

Université de Montréal

Étude sur la cinétique des défauts structuraux dans le silicium amorphe.

par
Jean-François Joly

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

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

Avril, 2013

© Jean-François Joly, 2013.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

Étude sur la cinétique des défauts structuraux dans le silicium amorphe.

présentée par:

Jean-François Joly

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

| | |
|-------------------------|---------------------------------|
| Michel Côté, | président-rapporteur |
| Normand Mousseau, | directeur de recherche |
| Sjoerd Roorda, | codirecteur |
| François Schiettekatte, | membre du jury |
| Matthieu Micoulaut, | examineur externe |
| Michel Côté, | représentant du doyen de la FES |

Thèse acceptée le:

RÉSUMÉ

Cette thèse présente à la fois des résultats de simulations numériques en plus de résultats expérimentaux obtenus en laboratoire sur le rôle joué par les défauts de structure dans le silicium amorphe. Nos travaux de simulation numérique furent réalisés avec une nouvelle méthode de simulation Monte-Carlo cinétique pour décrire l'évolution temporelle de modèles de silicium amorphe endommagés sur plusieurs échelles de temps jusqu'à une seconde à la température pièce. Ces simulations montrent que les lacunes dans le silicium amorphe sont instables et ne diffusent pas sans être détruites. Nous montrons également que l'évolution d'un modèle de silicium amorphe endommagé par une collision ionique lors d'un recuit peut être divisée en deux phases : la première est dominée exclusivement par la diffusion et la création/destruction de défauts de liaison, alors que la deuxième voit les créations/destructions de liens remplacées par des échanges de liens entre atomes parfaitement coordonnés. Les défauts ont aussi un effet sur la viscosité du silicium amorphe. Afin d'approfondir cette question, nous avons mesuré la viscosité du silicium amorphe et du silicium amorphe hydrogéné sous l'effet d'un faisceau d'ions. Nous montrons que la variation de la viscosité dans les deux matériaux est différente : le silicium amorphe hydrogéné a une viscosité constante en fonction de la fluence des ions alors que le silicium amorphe pur a une viscosité qui augmente de façon linéaire. Pour de faibles fluences, la viscosité du silicium hydrogéné est plus grande que la viscosité sans hydrogène. La présence d'hydrogène diminue également l'amplitude de la variation logarithmique de la contrainte observée lors de la relaxation à la température de la pièce.

Mots clés: silicium, amorphe, viscosité, relaxation structurelle, lacune.

ABSTRACT

This thesis presents the results of both computational and experimental studies on the role of structural defects in amorphous silicon. The computational work was done using a novel kinetic Monte-Carlo method to simulate the time evolution of defective models of amorphous silicon over timescales reaching one second at room temperature. These simulations show that the vacancy in amorphous silicon is unstable and does not diffuse without being annihilated. We also show that the annealing behavior of an ion-damaged model of amorphous silicon can be divided in two phases: the initial one being dominated exclusively by the diffusion and rapid creation/annihilation of bond defects, the other one with bond defect creation/annihilation being progressively replaced by bond exchanges from perfectly coordinated atoms. Defects also have an effect on the viscosity of amorphous silicon. To explore this further we measure the radiation-enhanced viscosity of pure and hydrogenated amorphous silicon under the effect of an ion-beam. We show the change in viscosity is different, the hydrogenated samples having a constant density while the pure amorphous silicon samples having a viscosity that increases linearly with ion fluence. At low fluence, the viscosity of hydrogenated amorphous silicon is higher than the viscosity of pure amorphous silicon. The presence of hydrogen also reduces the amplitude of the logarithmic stress change observed during annealing at room temperature.

Keywords: silicon, amorphous, viscosity, structural relaxation, vacancy

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|------------|
| RÉSUMÉ | iii |
| ABSTRACT | iv |
| TABLE DES MATIÈRES | v |
| LISTE DES TABLEAUX | ix |
| LISTE DES FIGURES | x |
| DÉDICACE | xv |
| REMERCIEMENTS | xvi |
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE 1 : LES DÉFAUTS DU SILICIUM AMORPHE | 4 |
| 1.1 Le silicium | 4 |
| 1.2 La fabrication | 5 |
| 1.3 La structure théorique | 7 |
| 1.3.1 Les défauts de structure | 8 |
| 1.4 Le silicium amorphe hydrogéné | 9 |
| 1.5 La relaxation structurelle | 10 |
| 1.5.1 Relaxation angulaire | 11 |
| 1.5.2 Relaxation structurelle : <i>a</i> -Si vs c-Si | 12 |
| 1.6 Existence de la lacune dans l'amorphe ? | 13 |
| 1.6.1 Les mesures de spectroscopie Mössbauer | 13 |
| 1.6.2 Les mesures de la diffusion rapide d'impuretés dans le <i>a</i> -Si | 14 |
| 1.6.3 Les mesures de calorimétrie | 16 |
| 1.6.4 Les mesures de diffractométrie de rayons X | 16 |

| | | |
|--|--|-----------|
| 1.7 | Arguments contre la présence des lacunes dans le a -Si | 17 |
| 1.8 | Les études numériques sur les lacunes | 18 |
| 1.9 | Les défauts et la viscosité | 20 |
| 1.10 | Objectifs de recherche | 21 |
| CHAPITRE 2 : MÉTHODES NUMÉRIQUES | | 31 |
| 2.1 | Introduction | 31 |
| 2.2 | Événements rares | 31 |
| 2.2.1 | Théorie de l'état de transition | 33 |
| 2.3 | Monte-Carlo Cinétique | 33 |
| 2.4 | ART cinétique | 37 |
| 2.4.1 | Identification topologique (NAUTY) | 38 |
| 2.4.2 | ART-nouveau | 39 |
| 2.4.2.1 | L'activation | 41 |
| 2.4.2.2 | La convergence au point de selle | 41 |
| 2.4.2.3 | La relaxation | 41 |
| 2.4.3 | Le catalogue d'événement | 42 |
| 2.4.4 | Les effets élastiques à longue portée | 42 |
| 2.4.5 | Les bassins | 44 |
| 2.4.6 | ART cinétique en parallèle | 47 |
| 2.5 | Potentiels empiriques | 49 |
| 2.6 | Calcul des contraintes | 51 |
| 2.7 | Modèles de a -Si | 53 |
| 2.8 | ART cinétique et le a -Si | 55 |
| 2.9 | Conclusion | 56 |
| CHAPITRE 3 : OPTIMIZATION OF THE KINETIC ACTIVATION-RELAXATION TECHNIQUE, AN OFF-LATTICE AND SELF-LEARNING KINETIC MONTE-CARLO METHOD | | 58 |
| 3.1 | Objectifs | 58 |
| 3.2 | Contributions des auteurs | 58 |

| | | |
|-----------|---|----|
| 3.3 | Abstract | 58 |
| 3.4 | Introduction | 59 |
| 3.5 | Algorithmic overview | 60 |
| 3.5.1 | Event and topology tables | 62 |
| 3.5.2 | Event analysis | 63 |
| 3.6 | Example : Relaxation of an ion-bombarded semiconductor | 64 |
| 3.6.1 | Dealing with large system sizes | 65 |
| 3.6.2 | MPI implementation | 67 |
| 3.6.2.0.1 | Example : bcc iron, 1019 atoms, starting from scratch | 68 |
| 3.6.2.0.2 | Example : amorphous silicon, 1000 atoms, from scratch and with catalogue | 69 |
| 3.7 | Conclusion | 71 |

CHAPITRE 4 : DO VACANCIES CONTRIBUTE TO RELAXATION IN AMORPHOUS MATERIALS ? A KINETIC ACTIVATION-RELAXATION TECHNIQUE STUDY 72

| | | |
|-------|-------------------------------------|----|
| 4.1 | Objectifs | 72 |
| 4.2 | Contributions des auteurs | 72 |
| 4.3 | Abstract | 72 |
| 4.4 | Introduction | 73 |
| 4.5 | Methods | 75 |
| 4.5.1 | Kinetic ART | 75 |
| 4.5.2 | Vacancy models | 77 |
| 4.6 | Results | 79 |
| 4.6.1 | Initial relaxation | 79 |
| 4.6.2 | k-ART simulations | 80 |
| 4.7 | Discussion | 84 |
| 4.8 | Conclusion | 85 |

| | | |
|--------------------------------|--|------------|
| CHAPITRE 5 : | THE MICROSCOPIC ORIGIN OF LONG TIME STRUCTURAL RELAXATION IN AMORPHOUS SILICON . . . | 86 |
| 5.1 | Objectifs | 86 |
| 5.2 | Contributions des auteurs | 86 |
| 5.3 | Abstract | 86 |
| 5.4 | Article | 87 |
| CHAPITRE 6 : | THE EFFECT OF LOW HYDROGEN CONCENTRATIONS ON THE RADIATION-ENHANCED VISCOSITY AND DENSITY CHANGE OF AMORPHOUS SILICON | 97 |
| 6.1 | Objectifs | 97 |
| 6.2 | Contributions des auteurs | 97 |
| 6.3 | Abstract | 97 |
| 6.4 | Introduction | 98 |
| 6.5 | Method | 99 |
| 6.5.1 | Measurement method | 99 |
| 6.5.2 | Sample preparation | 101 |
| 6.5.2.1 | Hydrogenation | 101 |
| 6.5.2.2 | Annealing | 101 |
| 6.5.3 | Model | 102 |
| 6.6 | Results | 103 |
| 6.6.1 | Viscosity and density changes | 104 |
| 6.6.2 | Structural relaxation | 105 |
| 6.7 | Conclusion | 106 |
| CHAPITRE 7 : | CONCLUSION | 110 |
| 7.1 | Synthèse des résultats | 110 |
| 7.2 | Recommandations futures | 112 |
| BIBLIOGRAPHIE | | 114 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|-----|--|----|
| 1.I | Déplacements isomériques mesurés par van den Hoven et al. | 14 |
| 2.I | Paramètres du potentiel mSW | 51 |
| 4.I | Structural properties of our <i>a</i> -Si model vs those of the original WWW model and experimental values. ρ is the density in atoms per \AA^3 ; E the total potential energy (eV); $\langle r \rangle$ the average bond length (\AA); $\langle \theta \rangle$ the average bond angle (degrees); and $\Delta\theta$ the bond deviation (degrees). The pressure P in GPa and \bar{Z} is the average coordination with a cut-off radio of 2.9 \AA | 78 |
| 5.I | Structural properties of the disordered <i>a</i> -Si model and of initial, well-relaxed, model vs. experimental values. ρ is the density in atoms per \AA^3 ; E the total potential energy (eV); $\langle r \rangle$ the average bond length (\AA); $\langle \theta \rangle$ the average bond angle (degrees); and $\Delta\theta$ the bond deviation (degrees). The pressure P is in MPa and \bar{Z} is the average coordination with a cut-off radio of 2.9 \AA | 90 |

LISTE DES FIGURES

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Schéma de l'ordre local tétraédrique du c-Si. | 7 |
| 1.2 | Comparaison entre un modèle de c-Si et un modèle de <i>a</i> -Si | 8 |
| 1.3 | Comparaison entre la fonction de distribution radiale d'un modèle de silium et celle mesurée expérimentalement. | 22 |
| 1.4 | Schéma illustrant des défauts de coordination. | 23 |
| 1.5 | Spectre de mesures Raman dans <i>a</i> -Si. | 23 |
| 1.6 | Comparaison entre un modèle de c-Si et un modèle de <i>a</i> -Si | 24 |
| 1.7 | Comparaison des signaux de calorimétrie isotherme entre le c-Si et le <i>a</i> -Si | 24 |
| 1.8 | Spectre Mössbauer de la désintégration du Sb radioactif dans le <i>a</i> -Si. | 25 |
| 1.9 | Diffusion du palladium dans le <i>a</i> -Si. | 26 |
| 1.10 | Comparaison entre les coefficients de diffusions dans le c-Si et le <i>a</i> -Si. | 27 |
| 1.11 | Expulsion du Pd des pièges par l'hydrogène. | 27 |
| 1.12 | Comparaison des signaux de calorimétrie différentielle à balayage entre le c-Si et le <i>a</i> -Si | 28 |
| 1.13 | Schéma montrant un échange de voisins entre deux atomes de Si. | 28 |
| 1.14 | Images prises par un microscope électronique à balayage mon- trant la déformation plastique du SiO ₂ causée par le bombarde- ment d'un faisceau d'ions. | 29 |
| 1.15 | Graphique montrant la variation de la contrainte biaxiale de trois échan- tillons de <i>a</i> -Si sous l'effet d'un faisceau d'ions. | 30 |
| 2.1 | Diagramme illustrant deux minima voisins sur la surface d'énergie potentielle séparés par un point de selle. La différence entre l'éner- gie au point de selle et l'énergie au minimum initial est appelée la barrière d'activation (ΔE_{act}). | 32 |
| 2.2 | Diagramme illustrant l'algorithme de la Monte-Carlo cinétique. . . | 36 |

| | | |
|------|--|----|
| 2.3 | Diagramme illustrant l'identification de deux graphes par leur groupe d'automorphisme. | 38 |
| 2.4 | Diagramme illustrant l'identification de l'environnement atomique par ART cinétique. | 39 |
| 2.5 | Schéma illustrant la méthode ART nouveau. | 40 |
| 2.6 | Schéma illustrant le processus d'identification d'un événement actif. | 43 |
| 2.7 | Diagramme illustrant l'algorithme utilisé pour le raffinage des barrières. | 44 |
| 2.8 | Diagramme illustrant une oscillation sur la surface d'énergie potentielle. | 45 |
| 2.9 | Schéma montrant l'algorithme d'ART cinétique. | 48 |
| 2.10 | Schéma montrant la méthode de parallélisation de la recherche des événements génériques. | 49 |
| 2.11 | Diagramme indiquant les distances et l'angle utilisés par le potentiel empirique. | 50 |
| 2.12 | Résultats d'une simulation ART cinétique à 300 K sur le modèle bien relaxé de <i>a</i> -Si. Le nombre de topologies explorées au premier pas de la simulation est égale au nombre d'atomes dans la boîte, soit de 1000. Le nombre de topologies à explorer augmente ensuite bien plus lentement. | 56 |
| 3.1 | Flowchart showing the main structure of k-ART | 61 |
| 3.2 | Initial state of ion bombardment damage cascade | 65 |
| 3.3 | Number of topologies encountered during our simulation. | 66 |
| 3.4 | The mean time to attempt a generic event search for systems of various sizes. | 66 |
| 3.5 | Parallel efficiency of event search. (Blue) generic event search. (Red) specific event search. (Black) ideal efficiency | 70 |

