surface d'énergie potentielle locale. L'étude du PES a été réalisée via la même technique de simulation ART nouveau. Quatre modèles avec des concentrations différentes de défauts de liaison ont été choisis. Approximativement 12 000 barrières directes et 12 000 barrières inverses ont servi dans la construction des différentes distributions et ont permis d'entamer une étude statistique adéquate.

Les résultats de cette étude sont très variés. Tout d'abord, on a constaté que la distribution des barrières directes se déplace vers les hautes énergies au fur et à mesure que le système se relaxe et que la distribution des barrières inverses est

indépendante de l'état de relaxation du système. Ces distributions peuvent être représentées chacune par une fonction intrinsèque dont la forme est indépendante de l'état de relaxation du système. La surface d'énergie potentielle du Si-*a* est ainsi universelle. Expérimentalement, on ne peut pas vérifier directement ces résultats. Cependant, il sera intéressant d'utiliser, dans les futures simulations, un potentiel ab-initio afin d'extraire les effets des approximations figurant dans le potentiel mSW sur les résultats obtenus.

Ensuite, la forme de la distribution des barrières inverses du Si-*a* est similaire à celle obtenue pour d'autres matériaux comme les liquides surfondus et les solides binaires de Lennard-Jones par Wales et al. [20] ce qui indique que cette distribution est indépendante du système étudié. En outre, les propriétés de la surface d'énergie potentielle identifiées expliquent la saturation observée au cours de la libération d'énergie de relaxation. Enfin, la génération aléatoire des événements via la méthode Monte Carlo classique nous a permis de vérifier l'allure des courbes obtenues dans l'expérience de nano-calorimétrie différentielle à balayage. Il en résulte que la surface d'énergie n'est pas simplement un outil de description théorique mais elle peut expliquer certains résultats expérimentaux.

Une étude similaire de la surface d'énergie potentielle du silicium amorphe hydrogéné, *a*-Si:H, pour lequel les liaisons pendantes du Si-*a* ont été saturées, peut nous permettre d'extraire le rôle des atomes d'hydrogène sur la distribution des barrières en particulier et sur la libération d'énergie en général.

Notre étude effectuée sur le Si-*a* reste évidemment valide pour les autres solides amorphes. Cependant, l'utilisation d'un potentiel plus précis, tel qu'un potentiel ab-initio, sera plus approprié que le potentiel empirique mSW pour définir les interactions atomiques dans le Si-*a* et prendre en considération les effets quantiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Roorda, W. C. Sinke, J. M. Poate, D. C. Jacobson, S. Dierker, B. S. Dennis, D. J. Eaglesham, F. Spaepen, and P. Fuoss. Structural relaxation and defect annihilation in pure amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 44(8) :3702–3725, Aug 1991.
- [2] J.-F. Mercure, R. Karmouch, Y. Anahory, S. Roorda, and F. Schiettekatte. Dependence of the structural relaxation of amorphous silicon on implantation temperature. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 71(13) :134205, 2005.
- [3] Xavier Urli, Cristiano L. Dias, Laurent J. Lewis, and Sjoerd Roorda. Point defects in pure amorphous silicon and their role in structural relaxation : A tight-binding molecular-dynamics study. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 77(15) :155204, 2008.
- [4] Eunja Kim and Young Hee Lee. Electronic structure of vacancies in amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 51(8) :5429–5432, Feb 1995.
- [5] Yinglei Song, Rachid Malek, and Normand Mousseau. Optimal activation and diffusion paths of perfect events in amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 62(23) :15680–15685, Dec 2000.
- [6] Khalid Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang, and S. C. Moss. High-energy x-ray diffraction study of pure amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 60(19) :13520–13533, Nov 1999.
- [7] Khalid Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang, and S. C. Moss. High resolution radial distribution function of pure amorphous silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 82(17) :3460–3463, Apr 1999.
- [8] S. R. Elliott. Medium-range structural order in covalent amorphous solids. *Nature*, 354 :445–452, 1991.