| | | |
|-----|---|----|
| 3.6 | Computational cost (Number of CPUs · time) to simulate 40 KMC events, relative to single CPU performance. Lower field : generic event search. Central field : specific event search. Top field : serial code. The relative computational cost displayed here is the inverse of the parallel efficiency. | 70 |
| 3.7 | Parallel efficiency of event search for the first KMC step.(Blue) generic event search. (Green) specific event search. (Red) ideal efficiency | 70 |
| 3.8 | Computational cost to simulate the first KMC step in <i>a</i> -Si without catalog, relative to serial performance. | 70 |
| 4.1 | (Color online) Change in vacancy volumes upon minimization. Volumes of vacancies created from the initial model are in blue and volumes after minimization are in red. Positive pressure is compressive while negative pressure is tensile. Inset : histogram showing the distribution of relaxed volumes for the 453 vacancies surviving relaxation. | 80 |
| 4.2 | (Color online) Formation energy (eV) as a function of original atomic pressure and atomic von Mises stress of the atom that was removed. | 81 |
| 4.3 | (Color online) Histogram showing the lifetime of the vacancies that were annihilated. Inset : distribution of lifetimes of stationary vacancies as a function of the activated barrier of the annihilation event (first event where vacancy ceases to be present). The blue line represents the Boltzmann factor at a temperature of 300 K. . . | 82 |
| 4.4 | (Color Online) (A) Initial and final configurations of a typical vacancy diffusion event. (B) Initial and final configurations of a typical vacancy annihilation event. Green (peach, orange) atoms are threefold (fourfold and fivefold) coordinated. Small black dots indicate the center of the vacancy. See text for details. | 83 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 5.1 | (Color online) The evolution of the potential energy (bottom) and the self-diffusion (top) of the four k-ART simulations as a function of simulated time. | 91 |
| 5.2 | (Color online) Below : The time evolution of the total number of coordination defects. Top : The time evolution of the width of the bond angle distribution. The line in orange shows the same properties for a simulation on the well-relaxed initial model. | 92 |
| 5.3 | (Color online) Below : distribution of all the selected activation barriers as a function of simulated time. Top : only the barriers of events having an inverse barrier greater than 0.7 eV is shown. | 93 |
| 5.4 | (Color online) Below : distribution of all the selected activation barriers of the three event type as a function of simulated time. Top : only the barriers of events having an inverse barrier greater than 0.7 eV are shown. | 94 |
| 5.5 | (Color online) Relative distribution of topological event types as a function of time for all four simulations. | 95 |
| 6.1 | The stress state of the thin film affects the curvature ($1/R$) of the underlying substrate. Note that to make the illustration clearer, the curvature in the figure has been greatly exaggerated. Moreover, only the region where the film is present is curved. The substrate on both sides of this region is not curved. | 99 |
| 6.2 | The corrected (see text) integrated stress as a function of ion fluence for the three samples for pure a -Si (bottom) and a -Si :H (top). Inset : The uncorrected curves for both series. Note that the stress variation much larger for the hydrogenated samples. | 107 |
| 6.3 | A sample of the calculated ($S, dS/d\phi$) values of the a -Si :H samples at three different fluences. The viscosity and density change are extracted from the linear fit. Note that the error on the fit will increase as the points get closer together. | 108 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 6.4 | The calculated radiation-enhanced viscosity as a function of ion fluence for <i>a</i> -Si (in red) and <i>a</i> -Si :H (in blue). | 108 |
| 6.5 | The calculated relative density change as a function of ion fluence for <i>a</i> -Si (in red) and <i>a</i> -Si :H (in blue). | 109 |
| 6.6 | The measured stress increases as a function of time once the ion-beam has been turned off at the saturation fluence for <i>a</i> -Si (in red) and <i>a</i> -Si :H (in blue). The right y-axis shows the corresponding density change calculated from equation 6.4. | 109 |

Je dédicace cette thèse à mes parents, Yves Joly et Gisèle Boulé.

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier tout d'abord ma fiancée, Marie-Ève Couture-Lalande, pour son support et pour son amour. Pendant maintenant dix ans, elle m'a toujours appuyé dans mes projets et je lui en suis infiniment reconnaissant.

J'aimerais également remercier mes parents, Yves et Gisèle, à qui je dois tout. Ce sont eux qui ont nourri mon goût pour les sciences dès le plus jeune âge. Ils m'ont également toujours aidé dans les moments difficiles. Je voudrais aussi les remercier pour leur support moral et financier. Ils m'ont permis à moi et Marie-Ève d'avoir une vie plus confortable dans des circonstances difficiles.

Je remercie aussi ma marraine et mon parain, Michèle et André, ainsi que mon oncle Pierre-Paul ainsi que ma tante Lorraine, pour leur appui et leur aide.

Un gros merci à mes collègues de travail : Sébastien, Laurent-Karim, Peter, Mickael, Cindie et Gawounou. Nous avons eu de nombreuses discussions intéressantes au cours des années et ils m'ont donné un environnement de travail stimulant.

Finalement, je veux remercier mes superviseurs, Normand Mousseau et Sjoerd Roorda pour leur soutien scientifique et financier.

INTRODUCTION

L'ère moderne fut créée en partie grâce à l'application de la méthode scientifique à l'étude des matériaux. En effet, la science des matériaux a connu au 20^{ème} siècle un développement fulgurant. C'est aussi durant cette période qu'on a observé, avec une certaine surprise, que plusieurs des propriétés de ces solides, autant leurs propriétés mécaniques, électriques qu'électroniques pouvaient être fortement modulées en fonction de la présence de toutes petites concentrations de défauts de structure ou d'impuretés ajoutées. Le développement de nouveaux matériaux aux propriétés les plus diverses doit souvent son succès à un contrôle précis de la nature et de la concentration de ces défauts. L'étude de ces défauts est donc d'une importance primordiale.

Il est possible de créer une grande quantité de défauts ponctuels dans un solide en le bombardant de particules très énergétiques. Dans cette thèse, nous nommerons *relaxation structurelle* la façon dont sa structure évolue en réponse à cette perturbation. La relaxation structurelle est un phénomène lors duquel un solide utilisera l'énergie thermique disponible pour tenter de réparer ce dommage. Dans un cristal, ce phénomène est contrôlé par la diffusion, l'aggrégation et l'annihilation mutuelle des défauts ponctuels. Par contre, ce phénomène est moins compris dans une autre classe de solides, les solides désordonnés. Parmi eux, on note les verres d'oxydes, les verres métalliques, les polymères et bien sûr, les semiconducteurs amorphes. Ces matériaux sont particulièrement intéressants car leur propriétés physiques dépendent fortement à la fois de la méthode de fabrication utilisée pour les créer mais aussi de leur évolution thermique. Ces matériaux relaxent structurellement également suite à une perturbation externe. Par contre, contrairement aux cristaux, il y a plusieurs façons de définir même ce qu'est un *défaut ponctuel* dans un solide désordonné. Un solide désordonné n'a pas de structure de référence précise. C'est pourquoi de nouvelles études sont nécessaires pour élucider la présence de ces structures dites *défectueuses* et trouver de quelle façon elles peuvent influencer les propriétés de ces solides singuliers. De plus, ce sont ces défauts qui permettent à un solide de se déformer lorsqu'il est soumis à une contrainte externe. La *viscosité* est donc elle aussi contrôlée par la présence de défauts de structure.

Cette thèse s'intéresse à l'évolution des défauts structuraux dans un solide désordonné bien précis, soit le silicium amorphe. Bien que ce matériau ait été étudié depuis plus de 40 ans, il reste encore des questions sur sa structure atomique qui sont toujours en suspens. En effet, la nature précise des défauts de structure et leur rôle dans le processus de relaxation structurelle ne sont pas encore bien compris. Il existe d'ailleurs une controverse sur cette question. D'un côté, le processus de relaxation structurelle est décrit comme un processus d'annihilation de défauts ponctuels, comme dans le cristal. De l'autre, il est plutôt décrit comme une relaxation globale du matériau propre à la phase amorphe. Qu'en est-il réellement ? Si la relaxation structurelle est contrôlée par la présence de défauts ponctuels, ceux-ci sont-ils semblables à ceux présents dans la phase cristalline ? Par exemple, la lacune est un défaut créé dans le cristal en retirant un atome d'un site cristallin. Nous allons voir que certaines études suggèrent que ce défaut non seulement existe aussi dans l'amorphe, mais qu'il joue un rôle important dans le processus de relaxation structurelle. De plus, nous allons voir que le silicium amorphe se déforme *plastiquement* lorsqu'il est soumis à un bombardement intense d'ions énergétiques. On observe donc une *réduction* de sa viscosité. Cette réduction ne peut être expliquée que par la présence d'un très grand nombre de défauts structuraux *mobiles*. Les questions importantes sont celles-ci : la lacune est-elle un défaut stable dans l'amorphe ? Comment évolue-t-elle dans le temps ? Est-elle responsable du processus de relaxation structurelle ? Diffuse-t-elle ? Est-elle responsable de l'écoulement visqueux ?

Cette thèse regroupe des études de pointe, autant numériques qu'expérimentales, qui tentent de répondre à ces questions. Le chapitre 1 fera d'abord une revue de nos connaissances, à la fois théoriques et expérimentales sur le silicium amorphe. Il montrera les arguments pour et contre la présence de lacunes dans l'amorphe et montrera également qu'il est possible de déformer plastiquement un matériau comme le *a*-Si en le bombardant avec un faisceau d'ions énergétiques. Les chapitres 2 et 3 introduiront notre nouvelle méthode de simulation multi-échelle, ART cinétique, capable de suivre l'évolution structurelle d'un matériau comme le silicium amorphe sur des échelles de temps jamais atteintes auparavant. Cette méthode a été utilisée avec succès pour étudier la stabilité des lacunes dans l'amorphe (chapitre 4) et plus généralement le processus de relaxation

structurelle (chapitre 5). Finalement, nous avons mesuré expérimentalement la viscosité et les changements de densité induits dans des couches minces de silicium amorphe par un faisceau d'ions énergétiques. Plus précisément, nous voulions savoir l'effet sur la viscosité de la présence d'une faible concentration d'hydrogène. Les résultats de ces manipulations sont montrées au chapitre 6.

CHAPITRE 1

LES DÉFAUTS DU SILICIUM AMORPHE

Ce chapitre nous permettra d'abord de prendre connaissance de la nature de ce matériau et d'expliquer les raisons scientifiques qui ont motivé ce projet de recherche. Plus spécifiquement, les sections 1.1-1.2 aborderont les propriétés générales du silicium amorphe, ses méthodes de fabrication et son utilité technologique. Nous verrons ensuite le cadre théorique utilisé pour décrire la structure atomique et les défauts de ce matériau (sections 1.3-1.4). Finalement, les sections 1.5-1.8 introduiront le contexte et les questions de recherches qui sous-tendent cette thèse.

1.1 Le silicium

Le silicium est l'élément 14 du tableau périodique. Il s'agit du deuxième élément le plus abondant de la croûte terrestre, après l'oxygène sous la forme d'oxydes [1]. À l'état pur, le silicium cristallin (c-Si) est le semi-conducteur qui a permis le développement de l'industrie informatique moderne. Sa densité est de $2,329 \text{ g/cm}^3$. Visuellement, il prend une apparence métallique. Sa structure cristalline est celle du diamant où chaque atome de silicium forme des liens de nature covalente avec quatre voisins formant ainsi un tétraèdre (voir la figure 1.1). À la température ambiante, la longueur moyenne d'un lien est de $2,35 \text{ \AA}$ et l'angle moyen qui sous-tend deux liaisons voisines est l'angle tétraédrique, soit 109.47° .

Le silicium à l'état solide existe également sous la forme d'un solide désordonné appelé *silicium amorphe* (a-Si). L'adjectif « amorphe » est ici synonyme de « sans ordre » ou « désordonné ». C'est ce matériau qui constitue au sens large le sujet principal de cette thèse. Les propriétés structurelles précises du a-Si dépendent fortement de la méthode utilisée pour le fabriquer.

1.2 La fabrication

Contrairement à d'autres solides désordonnés (par exemple la silice), le a -Si n'est pas un verre et il n'existe pas de transition vitreuse permettant de passer du liquide à l'amorphe. Le a -Si doit donc être produit par d'autres méthodes *hors-équilibre*.

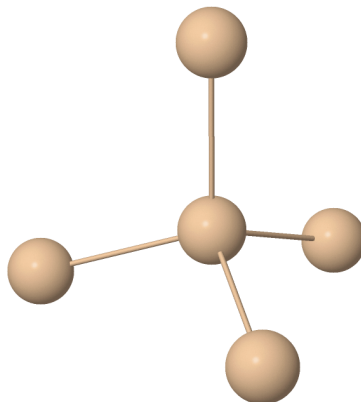
Il faut d'abord noter que le a -Si peut être utilisé comme semi-conducteur uniquement lorsqu'il est sous la forme d'un alliage de silicium amorphe *hydrogéné* (a -Si :H). En effet, le a -Si à l'état pur possède un grand nombre de défauts électroniques dans sa bande interdite. En 1975, Spear et Lecomber découvrirent qu'il était possible de l'utiliser comme semi-conducteur et de le doper avec des impuretés en ajoutant une certaine quantité d'hydrogène (autour de 10 %) [2]. La méthode la plus utilisée aujourd'hui pour former ces couches de a -Si :H est la méthode de PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). L'utilisation principale du a -Si :H est dans la fabrication de capteurs solaires à faible coût. En effet, cette méthode de déposition permet de déposer de minces couches sur de grandes surfaces et utilise une fraction du silicium nécessaire à la fabrication de cellules cristallines[3].

Par contre, ce type de a -Si contient parfois certains défauts de structure comme des cavités. Une forme plus pure du matériau peut être obtenue par l'implantation d'ions énergétiques à la surface d'un substrat de silicium cristallin [4]. Cette méthode utilise un accélérateur d'atomes ionisés pour bombarder la surface d'un matériau avec des ions très rapides. L'énergie cinétique de ces ions est généralement située entre quelques keV jusqu'à plusieurs centaines de MeV. Lorsqu'un ion énergétique pénètre la surface du solide, celui-ci entre en collision et perd graduellement son énergie, avant de s'immobiliser à une certaine distance de la surface. Un seul ion peut générer une *cascade* de ces collisions, car les atomes frappés entreront eux-mêmes en collision avec leurs voisins [5]. Un très grand nombre de ces collisions suivent l'arrivée d'un ion énergétique dans le solide et l'énergie cinétique perdue sous la forme de collisions nucléaires contribue alors à la création de défauts structuraux. La phase initiale de la cascade est extrêmement courte et ne dure qu'environ 10^{-11} seconde [5]. Bien qu'une partie des défauts ponctuels créés s'annihilent entre deux cascades, une certaine quantité d'entre eux s'accumule. Dans le

c-Si, après une fluence ($\text{ions}/\text{cm}^{-2}$) critique qui dépend de la nature de l'ion implanté et de la température d'implantation, une transformation de la phase cristalline à la phase amorphe s'effectue [4]. Cette transformation est due à l'accumulation de défauts dans la structure du réseau cristallin mais la nature précise de ce phénomène d'amorphisation est encore mal comprise [6]. La majorité des études expérimentales décrites dans cette thèse ont été faites sur des échantillons créés par l'implantation d'ions énergétiques de silicium (0.5 à 2 MeV) dans un substrat de silicium cristallin à la température de l'azote liquide (77 K). Ces couches ont une épaisseur de quelques microns, en fonction de l'énergie des ions utilisés. Par exemple, lors d'un bombardement avec un faisceau d'ions de Si^+ de 1 MeV, l'épaisseur de la couche amorphe créée est d'environ $1,4 \mu\text{m}$. Ce type de *a*-Si est très homogène, sans nanocavités, et possède une densité moyenne qui est quand même inférieure à celle du cristal de 1,8 % [7, 8].

Le dommage créé par un ion dépend fortement de sa masse. Les ions plus légers ont besoin d'une plus grande fluence pour créer le même niveau de dommage. Il est utile de décrire le niveau de dommage subi par la cible en DPA (*displacements per atom*). Comme son nom l'indique, un DPA est défini comme le nombre de fois, en moyenne, qu'un atome du solide a été déplacé de sa position initiale. Ce calcul est habituellement fait à l'aide d'un programme Monte-Carlo de collisions ioniques (ex : SRIM [9]). Ce programme peut estimer le DPA par unité de fluence pour un ion donné dans une cible donnée. Pour ce faire, il faut lui donner l'énergie minimale pour extraire un atome d'un site (cristallin ou non). Le programme simule la cascade et calcule le nombre de fois qu'un atome du solide reçoit une énergie suffisante pour le déplacer. Dans le *a*-Si, cette énergie seuil est de 15 eV [10]. Il faut noter que ce type de programme de simulation utilise un certain nombre d'approximations. Par exemple, il considère que la position des atomes cibles est aléatoire (RPA pour *random phase approximation*), que les projectiles entrent en collision avec un seul atome à la fois (BCA pour *binary collision approximation*) et que la collision est décrite par un potentiel d'interaction central (CPA pour *central potential approximation*) [11].

1.3 La structure théorique



Jmol

Figure 1.1 – Cet figure illustre l'ordre tétraédrique à courte échelle présent dans le silicium c-Si. Chaque atome de silicium forme quatre liaisons covalentes avec ses voisins. Chaque angle qui sous-tend ces liaisons est l'angle tétraédrique ($109,47^\circ$).

Théoriquement, la structure « idéale » du *a*-Si est représentée par un *réseau aléatoire continu* (RAC) [12]. Postulé la première fois par Zachariasen en 1932 pour expliquer la structure des verres d'oxydes, ce modèle est maintenant utilisé pour décrire la structure de l'ensemble des solides covalents désordonnés [13]. L'hypothèse de base de Zachariasen était que la structure locale d'un solide désordonné devait ressembler à la structure locale du cristal. Ces unités de base (par exemple l'arrangement tétraédrique du silicium) étaient par contre liées les unes aux autres de façon désordonnée. Dans le cas du silicium amorphe, la structure de base est constituée d'un RAC (appelé modèle de *silium*) où chaque atome possède une coordination parfaite de quatre voisins. Par contre, la variation des angles et des longueurs de liaison font en sorte que l'ordre à longue portée est complètement perdu (figure 1.2). Les premiers modèles théoriques de *a*-Si furent construits dans les années 70 [14]. Ces modèles étaient fabriqués littéralement avec des boules et des tiges. Aujourd'hui, des modèles de bien meilleure qualité sont générés par ordinateur. Un modèle bien relaxé de silium est capable de très bien reproduire la fonction distribution radiale du *a*-Si (figure 1.3).

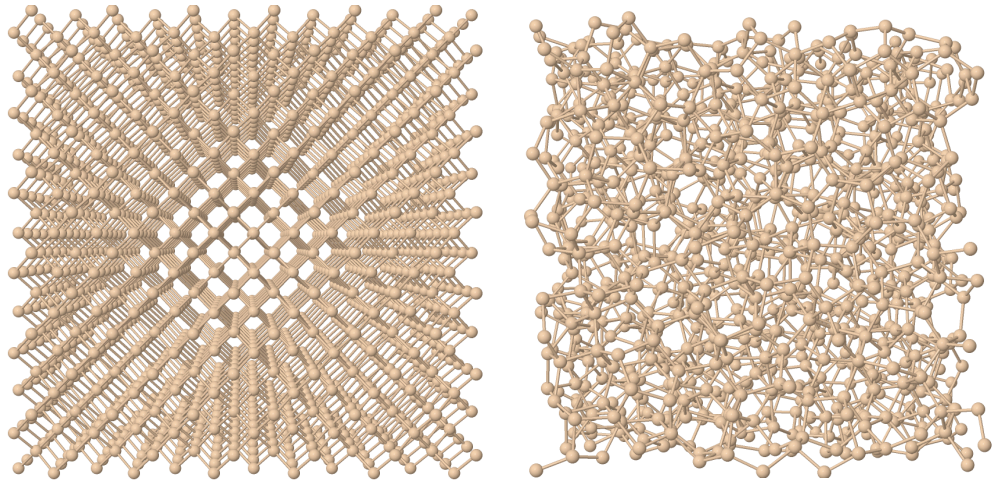


Figure 1.2 – Comparaison entre la structure à longue portée du c-Si et celle d'un modèle W-W de *a*-Si. L'accumulation des variations des longueurs et des angles de liaison détruit l'ordre à longue portée du *a*-Si.

1.3.1 Les défauts de structure

Dans le cristal, toute déviation par rapport au réseau cristallin idéal est considérée comme un défaut. Les deux défauts intrinsèques ponctuels possibles sont donc *l'interstitiel* et la *lacune*. Un interstitiel est un atome dans une position non-cristalline alors qu'une lacune est définie comme un site cristallin non-occupé. Le bombardement ionique, en déplaçant les atomes du cristal de leur position initiale, crée des paires interstitiel/lacune. Ces défauts peuvent diffuser et éventuellement se rencontrer. L'interstitiel occupera alors le site manquant de la lacune et les deux défauts disparaîtront ensemble.

Il est aussi possible de créer une lacune dans l'amorphe, par exemple en retirant un atome de la structure désordonnée. Par contre, la question est de savoir si ce défaut est *stable*. En effet, il existe un certain nombre de défauts de structure propres à la phase amorphe qui n'existent pas individuellement dans le cristal. Par exemple, dans un RAC, tous les atomes doivent avoir une coordination parfaite. Tout atome qui ne respecte pas ce critère peut être défini comme défaut ponctuel. Par exemple, il sera possible de trouver individuellement dans le réseau désordonné des atomes n'ayant que trois voisins. Un atome qui ne peut former que trois liens aura nécessairement un électron non-lié.

La densité électronique de cet électron est orientée dans l'espace en direction du voisin manquant. C'est pourquoi ce défaut est habituellement appelé un lien *pendant*. La lacune peut alors être définie comme un agrégat géométriquement corrélé de quatre de ces atomes. Peuvent-ils rester ensemble longtemps ou vont-ils plutôt évoluer sous la forme de défauts isolés. De la même manière, on peut aussi retrouver des atomes ayant un voisin supplémentaire [16]. Un atome qui forme un lien supplémentaire avec un cinquième voisin formera plutôt un lien *flottant*. Ce nom vient du fait que l'électron supplémentaire n'est pas fortement localisé et sa densité électronique est distribuée autour de l'atome défectueux. Dans les prochains chapitres, les atomes avec une coordination de trois voisins seront illustrés en vert alors que les atomes avec cinq voisins seront en orange. Les atomes parfaitement coordonnés seront en beige. La figure 1.4 a) et b) illustre ces deux défauts.

Un autre type de défaut ponctuel dans l'amorphe est constitué d'un atome parfaitement coordonné mais dont le tétraèdre formé par cet atome et ses quatre voisins sera fortement déformé. Cet atome subit alors une contrainte et cherchera aussi à trouver une configuration plus près de la configuration idéale tétraédrique. La figure 1.4 c) illustre ce type de défaut.

En résumé, la structure réelle du *a*-Si est habituellement décrite comme étant formée d'un RAC dans lequel sont introduits un certain nombre de défauts ponctuels. Des mesures de spectroscopie par rayons-X ont montré que la coordination moyenne des atomes de l'amorphe varie entre 3,79 et 3,88 [17]. Ceci indique qu'il y aurait donc un plus grand nombre de liens pendants dans la structure réelle du *a*-Si que de liens flottants. Est-il possible que ces liens pendants soient présents sous la forme de liens pendants corrélés géométriquement ?

1.4 Le silicium amorphe hydrogéné

Nous avons mentionné à la section 1.2 que le silicium amorphe existait aussi sous la forme d'un alliage de silicium et d'hydrogène. Il est généralement admis que l'hydrogène permet de passiver le nombre de liens pendants présents dans le silicium amorphe

à l'état pur [3]. Ces défauts créent des niveaux électroniques indésirables dans la bande interdite, ce qui nuit aux propriétés électroniques. L'élimination de ces liens pendants est une étape nécessaire avant de pouvoir utiliser le *a*-Si :H comme semiconducteur. La solubilité maximale de l'hydrogène dans le *a*-Si est d'environ 4 % at. [18–20]. En-dessous de cette concentration, la majorité des atomes d'hydrogène sont sous la forme de monohydrides. Au-dessus de cette limite, on observe la formation de nanobulles d'hydrogène moléculaire (H₂).

1.5 La relaxation structurelle

La relaxation structurelle peut être définie comme une évolution non réversible de la structure et des propriétés d'un matériau due à des processus activés thermiquement. Par exemple, dans un cristal fortement endommagé par bombardement ionique, l'énergie thermique ambiante sera utilisée par le système pour permettre aux défauts ponctuels de diffuser et d'éventuellement se recombinaison. Le solide évoluera donc vers sa structure d'énergie libre minimale (cristal parfait). Habituellement, plus la température du matériau est élevée, plus les défauts auront l'énergie thermique nécessaire pour se recombinaison. Un *recuit* est tout simplement l'action de mettre un matériau dans un four (souvent sous vide) à une température élevée.

De la même façon, le *a*-Si répondra également à une perturbation externe comme un bombardement ionique par la relaxation structurelle. Par contre, les processus atomiques responsables de cette relaxation ne sont pas encore bien compris. Sont-ils similaires à ceux observés dans le cristal ou sont-ils uniques à la phase amorphe ? Expérimentalement, il est possible, en combinant des recuits et des irradiations, de contrôler le niveau de relaxation du *a*-Si [10]. La plupart des études expérimentales sur le *a*-Si se font entre 77K et 800K. Une gamme continue de niveaux de relaxation est disponible entre ces deux températures. Il est important également de noter que la densité reste *constante* durant le processus et que la distance moyenne entre deux atomes voisins ne change pas [7, 21]. C'est en étudiant la variation de certaines propriétés physiques en fonction de l'état de relaxation qu'il est possible de trouver des indices sur la nature du processus.

1.5.1 Relaxation angulaire

La relaxation dans le a -Si peut être interprétée comme étant causée par une diminution homogène et globale de la variation des angles de liaison, diminuant ainsi globalement l'énergie potentielle du système. En effet, il est possible d'observer cette diminution expérimentalement dans le a -Si à l'aide de la spectroscopie Raman. Cette technique permet de mesurer le spectre de vibration d'un matériau à l'aide d'une impulsion laser. Dans le a -Si, on observe un pic caractéristique vers 475 cm^{-1} , dû à la contribution des modes vibratoires (*TO-like*). La figure 1.5 nous montre la variation de la largeur à mi-hauteur ($\Gamma/2$) en fonction du niveau de relaxation du silicium amorphe. Les valeurs oscillent entre 34 cm^{-1} pour un échantillon complètement relaxé et 43 cm^{-1} pour un échantillon implanté à la température de la pièce [10].

La largeur du pic TO du a -Si est une mesure de l'ordre à petite échelle du a -Si et est proportionnelle à la déviation moyenne des angles $\Delta\theta$ entre les liaisons du réseau amorphe par rapport à leur valeur moyenne. Elle donne donc une mesure indirecte du niveau de désordre du réseau amorphe. La relation empirique entre ces deux quantités est donnée par l'équation suivante [22] :

$$\Delta\theta = ((\frac{\Gamma}{2} - 7,4))/3,2 \quad (1.1)$$

où $\Gamma/2$ est en cm^{-1} et $\Delta\theta$ en degrés. La figure 1.6 montre des mesures de $\Gamma/2$ faites après un recuit à différentes températures. Les recuits à des températures de plus en plus élevées entraînent une diminution correspondante de la variation des angles de liaison. Serait-il possible que cette variation continue soit causée par des réarrangements atomiques de tous les atomes de l'amorphe où, petit à petit, chaque atome trouve une façon de minimiser localement les angles qui sous-tendent les liaisons avec ses voisins ? Nous verrons dans la prochaine section que d'autres résultats expérimentaux mettent en doute cette interprétation.