- [9] Hélène Ng o et Christian Ng o. *Physique des semi-conducteurs*. Dunod, 3 ème édition, 2007.
- [10] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, and M. Shur. *Semiconductor parameters*, volume 1. World Scientific, 1996.
- [11] Charles Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod, 8 ème édition, 2007.
- [12] W. H. Zachariasen. The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.*, 54 :3841–3851, 1932.
- [13] Eunja Kim, Young Hee Lee, Changfeng Chen, and Tao Pang. Vacancies in amorphous silicon : A tight-binding molecular-dynamics simulation. *Phys. Rev. B*, 59(4) :2713–2721, Jan 1999.
- [14] J. S. Custer, Michael O. Thompson, D. C. Jacobson, J. M. Poate, S. Roorda, W. C. Sinke, and F. Spaepen. Density of amorphous si. *Applied Physics Letters*, 64(4) :437–439, 1994.
- [15] G. T. Barkema and Normand Mousseau. High-quality continuous random networks. *Phys. Rev. B*, 62(8) :4985–4990, Aug 2000.
- [16] E. P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J. M. Poate, and D. C. Jacobson. Heat of crystallization and melting point of amorphous silicon. *Applied Physics Letters*, 42(8) :698–700, 1983.
- [17] Xiao Liu, B. E. White, Jr., R. O. Pohl, E. Iwanizcko, K. M. Jones, A. H. Mahan, B. N. Nelson, R. S. Crandall, and S. Veprek. Amorphous solid without low energy excitations. *Phys. Rev. Lett.*, 78(23) :4418–4421, Jun 1997.
- [18] S. Takeda and J. Yamasaki. Amorphization in silicon by electron irradiation. *Phys. Rev. Lett.*, 83(2) :320–323, Jul 1999.
- [19] Kazuo Morigaki. *Physics of Amorphous Semiconductors*. Imperial College Press, 1999.

- [20] David J.Wales. *Energy landscapes, Applications to clusters, Biomolecules and glasses*. Cambridge Molecular science, 2004.
- [21] R.A.Street, editor. *Technology and Applications of Amorphous Silicon*, volume 37 of *Springer Series in Materials Science*. Springer, 2000.
- [22] S. Acco, D. L. Williamson, P. A. Stolk, F. W. Saris, M. J. van den Boogaard, W. C. Sinke, W. F. van der Weg, S. Roorda, and P. C. Zalm. Hydrogen solubility and network stability in amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 53(8) :4415–4427, Feb 1996.
- [23] Patrick CHABLOZ. *Les couches épaisses en silicium amorphe : application comme détecteurs de rayons X*. PhD thesis, École polytechnique fédérale de Lausanne, 1996.
- [24] C.R. Wronski. Amorphous silicon photovoltaics : order from disorder. *Photovoltaic Specialists Conference, 2000. Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE*, pages 1–6, 2000.
- [25] D. Wooten, F. and Weaire. Modelling tetrahedrally bonded random networks by computer. *Solid State Physics*, 40 :1–42, 1987.
- [26] F. Wooten, K. Winer, and D. Weaire. Computer generation of structural models of amorphous si and ge. *Phys. Rev. Lett.*, 54(13) :1392–1395, Apr 1985.
- [27] G. T. Barkema and Normand Mousseau. Event-based relaxation of continuous disordered systems. *Phys. Rev. Lett.*, 77(21) :4358–4361, Nov 1996.
- [28] Normand Mousseau and G. T. Barkema. Traveling through potential energy landscapes of disordered materials : The activation-relaxation technique. *Phys. Rev. E*, 57(2) :2419–2424, Feb 1998.

- [29] G. T. Barkema and Normand Mousseau. Identification of relaxation and diffusion mechanisms in amorphous silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 81(9) :1865–1868, Aug 1998.
- [30] Normand Mousseau and G. T. Barkema. Activated mechanisms in amorphous silicon : An activation-relaxation-technique study. *Phys. Rev. B*, 61(3) :1898–1906, Jan 2000.
- [31] Devashish Choudhary and Paulette Clancy. Application of accelerated molecular dynamics schemes to the production of amorphous silicon. *The Journal of Chemical Physics*, 122(15) :154509, 2005.
- [32] Parthapratim Biswas, Raymond Atta-Fynn, and D. A. Drabold. Reverse monte carlo modeling of amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 69(19) :195207, May 2004.
- [33] McGreevy R.L. Reverse monte carlo modelling. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 13 :R877–R913(1), 2001.
- [34] D. A. Keen and R. L. McGreevy. Structural modelling of glasses using reverse monte carlo simulation. *Nature*, 344 :423–425, 1990.
- [35] G. Opletal, T. C. Petersen, I. K. Snook, and D. G. McCulloch. Modeling of structure and porosity in amorphous silicon systems using monte carlo methods. *The Journal of Chemical Physics*, 126(21) :214705, 2007.
- [36] P. N. Keating. Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure. *Phys. Rev.*, 145(2) :637–645, May 1966.
- [37] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6) :1087–1092, 1953.