1.5.2 Relaxation structurelle : *a*-Si vs c-Si

Le processus de relaxation structurelle est un processus *exothermique* où l'énergie potentielle accumulée est libérée sous forme de chaleur. Il est utile de mesurer cette chaleur libérée par des techniques de calorimétrie [10, 23, 24]. Nous l'avons vu lors de l'introduction, la question principale qui sous-tend cette thèse est celle de savoir si la relaxation structurelle dans le *a*-Si est causée par une relaxation homogène des angles de liaisons ou plutôt par l'annihilation d'un certain nombre de défauts structuraux ponctuels. A priori, il serait normal de supposer que la nature du processus de relaxation dans un solide complètement désordonné comme le *a*-Si et un solide cristallin endommagé soit complètement différente. Pourtant, plusieurs résultats expérimentaux montrent au contraire plusieurs similarités entre les deux types de système. Par exemple, la figure 1.7, tirée d'une étude exhaustive du processus de relaxation dans le *a*-Si faite par Roorda et al. [10], montre les signaux de calorimétrie isotherme d'un échantillon cristallin et d'un échantillon amorphe ayant tous les deux absorbé le même niveau de dommage par implantation ionique. On voit que la puissance libérée par le silicium amorphe ne diffère de celle du c-Si que par un facteur deux. Il est surprenant que ces deux systèmes qui dans l'ensemble ont des structures plutôt différentes aient des comportements aussi semblables. Comme la relaxation dans le cristal est causée par la diffusion et l'annihilation de défauts ponctuels (lacunes et interstitiels), il est alors possible de penser que des défauts de ce type sont également présents dans le *a*-Si. De plus, le taux de diminution de la chaleur émise par le *a*-Si à température constante peut être expliqué en supposant que ces défauts se recombinaient de manière bimoléculaire selon la relation suivante :

$$\frac{dN_d(t)}{dt} = -k(T) \times N_d(t)^2 \quad (1.2)$$

où $N_d(t)$ est la concentration de défauts au temps t et $k(T)$ une constante cinétique qui dépend de la température. Si l'on fait la simplification que chaque défaut dégage la même quantité de chaleur h_o lors d'un événement de recombinaison, on obtient la variation de

l'enthalpie du a -Si en fonction du temps :

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d}{dt} \left(h_o \times \frac{dN_d(t)}{dt} \right) = \frac{h_o N_o / t_o}{\left(1 + \frac{t}{t_o}\right)^2} \quad (1.3)$$

où N_o est la concentration de défauts à $t = 0$ et $t_o = (N_o k)^{-1}$ est un temps de recombinaison. On voit à la figure 1.7 que ce type de courbe peut être relativement bien ajustée aux données expérimentales. Il est alors possible de penser que la *cinétique* du processus de relaxation dans les deux systèmes est la même.

1.6 Existence de la lacune dans l'amorphe ?

L'étude précédente nous montrait qu'il y avait des similarités entre le processus de relaxation structurelle dans le cristal et dans l'amorphe. Comme les défauts ponctuels intrinsèques du cristal sont l'interstitiel et la lacune, serait-il possible de penser qu'en plus des défauts de coordination individuels, que de tels défauts soient présents dans l'amorphe. Plus spécifiquement, la lacune serait-elle un défaut stable ? Nous verrons dans les prochaines sections quelques résultats expérimentaux qui semblent indiquer que la lacune serait bel et bien présente dans le a -Si.

1.6.1 Le meures de spectroscopie Mössbauer

La première étude, de Van den Hoven et al. [25], portait sur des mesures de spectroscopie Mössbauer de la désintégration de l'antimoine radioactif (^{119}Sb) dans le a -Si.

Cette technique permet d'analyser le spectre de désintégration γ d'une impureté radioactive implantée dans un matériau. Plus précisément, une certaine quantité de ces impuretés est implantée dans le matériau et finit par se fixer sur différents sites. Par désintégration radioactive, ces impuretés émettent un photon γ sans recul. L'analyse du spectre d'émission permet d'extraire un ensemble de paramètres hyperfins, dont le déplacement isomérique. La valeur du déplacement isomérique (δ en mm/s) reflète la coordination, la géométrie et la nature des ligands environnants. Les résultats dans le a -Si montrent la présence de deux valeurs de γ distinctes correspondant à deux environnements dif-

férents. De plus, ces deux lignes sont également observées lors de la désintégration du même élément dans la phase cristalline fortement endommagée. Le tableau 1.I montre la comparaison entre leurs mesures et celles faites dans le cristal. La première valeur correspondrait dans le cristal à un atome de Sb sur un site substitutionnel (donc lié à quatre atomes de silicium) alors que la deuxième correspondrait plutôt à un complexe formé d'un atome de Sb en position interstitielle lié à une lacune. De plus, ce deuxième site est toujours présent dans le *a*-Si bien relaxé alors qu'il disparaît dans le *c*-Si complètement cristallisé (où toutes les lacunes sont éliminées). À partir de ces résultats, les auteurs ont donc conclu que la lacune était un défaut caractéristique du *a*-Si.

Tableau 1.I – Déplacements isomériques mesurés par van den Hoven et al. [25].

| | <i>a</i> -Si relaxé | <i>a</i> -Si tel qu'implanté | <i>c</i> -Si (littérature) | interprétation |
|---------|---------------------|------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| ligne 1 | 1.92±0.03 | 1.82±0.03 | 1.8-1.9 | Atome substitutionnel |
| ligne 2 | 2.59±0.06 | 2.52±0.06 | 2.3-2.6 | Complexe impureté-lacune |

1.6.2 Les mesures de la diffusion rapide d'impuretés dans le *a*-Si

Il est difficile d'étudier la diffusion d'impuretés dans le *a*-Si car ce dernier se cristallise à des températures supérieures à 500 °C. Le palladium (Pd) est un métal de transition qui diffuse relativement rapidement dans le *a*-Si. C'est pourquoi cet élément est un bon candidat pour l'étude du comportement des impuretés dans le *a*-Si.

Une étude de Coffa et al. [26] a montré que dans le *a*-Si, le Pd pouvait être piégé par des défauts structuraux. Cet effet est illustré à la figure 1.9. On y voit que la concentration d'atomes de Pd dans une région de *a*-Si peut être augmentée en bombardant le matériau avec des ions. En effet, la solubilité des atomes de Pd augmente en fonction du dommage créé par le faisceau d'ions. Par contre, la concentration d'atomes de Pd piégée n'augmente plus après une certaine dose critique. Le réseau amorphe ne semble pas capable d'absorber une plus grande quantité de ces défauts.

Ces défauts qui piègent des atomes comme le Pd de façon temporaire ont un effet important sur leur mobilité. Coffa et al. ont utilisé cette idée pour élaborer un modèle expliquant la diffusion des métaux de transition (comme le Pd et le Cu) dans le silicium

amorphe. Ceux-ci diffusent de façon interstitielle dans le silicium amorphe, exactement comme dans le silicium cristallin, mais ces éléments se retrouvent piégés de façon temporaire et ceci réduit leur mobilité. De plus, les chercheurs ont montré que leur mobilité augmente lorsque la concentration du diffuseur atteint une valeur comparable à la concentration de pièges dans le matériau. Ceci indique donc que la concentration de ces pièges atteint un niveau de saturation et que la structure intrinsèque du *a*-Si ne peut en supporter un nombre supplémentaire. Plus précisément, selon leur modèle, la constance de diffusion du Pd dans l'amorphe prend la forme suivante :

$$D = D_0 \exp[-H/k_B T] \quad (1.4)$$

où H est l'enthalpie effective de diffusion, k_B la constante de Boltzmann, T la température et D_0 le facteur pré-exponentiel qui lui est donné par

$$D_0 = \frac{D_0}{\alpha C_t} \quad (1.5)$$

où α est une constante intégrant l'entropie de liaison et C_t la concentration atomique des pièges. La figure 1.10 montre la variation de la constante de diffusion du Pd entre le silicium cristallin, le *a*-Si bien relaxé et le *a*-Si dé-relaxé. On voit que la pente des courbes pour le *a*-Si est constante (1,1 eV) alors que l'ordonnée à l'origine subit une translation. Selon l'équation 1.4, ceci indique que l'enthalpie effective reste constante et que le facteur pré-exponentiel diminue dans le cas du *a*-Si relaxé. Selon l'équation 1.5, les concentrations de pièges ainsi calculées sont de 1 et 0.2 % at..

Dans une autre étude, Coffa et al. [28] ont aussi observé que les atomes d'hydrogène pouvaient déloger les atomes de Pd de ces pièges. La figure 1.11 montre l'effet de l'injection d'ions d'hydrogène sur la concentration locale de Pd. On observe que la région hydrogénée expulse les atomes de palladium. Cette diminution du nombre de pièges actifs par l'hydrogène a aussi l'effet d'augmenter la vitesse de diffusion des impuretés métalliques. Par exemple, ils ont mesuré [28] que les atomes de palladium et de cuivre diffusaient jusqu'à cinq fois plus rapidement dans une couche de *a*-Si :H que dans du

a-Si relaxé à 500 °C. Le fait que les atomes de Pd soient expulsés des régions contenant de l'hydrogène montre non seulement que le Pd et le H occupent les mêmes pièges mais également que l'hydrogène est lié plus fortement à ces sites. En considérant que chaque atome d'hydrogène était lié à un seul piège, ils déterminèrent une concentration de piège de $2.2 \pm 0,9$ % at., ce qui est proche de la valeur calculée au paragraphe précédent.

1.6.3 Les mesures de calorimétrie

L'étude de Roorda et al. [10] mentionnée précédemment comprenait également une estimation de la concentration des défauts ponctuels dans le *a*-Si. En comparant la chaleur libérée lors de mesures de calorimétrie différentielle à balayage dans le *a*-Si (figure 1.12 a)) avec l'enthalpie de formation de la lacune dans le c-Si (3.6 eV). Selon leur calcul, la concentration de défauts était de 0.5 ± 0.3 % at. pour un niveau de dommage de 0.03 DPA et de 1.1 ± 0.6 % at. pour un niveau de dommage de 0.1 DPA. Ces concentrations se comparent bien à celles trouvées dans les études de Coffa et al. sur la diffusion des impuretés.

1.6.4 Les mesures de diffractométrie de rayons X

Dans une étude récent sur la diffraction des rayons X dans le germanium amorphe, Roorda et al. ont introduit un modèle théorique pour expliquer la relaxation structurale dans le silicium et le germanium amorphe qui combine les concepts d'annihilation de défauts ponctuels comme la lacune et de relaxation globale du réseau désordonné [29]. Le germanium amorphe *a*-Ge a une structure atomique semblable à celle du *a*-Si et une comparaison directe peut être faite entre la structure désordonnée des deux systèmes

Leurs résultats montrent que dans le matériau dé-relaxé, la configuration tétraédrique moyenne de chaque atome est comprimée. Cette configuration tétraédrique moyenne reprend sa forme idéal lors d'un recuit. Comme cette relaxation doit se faire avec des longueurs de liaisons qui restent constantes, elle induit nécessairement une expansion. Par contre, la relaxation structurale dans l'amorphe se fait à densité constante. Pour conserver une densité constante, il faut donc un autre processus pour contrebalancer

cette expansion. L'annihilation de lacunes dans le matériau durant la relaxation pourrait être ce processus.

1.7 Arguments contre la présence des lacunes dans le *a*-Si

Il y a également de bonnes raisons de penser qu'un défaut comme la lacune au contraire ne serait pas un défaut stable dans le *a*-Si. En effet, l'existence de la lacune dans le cristal (soit d'un complexe de quatre liens pendants) vient du fait qu'il est impossible pour ces défauts d'exister seuls dans la structure du cristal parfait. La rigidité du réseau atomique fait en sorte qu'ils doivent diffuser *ensemble*. Au contraire, la structure désordonnée du *a*-Si n'impose pas une telle contrainte. De plus, des études numériques sur les transitions atomiques responsables de la diffusion des atomes de silicium dans l'amorphe montrent qu'il existe des centaines de ces transitions et qu'elles ne mettent pas toujours en scène des défauts de coordination [30–32]. Plus précisément, Mousseau et Barkema ont généré un très grand nombre de transition activées dans des modèles de silicium de 1000 atomes. Pour tenter de catégoriser ces événements, les auteurs ont regardé plus spécifiquement le changement de topologie des atomes impliqués. Par topologie on entend le nombre de liens entre les atomes du solide et l'ordre avec lequel les atomes sont liés entre eux. Ces liens entre atomes peuvent être brisés, créés ou échangés. Dans le même esprit, on peut définir trois classes d'événements : des événements *parfaits*, des événements avec *création de défauts* et des événements *conservés*. Un événement parfait est une transition impliquant uniquement des atomes dont la coordination avant et après l'événement est de quatre voisins. Lors de ces événements, des atomes s'échangent des voisins et le nombre de liens avant et après l'événement est le même. Les événements dits *conservés* mettent en scène la diffusion de défauts de coordination mais conserve le nombre total de ces défauts. Finalement, comme leur nom d'indique, les événements avec *création de défauts* incluent le reste des transitions mettant en scène la création ou l'annihilation de défauts de coordination. La majorité, soit 66% (5325 sur 8106) des événements étaient des événements conservés. Plusieurs centaines de différents processus de diffusion furent observés. De plus, bien que la diffusion des défauts de coordination

est généralement locale (1^{ier} voisin) dans certains cas un défaut peut sauter aussi loin que jusqu'au quatrième voisin. Ils remarquèrent aussi que les événements parfaits représentaient presque 10% (802 sur 8106) de toutes les transitions générées. La majorité d'entre elles mettaient en scène deux (ou trois) atomes s'échangeant des voisins. Cet échange de voisins est illustré à la figure 1.13 et porte le nom d'un événement WWW. Ce nom sera expliqué au prochain chapitre lorsque nous discuterons de la création de modèles numériques de *a*-Si. Dans l'ensemble, aucune corrélation entre le degré de relaxation et le nombre de défauts de coordination fut observée. Les liens étirés ou déformés influent tout autant sur la relaxation que les défauts de coordination. Finalement, ces études n'ont pas observé d'événement menant à la création de lacunes. Ces résultats montrent que les processus atomiques dans le *a*-Si sont très complexes et que le réseau amorphe est très flexible ; il est capable de briser, créer et échanger les liens entre les atomes de manière beaucoup plus libre que dans le cristal. Le *a*-Si aurait donc accès à des processus d'annihilation qui n'existent pas dans le cristal.

1.8 Les études numériques sur les lacunes

Qu'en est-il des études théoriques sur la lacune dans le *a*-Si ? Au cours des 20 dernières années, un certain nombre de groupes se sont attaqués à la question [33–37]. Tous ces groupes ont utilisé le même modèle initial de silicium de 216 atomes. Pour créer leurs modèles défectueux, des atomes du modèle original furent tout simplement retirés et l'énergie potentielle fut minimisée.

La première étude numérique sur les lacunes dans le *a*-Si fut celle de Lutz et J. Lewis en 1993 avec un modèle de liaisons fortes (*tight-binding*) [33]. En tout, ils créèrent 5 modèles défectueux contenant chacun 18 lacunes distinctes. L'évolution temporelle de ces modèles à 300K fut simulée pendant un temps total de 15 ps. Environ un tiers des lacunes furent annihilées alors que les autres étaient stables pendant la durée de la simulation.

Les deux études suivantes ont été réalisées par Kim et al., eux aussi utilisant un modèle de liaisons fortes [34, 35]. Ils étudièrent différentes configurations incluant des lacunes seules (4), une di-lacune (deux lacunes côte à côte) et deux lacunes distantes dans le

même modèle. Ils remarquèrent notamment que la variation du volume de la lacune durant la minimisation était fortement corrélée au niveau de distortion des liens des atomes entourant la lacune. Les lacunes pouvaient subir une légère expansion ou une légère contraction en fonction du site choisi. Encore une fois, ils simulèrent l'évolution temporelle de ces structures à 450 K sur une échelle de temps plutôt courte, soit de 6 ps, sans observer d'annihilation.

En 2004, Miranda et al. se concentrèrent uniquement sur les propriétés électroniques de la lacune dans le *a*-Si [36] avec une méthode *ab-initio*. Contrairement aux deux groupes précédents, toutes leurs lacunes subirent une contraction de leur volume initial lors de la minimisation. En plus, ils montrèrent que les lacunes ne créaient pas d'états électroniques dans la bande interdite.

L'étude la plus exhaustive est également la plus récente. En 2008, Urli et al. [37] créèrent 216 modèles distincts d'une seule lacune en retirant tous les atomes du modèle original. Chaque configuration fut ensuite simulée à 300 K pendant 3 ps avec un modèle de liaison fortes. En analysant les lacunes toujours présentes après cette courte simulation, ceux-ci montrèrent qu'il y a une corrélation entre le volume occupé par les atomes voisins de la lacune et leur état de charge. Ils postulèrent que cette corrélation pourrait être utilisée à l'avenir comme critère pour identifier la présence de lacunes dans le *a*-Si. L'annihilation des lacunes qu'ils observèrent (durant la simulation de 3 ps et la minimisation) se fit par la reconstruction des liaisons entre les atomes de la lacune.

Aucune de ces études n'observa la diffusion d'une lacune. Par contre, elles étaient toutes limitées par l'utilisation d'un petit modèle de *a*-Si (216 atomes) et par des temps de simulation plutôt courts (quelques dizaines de picosecondes au maximum). En effet, la relaxation structurelle dans le *a*-Si s'échellonne sur plusieurs ordres de grandeurs temporelles. Il est alors difficile de conclure que la lacune est stable lorsqu'aucune de ces simulations ne dépassa la nanoseconde. De plus, à part pour l'étude Urli et al., très peu de lacunes distinctes furent utilisées. Comme l'environnement désordonné du *a*-Si rend possible un nombre presque infini de configurations atomiques autour de chaque lacune, il est très important de pouvoir utiliser un très grand nombre de sites différents pour avoir des statistiques fiables. De plus, il faut aussi noter qu'aucunes de ces études ne men-

tionne la pression initiale de leurs modèles défectueux. Par exemple, toutes les lacunes de l'étude de Miranda et al. se contractèrent. Est-il possible que ses modèles étaient sous une forte compression ? Pour toutes ces raisons, nous pensons que ces études ne sont pas concluantes et que la question de la stabilité de la lacune se pose toujours. Le nombre relativement restreint d'études numériques sur cette question est principalement dû à la complexité du système à simuler et aux limites imposées par les méthodes numériques traditionnelles.

1.9 Les défauts et la viscosité

La présence de défauts de structure dans un matériau peut en affecter la capacité de se déformer de façon plastique lorsqu'il est soumis à une contrainte externe. Sa *viscosité* dépendra donc fortement de la nature de ces défauts, de leur mobilité et de leur concentration. L'écoulement sera contrôlé par les défauts qui sont les plus mobiles. Il est possible de réduire la viscosité de plusieurs matériaux, comme le *a*-Si, en les bombardant par des ions énergétiques, et ce même à la température de la pièce [38–44]. À titre d'exemple, la figure 1.14 montre l'effet qu'a l'irradiation d'ions énergétiques sur une structure de SiO₂ à 300 K [38]. On y voit très bien la déformation plastique causée par l'irradiation. Cette réduction de la viscosité est observée dans une foule de matériaux, dont le *a*-Si [40]. Chaque ion du faisceau génère un très grand nombre de défauts de structures très mobiles qui peuvent diffuser rapidement et permettre à la structure de se déformer de façon macroscopique pour réduire toute contrainte externe. L'irradiation provoque également une variation complexe de la densité (densification et/ou expansion). La figure 1.15 montre la variation de la contrainte biaxiale d'une mince couche de *a*-Si irradiée par un faisceau d'ions [40]. On y voit la superposition de l'écoulement visqueux et de la variation de la densité. La contrainte finale est aussi non-nulle car il se crée un équilibre dynamique entre la contrainte causée par le faisceau d'ions et l'écoulement visqueux.

La nature précise des défauts structuraux responsables de cet écoulement visqueux n'est pas encore connue. Ce pourrait-il que les lacunes sont des défauts mobiles dans le

a-Si ? Nous avons vu que l'hydrogène avait la propriété de passiver les liens pendants dans l'amorphe. L'effet de la présence d'hydrogène sur la viscosité réduite du *a*-Si permettrait donc d'identifier leur contribution à l'écoulement visqueux. Une augmentation de la viscosité réduite indiquerait que ces liens pendants et/ou lacunes sont effectivement les défauts responsable de l'écoulement. Au contraire, si aucune variation de viscosité réduite n'est détectée, cela permettrait d'exclure ce type de défaut comme vecteur principal des déformations plastiques. Nous montrons au chapitre 6 les résultats d'une telle expérience.

1.10 Objectifs de recherche

Les questions auxquelles s'intéresse cette thèse sont :

1. La lacune est-elle un défaut stable dans le *a*-Si ?
2. Diffuse-t-elle ?
3. Quel est son rôle dans le processus de relaxation structurelle ?
4. Quels sont les autres processus qui peuvent expliquer ce phénomène ?
5. La présence d'hydrogène affecte-t-elle la viscosité réduite dans le silicium amorphe ?

Le prochain chapitre introduira la nouvelle méthode de simulation multi-échelle utilisée pour répondre à ces questions. Plus précisément, elle fut appliquée à l'étude de la stabilité des lacunes (chapitre 4) et plus généralement la relaxation structurelle (chapitre 5) dans le *a*-Si. Finalement, nous avons également effectué des mesures expérimentales sur la viscosité et la relaxation structurelle dans le *a*-Si sous l'effet de faibles concentrations d'hydrogène (chapitre 6).

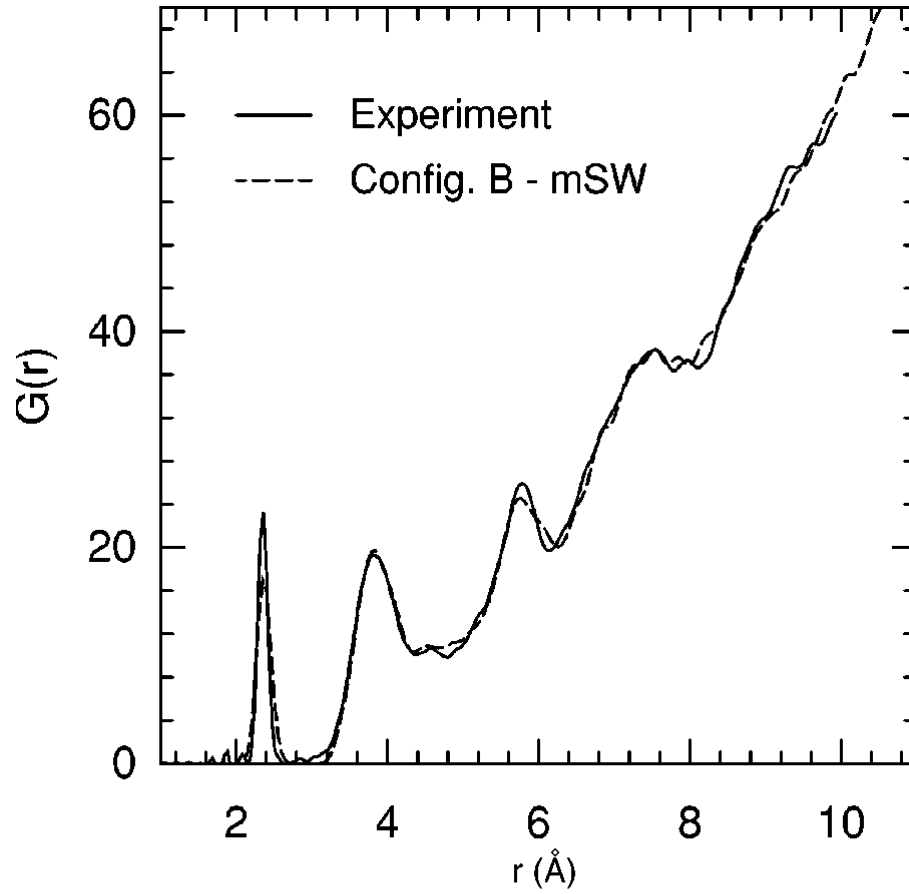


Figure 1.3 – Comparaison entre la fonction de distribution radiale d’un modèle de silium et celle mesurée expérimentalement. Le modèle utilise un potentiel empirique (mSW pour *modified* Stillinger-Weber) qui sera présenté formellement au prochain chapitre. Figure tirée de la référence [15].

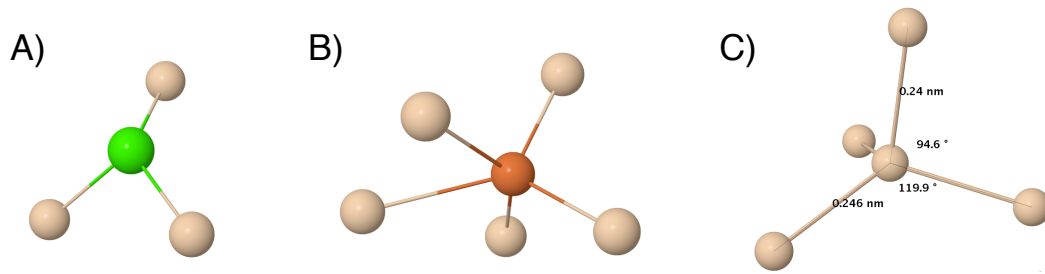


Figure 1.4 – Schéma illustrant des défauts de coordination. A) Un atome avec trois voisins. Les électrons non-associés forment un lien *pendant*. Ces électrons sont une source importante de défauts électroniques. B) Un atome avec cinq voisins. La liaison supplémentaire est appelée un lien *flottant*. C) Un atome parfaitement coordonné dont les liens sont déformés.

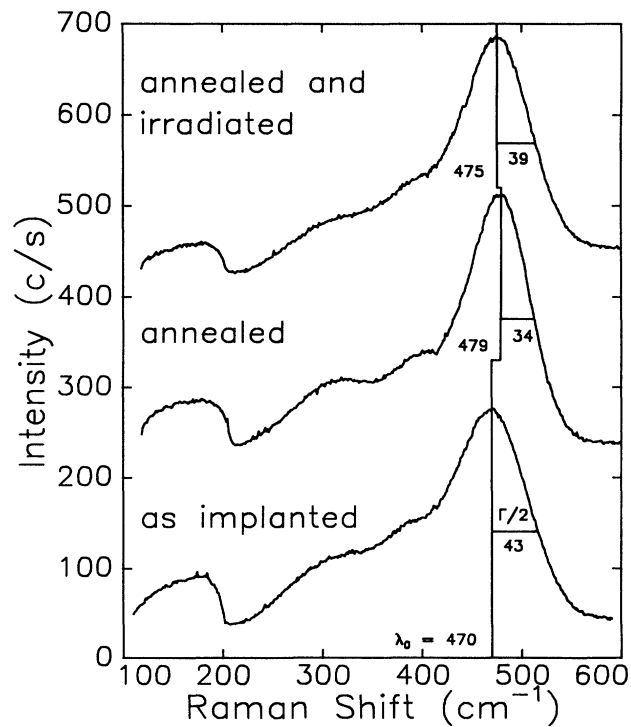


Figure 1.5 – Spectre de spectroscopie Raman pour le matériau tel qu'implanté (en-bas), après un recuit à 500 °C pendant 45 minutes (milieu), et après un recuit suivi d'un bombardement avec des ions de carbone (en haut). On voit que la largeur à mi-hauteur du pic ($\Gamma/2$) passe de 43cm^{-1} pour du *a*-Si tel qu'implanté à 34cm^{-1} pour le *a*-Si relaxé. Figure tirée de l'article de Roorda et al. [10].