- [38] B. R. Djordjević, M. F. Thorpe, and F. Wooten. Computer model of tetrahedral amorphous diamond. *Phys. Rev. B*, 52(8) :5685–5689, Aug 1995.
- [39] R. L. C. Vink, G. T. Barkema, M. A. Stijnman, and R. H. Bisseling. Device-size atomistic models of amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 64(24) :245214, Dec 2001.
- [40] Devashish Choudhary and Paulette Clancy. Characterizing the nature of virtual amorphous silicon. *The Journal of Chemical Physics*, 122(17) :174509, 2005.
- [41] Pablo Ordejón, Emilio Artacho, and José M. Soler. Self-consistent order- n density-functional calculations for very large systems. *Phys. Rev. B*, 53(16) :R10441–R10444, Apr 1996.
- [42] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order- n materials simulation. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(11) :2745–2779, 2002.
- [43] Skoog Douglas A., Holler F. James, and A. Nieman Timothy. *Principes d'analyse instrumentale*. traduction et révision scientifique de la 5e édition américaine par claudine buess-herman et freddy dumont. edition, 2003.
- [44] A. Di Cicco, A. Bianconi, P. Coluzza, C. and Rudolf, P. Lagarde, A.M. Flank, and A. Marcelli. XANES Study of Structural Disorder in Amorphous Silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 116 :27–32, 1990.
- [45] Stephen R. Elliott, C. N. R. Rao, and John M. Thomas. The chemistry of the noncrystalline state. 25 :31–46, 1986.
- [46] M. Wakagi, K. Ogata, and A. Nakano. Structural study of a-si and a-si :h films by exafs and raman-scattering spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 50(15) :10666–10671, Oct 1994.

- [47] C. J. Glover, G. J. Foran, and M. C. Ridgway. Structure of amorphous silicon investigated by exafs. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 199 :195–199, Jan 2003.
- [48] D. Beeman, R. Tsu, and M. F. Thorpe. Structural information from the raman spectrum of amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 32(2) :874–878, Jul 1985.
- [49] R. L. C. Vink, G. T. Barkema, and W. F. van der Weg. Raman spectra and structure of amorphous si. *Phys. Rev. B*, 63(11) :115210, Mar 2001.
- [50] P. M. Voyles, J. M. Gibson, and M. M. J. Treacy. Fluctuation microscopy : a probe of atomic correlations in disordered materials. *J Electron Microscop (Tokyo)*, 49(2) :259–266, 2000.
- [51] Todd C. Hufnagel. Amorphous materials : Finding order in disorder. *Nature Materials*, 3 :666–667, 2004.
- [52] S. Kugler, L. Pusztai, L. Rosta, P. Chieux, and R. Bellissent. Structure of evaporated pure amorphous silicon : Neutron-diffraction and reverse monte carlo investigations. *Phys. Rev. B*, 48(10) :7685–7688, Sep 1993.
- [53] J. Fortner and J. S. Lannin. Radial distribution functions of amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 39(8) :5527–5530, Mar 1989.
- [54] Sokrates T. Pantelides. volume 301/1988 of *Lecture Notes in Physics*, chapter Defect dynamics in crystalline and amorphous silicon, pages 143–146. Springer Berlin / Heidelberg, 1988.
- [55] Simone Knief, Wolfgang von Niessen, and Thorsten Koslowski. Defects in $a - si$ and $a - si : h$: A numerical study. *Phys. Rev. B*, 58(8) :4459–4472, Aug 1998.
- [56] L. Colombo and D. Maric. Defect-induced amorphization in silicon. *EPL (Europhysics Letters)*, 29(8) :623–628, 1995.

- [57] P. A. Fedders, D. A. Drabold, and S. Nakhmanson. Theoretical study on the nature of band-tail states in amorphous si. *Phys. Rev. B*, 58(23) :15624–15631, Dec 1998.
- [58] N. Zotov, M. Marinov, N. Mousseau, and G. Barkema. Dependence of the vibrational spectra of amorphous silicon on the defect concentration and ring distribution. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 11(48) :9647–9658, 1999.
- [59] G. N. van den Hoven, Z. N. Liang, L. Niesen, and J. S. Custer. Evidence for vacancies in amorphous silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 68(25) :3714–3717, Jun 1992.
- [60] Raymond Lutz and Laurent J. Lewis. Stability of vacancies in amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 47(15) :9896–9899, Apr 1993.
- [61] A. Polman, D. C. Jacobson, S. Coffa, J. M. Poate, S. Roorda, and W. C. Sinke. Defect states of amorphous si probed by the diffusion and solubility of cu. *Applied Physics Letters*, 57(12) :1230–1232, 1990.
- [62] S. Roorda, J. M. Poate, D. C. Jacobson, B. S. Dennis, S. Dierker, and W. C. Sinke. Raman study of de-relaxation and defects in amorphous silicon induced by mev ion beams. *Applied Physics Letters*, 56(21) :2097–2099, 1990.
- [63] Mikhail Yu. Efremov, Eric A. Olson, Ming Zhang, François Schiettekatte, Zishu Zhang, and Leslie H. Allen. Ultrasensitive, fast, thin-film differential scanning calorimeter. *Review of Scientific Instruments*, 75(1) :179–191, 2004.
- [64] R. L. C. Vink, G. T. Barkema, W. F. van der Weg, and Normand Mousseau. Fitting the stillinger-weber potential to amorphous silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 282(2) :248–255, April 2001.
- [65] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B*, 37(12) :6991–7000, Apr 1988.