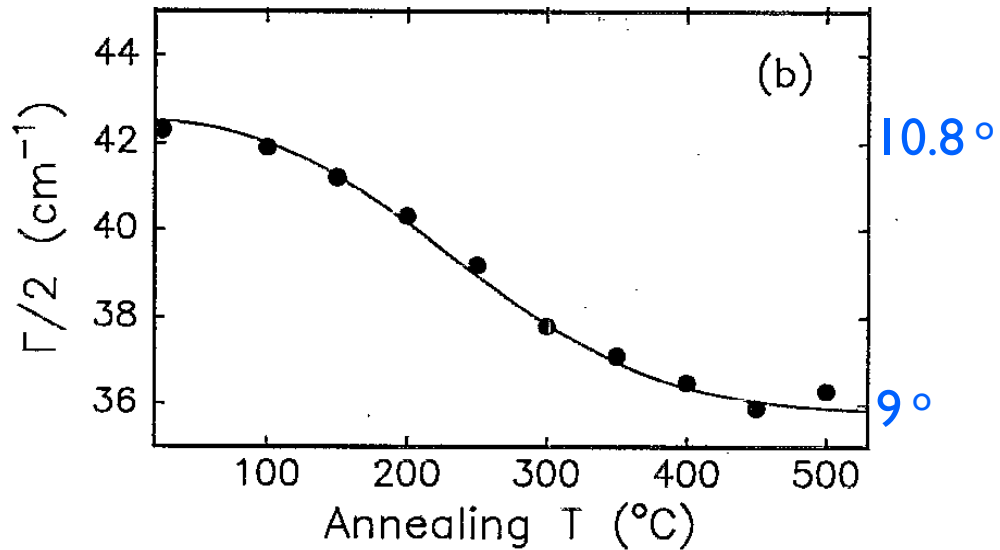


Figure 1.6 – Mesure de la hauteur à mi-largeur $\Gamma/2$ du pic *TO-like* pour des échantillons de *a*-Si recuit pendant une heure à différentes températures. En bleu, la valeur correspondante de la distribution angulaire calculée selon l'équation 1.1. Figure tirée de l'article de Stolck et al. [22]

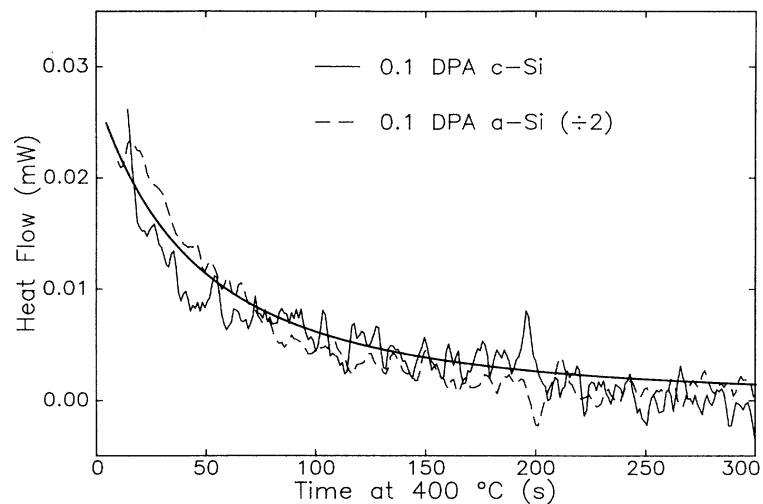


Figure 1.7 – Signal de calorimétrie isotherme à 400 °C après implantation ionique créant un dommage de 0.1 DPA dans le *c*-Si (ligne pleine fine) et le *a*-Si (ligne pointillée). La ligne en gras représente la courbe attendue lors d'un processus de type bimoléculaire. Figure tirée de l'article de Roorda et al. [10].

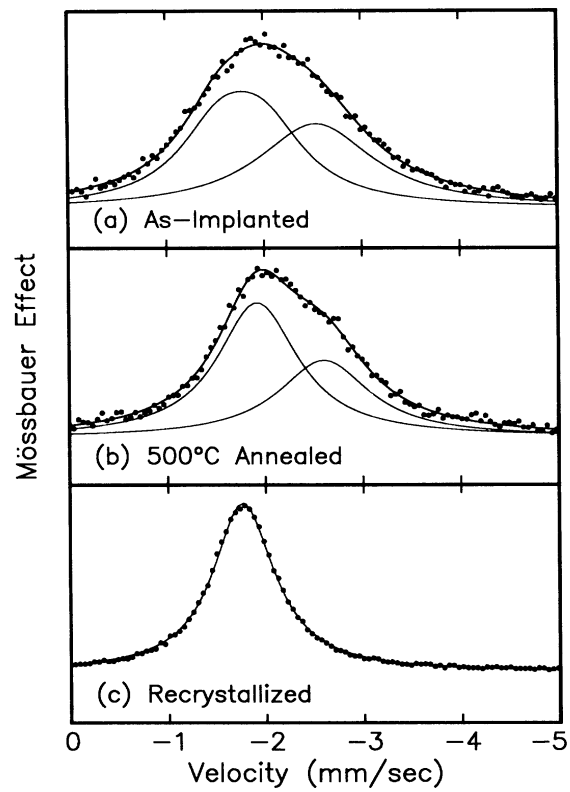


Figure 1.8 – Spectre Mössbauer de la désintégration du Sb radioactif dans le *a*-Si. Figure tirée de l'article de Van den Hoven et al. [25].

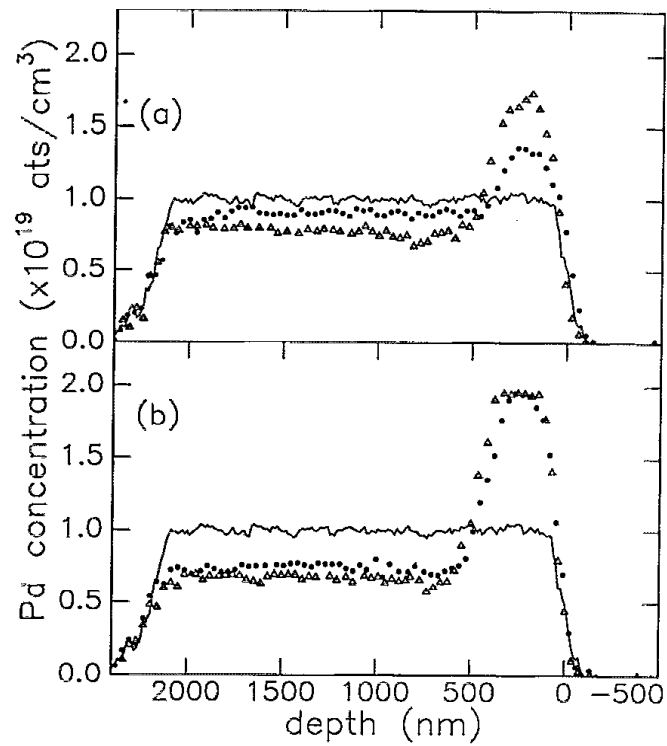


Figure 1.9 – Profil de concentration du palladium à l'intérieur d'une couche de *a*-Si après l'implantation d'ions de silicium à sa surface et recuit à 250 °C pendant 36 heures avec : a) de petites doses ($\bullet 1 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$; $\Delta 5 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$) et b) de grandes doses ($\bullet 1 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$; $\Delta 5 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$). Figure tirée de l'article de Coffa et al. [26].

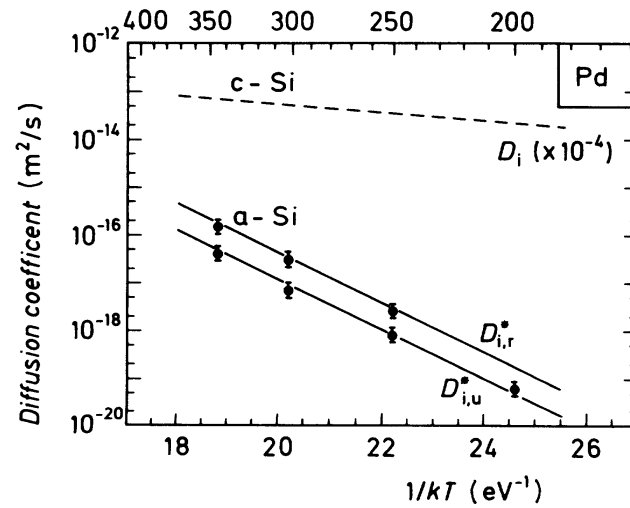


Figure 1.10 – Comparaison entre les coefficients de diffusion du Pd dans le c-Si (D_i), le a -Si relaxé ($D_{i,r}^*$) et le a -Si dérelaxé ($D_{i,u}^*$). Figure tirée de l'article de Coffa et al. [27].

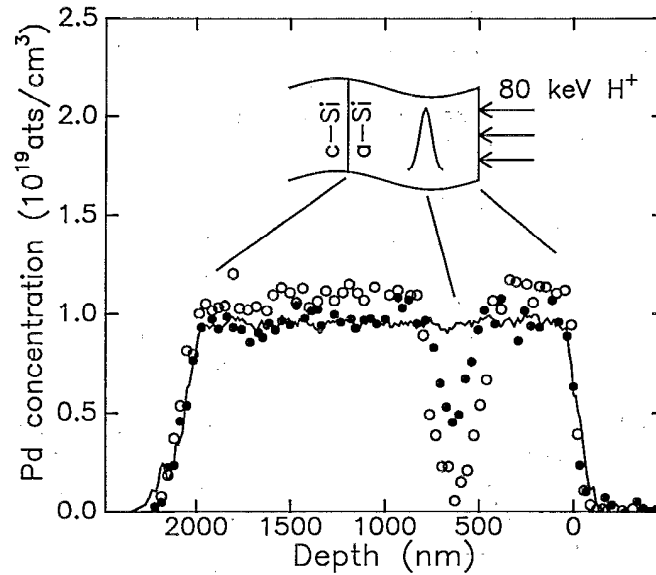


Figure 1.11 – Concentration de Pd dans le a -Si pour des échantillons recuits à 350 °C pendant 2 heures avec des concentrations de H^+ implantées de $1.4 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ et $7 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$. Le schéma montre la géométrie du problème. Figure tirée de l'article de Coffa et al. [28].

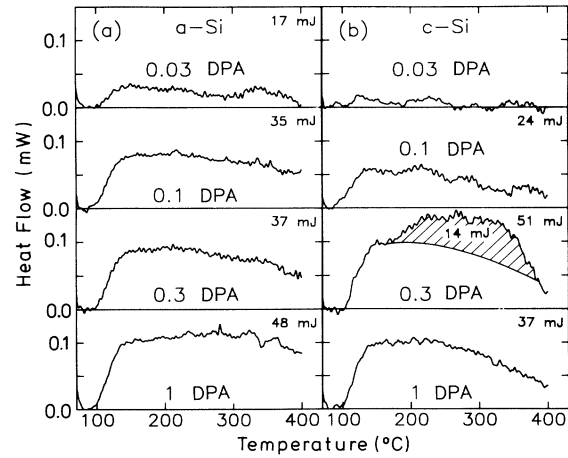


Figure 1.12 – Signal de calorimétrie différentielle à balayage pour différents niveaux de dommages dans le *a*-Si (a) et le *c*-Si (b). Figure tirée de l'article de Roorda et al. [10].

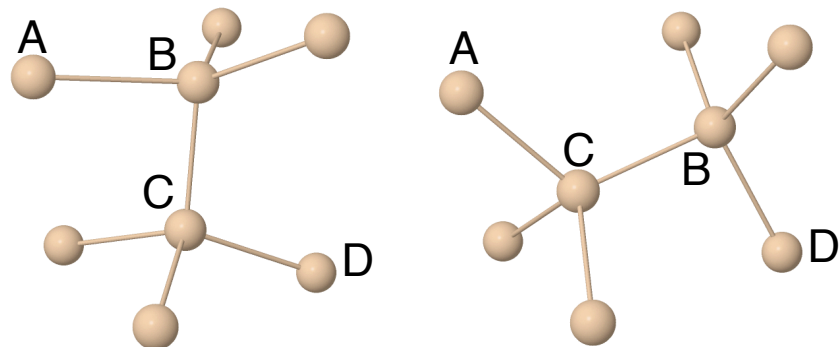


Figure 1.13 – Schéma montrant un échange de voisins entre deux atomes de Si. Les atomes C et B s'échangent les atomes A et D. Ce type d'événement ne met pas en cause des défauts de coordination et permet tout de même au système de relaxer.

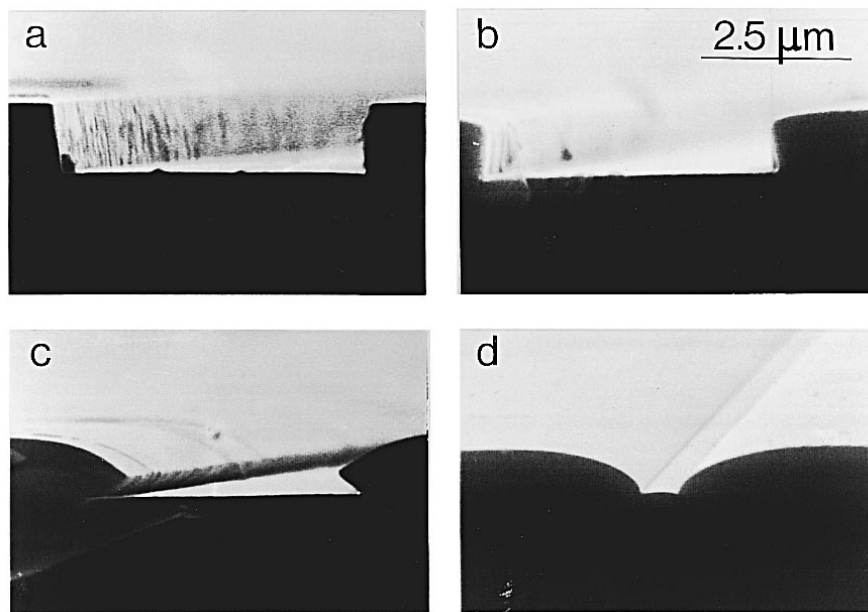


Figure 1.14 – Images prises par un microscope électronique à balayage montrant la déformation plastique du SiO₂ causée par le bombardement d'un faisceau d'ions de Xe de 4.0 MeV à une fluence de (b) 1.0×10^{15} , (c) 3.0×10^{15} et (d) $1.0 \times 10^{16}/\text{cm}^2$. Le faisceau d'ions est perpendiculaire à la surface. Figure tirée de Snoeks et al. [38].