- [66] Martin Z. Bazant, Efthimios Kaxiras, and J. F. Justo. Environment-dependent interatomic potential for bulk silicon. *Phys. Rev. B*, 56(14) :8542–8552, Oct 1997.
- [67] Frank H. Stillinger and Thomas A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, 31(8) :5262–5271, Apr 1985.
- [68] Frank H. Stillinger and Thomas A. Weber. Erratum : Computer simulation of local order in condensed phases of silicon [phys. rev. b 31, 5262 (1985)]. *Phys. Rev. B*, 33(2) :1451, Jan 1986.
- [69] E. Roger Cowley. Lattice dynamics of silicon with empirical many-body potentials. *Phys. Rev. Lett.*, 60(23) :2379–2381, Jun 1988.
- [70] X.-P. Li, G. Chen, P. B. Allen, and J. Q. Broughton. Energy and vibrational spectrum of the si(111) (7×7) surface from empirical potentials. *Phys. Rev. B*, 38(5) :3331–3341, Aug 1988.
- [71] Inder P. Batra, Farid F. Abraham, and S. Ciraci. Molecular-dynamics study of self-interstitials in silicon. *Phys. Rev. B*, 35(18) :9552–9558, Jun 1987.
- [72] Maylise Nastar, Vasily V. Bulatov, and Sidney Yip. Saddle-point configurations for self-interstitial migration in silicon. *Phys. Rev. B*, 53(20) :13521–13527, May 1996.
- [73] Estela Blaisten-Barojas and D. Levesque. Molecular-dynamics simulation of silicon clusters. *Phys. Rev. B*, 34(6) :3910–3916, Sep 1986.
- [74] Tze Wing Poon, Sidney Yip, Paul S. Ho, and Farid F. Abraham. Equilibrium structures of si(100) stepped surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 65(17) :2161–2164, Oct 1990.
- [75] Normand Mousseau and Laurent J. Lewis. Topology of amorphous tetrahedral semiconductors on intermediate length scales. *Phys. Rev. Lett.*, 78(8) :1484–1487, Feb 1997.

- [76] Fedwa El-Mellouhi and Normand Mousseau. Charge-dependent migration pathways for the Ga vacancy in GaAs. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 74(20) :205207, 2006.
- [77] Marc-André Malouin, Fedwa El-Mellouhi, and Normand Mousseau. Gallium self-interstitial relaxation in GaAs : An ab initio characterization. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 76(4) :045211, 2007.
- [78] Francis Valiquette and Normand Mousseau. Energy landscape of relaxed amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 68(12) :125209, Sep 2003.
- [79] Normand Mousseau and Laurent J. Lewis. Structural, electronic, and dynamical properties of amorphous gallium arsenide : A comparison between two topological models. *Phys. Rev. B*, 56(15) :9461–9468, Oct 1997.
- [80] Guanghong Wei, Normand Mousseau, and Philippe Derreumaux. Exploring the energy landscape of proteins : A characterization of the activation-relaxation technique. *The Journal of Chemical Physics*, 117(24) :11379–11387, 2002.
- [81] Rachid Malek and Normand Mousseau. Dynamics of Lennard-Jones clusters : A characterization of the activation-relaxation technique. *Phys. Rev. E*, 62(6) :7723–7728, Dec 2000.
- [82] Frank H. Stillinger. Exponential multiplicity of inherent structures. *Phys. Rev. E*, 59(1) :48–51, Jan 1999.
- [83] Jonathan P. K. Doye and Claire P. Massen. Characterizing the network topology of the energy landscapes of atomic clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 122(8) :084105, 2005.
- [84] C. Lanczos. An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 45 :255–282, 1950.

- [85] Thomas F. Middleton and David J. Wales. Energy landscapes of some model glass formers. *Phys. Rev. B*, 64(2) :024205, Jun 2001.