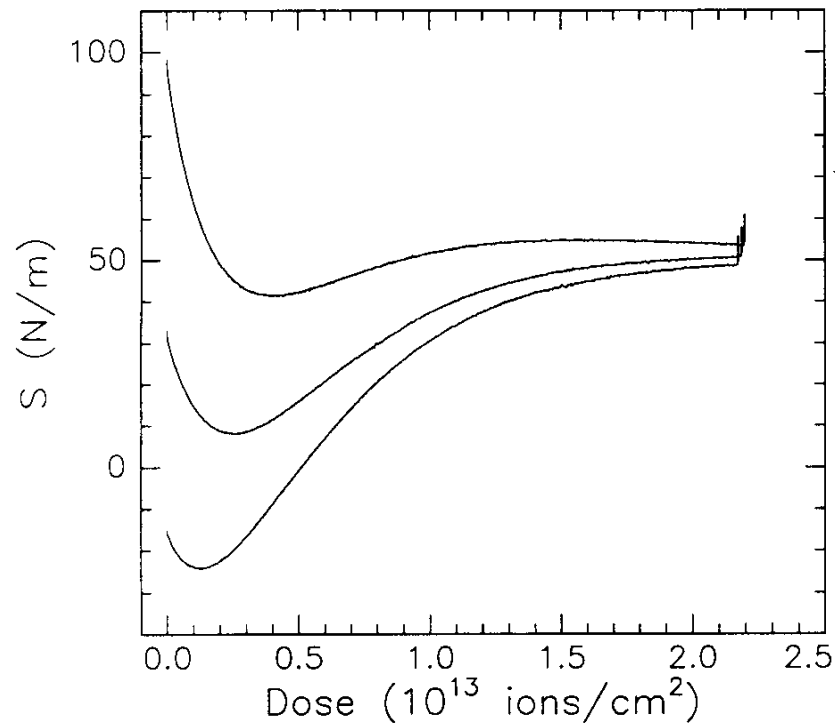


Figure 1.15 – Graphe montrant la variation de la contrainte biaxiale de trois couches minces de *a*-Si sous l'effet d'un faisceau d'ions de Xe de 2 MeV. L'épaisseur des couches est de 2,1 μm . Une valeur positive indique une contrainte de compression alors qu'une valeur négative une contrainte de tension. Figure tirée de Volkert et al. [40].

CHAPITRE 2

MÉTHODES NUMÉRIQUES

2.1 Introduction

L'étude des processus impliqués dans la relaxation structurelle et l'évolution des défauts structuraux du a -Si requiert l'utilisation de méthodes multiéchelles de haut niveau. En effet, nous avons montré que ces processus s'échelonnaient sur plusieurs ordres de grandeurs. Il est nécessaire d'avoir des méthodes qui décrivent bien les transitions au niveau atomique mais qui peuvent également suivre l'évolution du système sur des échelles de temps de la microseconde ou plus. Les méthodes traditionnelles sont mal outillées pour permettre d'étudier efficacement ce type de processus et c'est pourquoi ce genre d'étude fut hors de portée pendant longtemps. Pour étudier l'évolution des défauts dans le a -Si (par exemple la lacune), j'ai utilisé la nouvelle méthode ART cinétique, développée en collaboration dans le groupe de Normand Mousseau. Il est donc nécessaire d'introduire cette méthode et les bases théoriques sur lesquelles elle s'appuie.

Dans ce chapitre, je ferai d'abord un bref résumé des événements activés (aussi appelés événements *rare*s) dans les matériaux. J'introduirai ensuite la théorie derrière la *Monte Carlo cinétique*. J'expliquerai ensuite en détail la méthode ART cinétique et les détails de ma contribution personnelle au développement de la méthode. Les sections suivantes porteront sur le potentiel empirique utilisé, le calcul du tenseur des contraintes et la technique utilisée pour générer notre modèle de silicium amorphe. Finalement, je montrerai les résultats d'une simulation ART cinétique dans notre modèle sans défauts.

2.2 Événements rares

Au chapitre 1, nous avons mentionné que la relaxation structurelle dans le a -Si était causée par des événements activés rares. Un événement activé est une transformation physique (réaction chimique, diffusion d'un atome dans un solide, etc) nécessitant une certaine quantité d'énergie libre. Il est utile de représenter ces transitions sur la surface

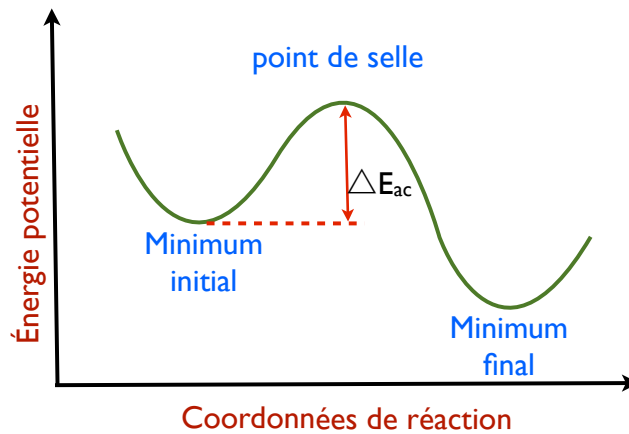


Figure 2.1 – Diagramme illustrant deux minima voisins sur la surface d'énergie potentielle séparés par un point de selle. La différence entre l'énergie au point de selle et l'énergie au minimum initial est appelée la barrière d'activation (ΔE_{act}).

d'énergie potentielle (SÉP), qui est une fonction de $3N$ dimensions où N est le nombre d'atomes. Chaque configuration stable y est représentée par une série de minima locaux, reliés entre eux par des cols, appelés point de selle. Un *événement* est donc constitué de trois configurations : un état initial (minimum initial), un état au point de selle et d'un état final (minimum final). La figure 2.1 illustre un événement sur la SÉP. Les vibrations atomiques permettent au système d'explorer la surface autour d'un minimum donné, jusqu'à ce qu'une série de fluctuations permettent au système de traverser un point de selle et d'atteindre un minimum voisin. La figure 2.1 montre une coupe transversale de la surface d'énergie le long du chemin reliant deux minima voisins. La différence entre l'énergie potentielle au minimum initial et au sommet du point de selle est appelée l'énergie (ou la barrière) d'activation. C'est elle qui contrôle la cinétique du système, c'est à dire l'échelle de temps sur laquelle ces transitions peuvent être observées. Ces événements sont appelés rares car les barrières d'activation qui leurs sont associées sont généralement bien plus grandes que l'énergie thermique disponible à une température donnée. Plus précisément, on peut associer à ces événements un *taux* (s^{-1}) qui sera bien plus petit que la fréquence moyenne de vibration des atomes.

2.2.1 Théorie de l'état de transition

La théorie de l'état de transition (TST) est une approximation utilisée pour simplifier le calcul du taux associé à une transition activée sur la surface d'énergie potentielle. Elle suppose que le taux de transition est donné par le flux à l'équilibre traversant l'hyperplan ($3N-1$ dimensions) divisant les régions associées aux deux minima. Habituellement, on ajoute l'approximation supplémentaire que la surface d'énergie potentielle autour des extrema peut être approximée par un développement harmonique. En d'autres mots, les modes normaux de vibration autour des minima et au point de selle sont purement harmoniques. Avec toutes ces approximations, le taux de transition moyen (s^{-1}) peut être calculé à partir de l'expression analytique suivante :

$$R^{HTST} = \left(\frac{\prod_{i=1}^{3N} \nu_i^{Min}}{\prod_{i=1}^{3N-1} \nu_i^{Selle}} \right) \exp \left[\frac{-\Delta E_{act}}{k_B T} \right] \quad (2.1)$$

où ν^{Min} et ν^{Selle} sont les modes harmoniques de vibration au minimum initial et au point de selle respectivement, k_B est la constante de Boltzmann et ΔE_{act} est l'énergie (ou la barrière d'activation). Le rapport du produit des modes de vibrations, qui représente la contribution entropique, est souvent approximé par une seule constante, de l'ordre de la fréquence de vibration moyenne, appelée la *fréquence d'essai*. L'expression 2.1 devient alors :

$$R^{HTST} = \nu_{essai} \exp \left[\frac{-\Delta E_{act}}{k_B T} \right] \quad (2.2)$$

où seul la barrière d'activation ΔE_{act} est inconnue. Il suffit alors d'avoir une bonne méthode capable d'identifier avec précision la valeur de la barrière d'activation pour calculer le taux de transition à une température T .

2.3 Monte-Carlo Cinétique

La Monte-Carlo cinétique (KMC pour *kinetic Monte Carlo*) est une méthode numérique qui permet de simuler l'évolution structurelle du système directement par une

séquence de transitions activées et d'estimer le temps écoulé entre chacune d'entre elles. En se concentrant uniquement sur les événements rares et en ignorant les vibrations atomiques, il est possible de simuler l'évolution structurale sur des échelles de temps plus grandes qu'avec des méthodes plus traditionnelles.

La plupart des méthodes de Monte-Carlo cinétique sont basées sur l'algorithme appelé *the n-fold way* de Bortz et al. [45]. Cet algorithme permet de reproduire stochastiquement une séquence d'événements activés et d'estimer une durée temporelle Δt entre chaque pas de la simulation. On suppose d'abord que :

1. Chaque transition entre deux états peut être caractérisée par un taux constant moyen R . Le taux pour passer de l'état initial i à un état j est alors donné par $R_{i \rightarrow j}$.
2. Le taux associé à chacune des transitions ne dépend pas de la transition effectuée pour arriver dans l'état actuel (pas de corrélation entre les événements).

Nous avons vu à la section 2.2 que les taux calculés respectent ces critères. Ce type de processus suit par définition une loi de Poisson. La probabilité d'observer une transition entre l'état initial i et l'état j n fois après avoir attendu un temps t est alors donné par :

$$P_{i \rightarrow j}(n, t) = \frac{e^{-R_{i \rightarrow j}t} (R_{i \rightarrow j}t)^n}{n!}. \quad (2.3)$$

La probabilité de *ne pas observer* la transition pour $t > 0$ est obtenue lorsque $n = 0$. La loi de Poisson devient alors :

$$P_{i \rightarrow j}(n = 0, t) = e^{-R_{i \rightarrow j}t} \quad (2.4)$$

Évidemment, il existe plusieurs transitions permettant de sortir de l'état initial. Dans le cas où nous avons N_{trans} transitions possibles et que chacune peut être caractérisée par un taux constant, la probabilité de n'avoir observé *aucune* de ces transitions lorsque $t >$

0 est donnée par le produit des probabilités individuelles :

$$P_{Tot}(n=0, t) = \prod_{j=1}^{N_{trans}} P_{i \rightarrow j}(n=0, t) = \prod_{j=1}^{N_{trans}} e^{-R_{i \rightarrow j} t} = e^{-\left(\sum_{j=1}^{N_{trans}} R_{i \rightarrow j}\right) t} = e^{-R_{Tot} t} \quad (2.5)$$

où $R_{Tot} = \sum_{j=1}^{N_{trans}} R_{i \rightarrow j}$. Cette probabilité a la même forme que l'équation 2.4 mais dépend de la *somme* de taux. La *densité de probabilité* normalisée de ne pas observer une transition dans l'intervalle entre t et $t+dt$ est alors donnée par :

$$p(t) = R_{Tot} \exp(-R_{Tot} t). \quad (2.6)$$

Cette densité de probabilité nous permet de calculer le *temps moyen* nécessaire pour observer une des N_{trans} possibles :

$$\langle \Delta t \rangle = \int_0^{\infty} t p(t) dt = \frac{1}{R_{Tot}}. \quad (2.7)$$

Pour produire stochastiquement une séquence de transitions dont l'évolution temporelle respecte l'équation 2.7, un nombre aléatoire μ entre $[0,1[$ est généré et le temps écoulé depuis le dernier pas KMC est donné par l'équation suivante :

$$\Delta t = \frac{-\ln \mu}{R_{Tot}}, \quad (2.8)$$

La probabilité relative qu'une transition entre l'état initial i et l'état j soit choisie est donnée par le rapport :

$$P_{i \rightarrow j} = \frac{R_{i \rightarrow j}}{\sum_{k=1}^{N_{trans}} R_{i \rightarrow k}} = \frac{R_{i \rightarrow j}}{R_{Tot}}. \quad (2.9)$$

La figure 2.2 illustre la façon avec laquelle cette transition est choisie. La valeur de R_{Tot} est divisée en sections proportionnelles à la probabilité relative de choisir chaque événement, soit de 0 à R_1 , R_1 à $R_1 + R_2$, ..., R_{Tot} . La valeur de $\mu \times R_{Tot}$ indiquera alors l'événement choisi.

Traditionnellement, les méthodes KMC étaient limitées par le fait que les transitions activées et leur barrière devaient être trouvées *a priori*. L'ensemble de toutes les tran-

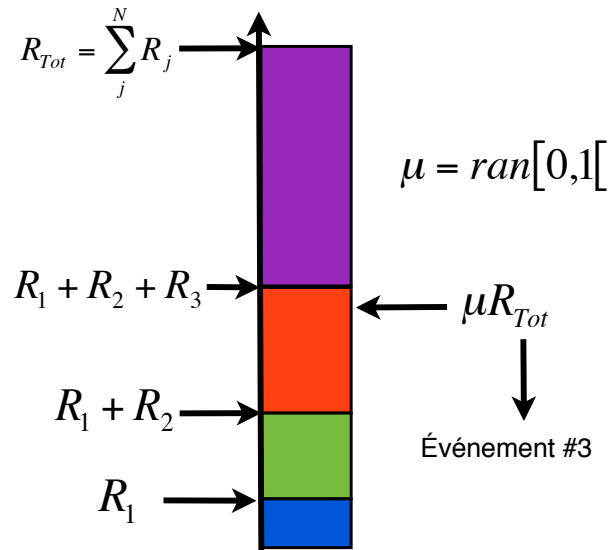


Figure 2.2 – Diagramme illustrant la sélection d’un événement. Les taux de chaque transition possible sont additionnés. L’espace occupé par une transition représente la probabilité de choisir cette transition. Dans cet exemple, la valeur de μR_{Tot} tombe entre les valeurs de $R_1 + R_2$ et $R_1 + R_2 + R_3$, ce qui indique que la troisième transition fut choisie.

sitions possibles dans un matériau est appelé le *catalogue* d’événements. C’est-à-dire qu’il fallait deviner l’existence de toutes les transitions possible avant de débiter la simulation, ce qui introduisait un biais évident. D’abord, oublier d’inclure une transition importante empêchera le système de suivre certaines trajectoires sur la SÉP. Ensuite, le temps écoulé depuis le dernier pas dépend de la somme des taux de tous les événements possibles. Oublier d’inclure certaines transitions dans cette somme, même si celles-ci ne sont jamais choisies, aura donc l’effet d’introduire une erreur dans le calcul de la progression temporelle de la simulation. Finalement, les barrières d’activation devaient être estimées au tout début et restaient fixes pour l’ensemble de la simulation. Pourtant, la valeur précise d’une barrière peut être légèrement modifiée par la présence de différentes structures à proximité du site de l’événement.

Pour toutes ces raisons, plusieurs groupes travaillent depuis une dizaine d’années sur des méthodes appelées à *la volée* [46–49]. Ces méthodes utilisent des techniques capables d’identifier les transitions activées sur la surface d’énergie potentielle et de

calculer avec précision la barrière d'activation. Elles permettent donc de construire un catalogue d'événements activés *à la volée* pendant que la simulation est en cours. Une difficulté importante reste de pouvoir identifier de façon fiable et robuste les différentes configurations locales présentes dans le matériau. En effet, il est très important de pouvoir associer chaque événement activé à une configuration initiale sans faire d'erreur. Sinon, l'ensemble des recherches d'événements seraient à recommencer à chaque pas de la simulation. Pour simplifier cette tâche, la plupart des méthodes forcent les atomes à être positionnés sur une grille fixe, par exemple sur un réseau cristallin. Évidemment, il n'est pas possible d'utiliser ce type de représentation pour décrire l'évolution d'un matériau désordonné comme le *a*-Si.

2.4 ART cinétique

ART cinétique (k-ART) est une nouvelle méthode de simulation (KMC) développée par le groupe de Normand Mousseau [50–53]. Elle est hors réseau et peut donc simuler sans problème des matériaux désordonnés. De plus, elle utilise la méthode de recherche d'événements activés ART nouveau, qui est une des méthodes les plus efficaces qui existent en ce moment et a été testée aussi bien sur des matériaux covalents comme le silicium que sur des métaux comme le fer.

ART cinétique se base sur deux approximations de base :

1. Il est possible d'identifier chaque atome du système par sa *topologie*. C'est-à-dire par une représentation des connections entre l'atome et ses voisins.
2. Que deux atomes partageant la même topologie partageront également la même liste d'événements activés. L'algorithme tolère une certaine variation dans la longueur des liaisons (voir la prochaine section).

En d'autres mots, qu'il y a une correspondance directe entre géométrie et topologie. Une fois l'environnement de chaque atome identifié par sa topologie, il est alors possible de construire un catalogue d'événements activés. De plus, il est aussi possible ensuite

d'exclure certaines topologies (ex. cristal parfait) pour que la méthode se concentre uniquement sur les régions intéressantes.

2.4.1 Identification topologique (NAUTY)

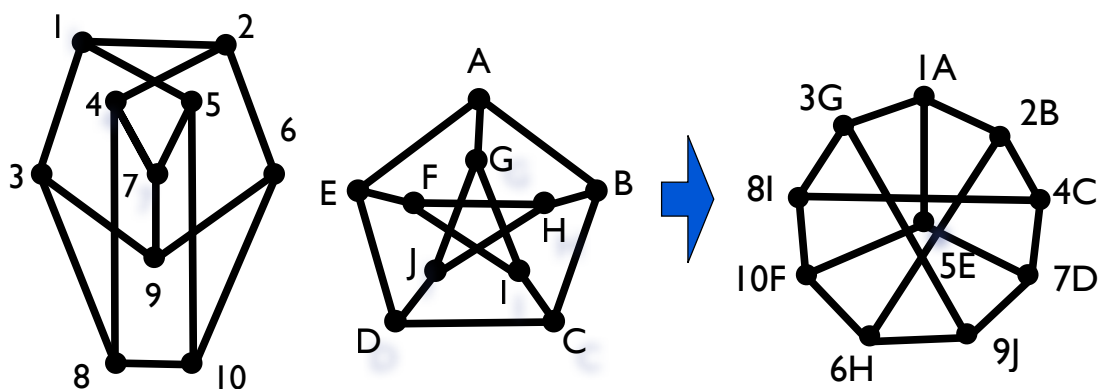


Figure 2.3 – Diagramme illustrant l'identification de deux graphes par leur groupe d'automorphisme. Figure tirée du manuel de NAUTY [54].

L'identification de chaque configuration locale se fait à l'aide du programme d'analyse NAUTY [55]. Ce programme est capable d'identifier rapidement un graphe par son groupe d'automorphisme, de lui donner une étiquette canonique (caractéristique du groupe) et d'identifier ses symétries. La figure 2.3 montre comment NAUTY peut trouver la correspondance entre deux graphes appartenant au même groupe d'automorphisme. Ces deux graphes verront leurs noeuds ordonnés de la même façon par NAUTY. Comme dans ART cinétique chaque noeud du graphe correspond à un atome, cette liste ordonnée nous permet d'appliquer les déplacements associés à chacun des atomes lors d'un événement activé. Pour identifier la topologie associée à un atome du système, ART cinétique procède de la manière suivante (figure 2.4) :

- (a) Une grappe d'atomes centrée sur l'atome central est identifiée à l'aide d'un rayon de topologie. Ces atomes seront les *noeuds* du graphe. Pour le *a*-Si, un rayon de 6 Å fonctionne bien, ce qui donne entre 36 et 50 atomes par grappe d'atomes.

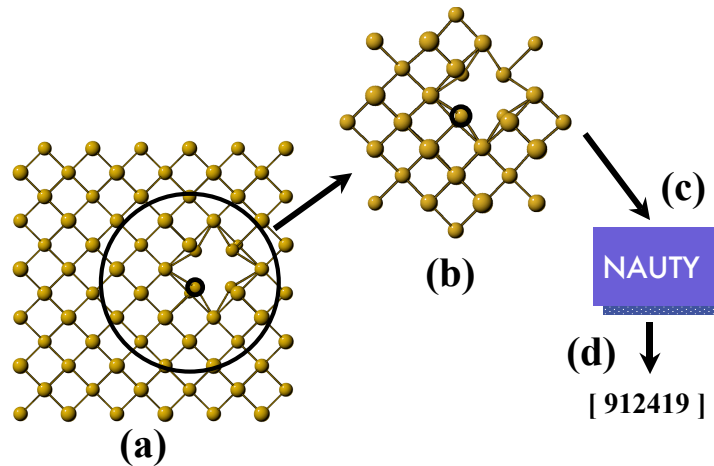


Figure 2.4 – Diagramme illustrant l’identification de l’environnement atomique par ART cinétique.

- (b) Tous les atomes voisins dont la distance les séparant est inférieure à une distance limite (pour le α -Si, 3 Å) sont reliés entre eux (formant les *arrêtes* du graphe).
- (c) Le graphe ainsi construit (liste de noeuds et d’arrêtes) est envoyé à NAUTY.
- (d) NAUTY identifie le groupe d’automorphisme du graphe, renvoie une clef numérique identifiant ce groupe (et donc la topologie) et ordonne les noeuds.

Cette méthode est robuste et permet d’identifier des environnements atomiques sans être trop sensible aux légères variations de la longueur des liens entre les atomes.

2.4.2 ART-nouveau

Au cours des 15 dernières années, plusieurs méthodes furent développées pour tenter d’identifier les transitions rares dans les matériaux [47, 56–59]. Ces méthodes ont toutes le même but : identifier les transitions activées d’un système, c’est-à-dire la configuration au point de selle liant deux minima voisins. Comme son nom l’indique, ART cinétique utilise la méthode ART nouveau (ART pour *activation relaxation technique*) [60, 61]. L’algorithme d’ART nouveau peut être divisée en trois étapes :

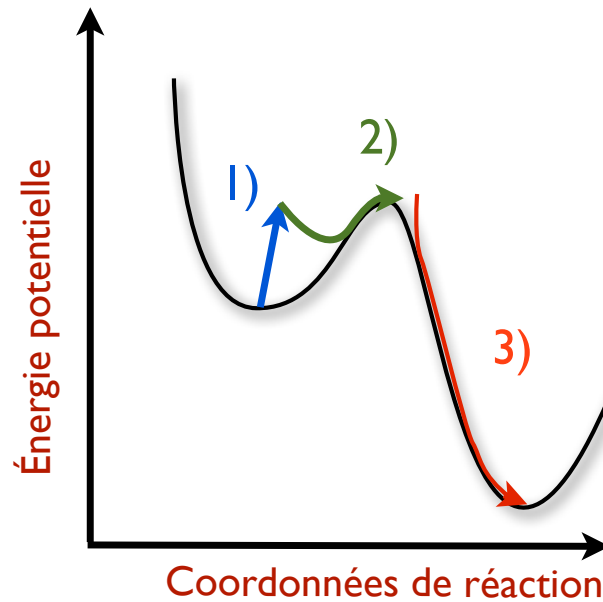


Figure 2.5 – Schéma illustrant la méthode ART nouveau.

1. *L'activation* : Pour s'éloigner du minimum initial sur la surface d'énergie potentielle, un atome et ses voisins immédiats sont légèrement déplacés dans des directions aléatoires. Ce processus doit être poursuivi jusqu'à l'apparition d'une valeur propre négative de la matrice Hessienne (matrice des dérivées deuxièmes de l'énergie potentielle par rapport aux positions atomiques).
2. *La convergence au point de selle* : le système suit cette direction de courbure négative tout en minimisant les forces dans l'hyperplan perpendiculaire à cette direction. Ceci permet de grimper le long du col menant au point de selle.
3. *La relaxation* : le système est poussé légèrement pour l'éloigner du minimum initial et l'énergie est minimisée.

ART nouveau a déjà été utilisé avec succès sur un grand nombre de systèmes, particulièrement sur le *a*-Si [32, 62]. Nous allons maintenant donner quelques précisions sur les différentes parties de l'algorithme.

2.4.2.1 L'activation

Pour activer, tous les atomes compris dans un rayon de 2.5 Å entourant la position originale de l'atome principal sont déplacés dans des directions aléatoires. À chaque pas, l'énergie du système est légèrement minimisée dans l'hyperplan perpendiculaire à la direction de la déformation, pour ainsi laisser le reste des atomes du système libres de réagir à cette déformation locale. Après quelques pas, l'algorithme de Lanczos est utilisé pour évaluer la plus petite valeur propre de la matrice Hessienne. Lorsque cette valeur propre atteint une valeur négative seuil (dans notre cas $-1,5 \text{ eV/\text{Å}^2}$), le système a bel et bien quitté la région harmonique initiale et l'algorithme passe à la prochaine étape.

2.4.2.2 La convergence au point de selle

Pour converger jusqu'au point de selle, la direction de courbure négative (le vecteur propre associé à la valeur propre négative) est suivie tout en minimisant légèrement l'énergie dans l'hyperplan perpendiculaire au déplacement. Encore une fois, l'algorithme de Lanczos est utilisé pour recalculer cette valeur au fur et à mesure que le système approche du point de selle. La convergence au point de selle est réussie lorsque la somme des forces sur tous les atomes atteint une valeur inférieure à $0,05 \text{ eV/\text{Å}}$.

2.4.2.3 La relaxation

Une fois la configuration du point de selle trouvé, il suffit de déplacer légèrement celle-ci de l'autre côté et de minimiser l'énergie. Plus précisément, la configuration est déplacée avec un vecteur dont la norme représente 10% de la distance entre le minimum initial et le point de selle. Pour minimiser l'énergie, nous utilisons une combinaison de l'algorithme FIRE (*fast inertial relaxation engine* de Bitzek et al. [63]) et *steepest descent* jusqu'à ce que la somme du carré des forces ait une valeur inférieure à $0,1 \text{ eV/\text{Å}}$.

2.4.3 Le catalogue d'événement

En combinant NAUTY et ART nouveau, ART cinétique génère un catalogue d'événements au fur et à mesure que la simulation avance. L'atome auquel sera associé un événement est celui qui subit le plus grand déplacement allant de la configuration initiale au point de selle. Si cet atome n'est pas le même que celui sur lequel avait été initialisé la recherche, l'événement est tout simplement *recentré* sur ce nouvel atome. Les topologies de cet atome pour chacune des trois configurations (initiale, au point de selle et finale) sont trouvées à l'aide de NAUTY. Une fonction de hachage est utilisée pour transformer ces trois clefs topologiques en une clef unique permettant d'identifier l'événement (voir la figure 2.6). Ces événements associés à une *topologie* initiale sont appelés *événements génériques*. Tous les atomes ayant cette même topologie initiale partagent aussi cet événement. Pour chaque nouvel événement générique identifié, ART cinétique génère automatiquement l'événement *inverse* (allant de la configuration finale à la configuration initiale). Ceci nous assure que ART cinétique respectera le *bilan détaillé* et que la simulation pourrait en principe retrouver les configurations précédemment explorées. L'ensemble du catalogue (la liste des topologies connues et des événements génériques qui leurs sont associés) est conservé dans un fichier sur le disque dur. Ce fichier peut être utilisé pour relancer d'autres simulations sur le même système sans avoir à recommencer la construction du catalogue.

2.4.4 Les effets élastiques à longue portée

Pour tenir compte des effets élastiques à longue portée, ART cinétique re-converge les événements ayant les plus petites barrières d'activation et dont la somme des taux représentent 99,99% du taux total. Toutes ces barrières sont ajustées individuellement sur chaque atome qui partage cet événement. Ce processus est illustré à la figure 2.7. Un histogramme de toutes les barrières d'activation classées en ordre croissant est construit. Les événements sont re-convergés par tranche de 0.1 eV en de façon croissante. Ceci permet de tenir compte des distortions élastiques qui peuvent influencer la valeur précise de la barrière d'activation. Deux atomes partageant la même topologie auront le même

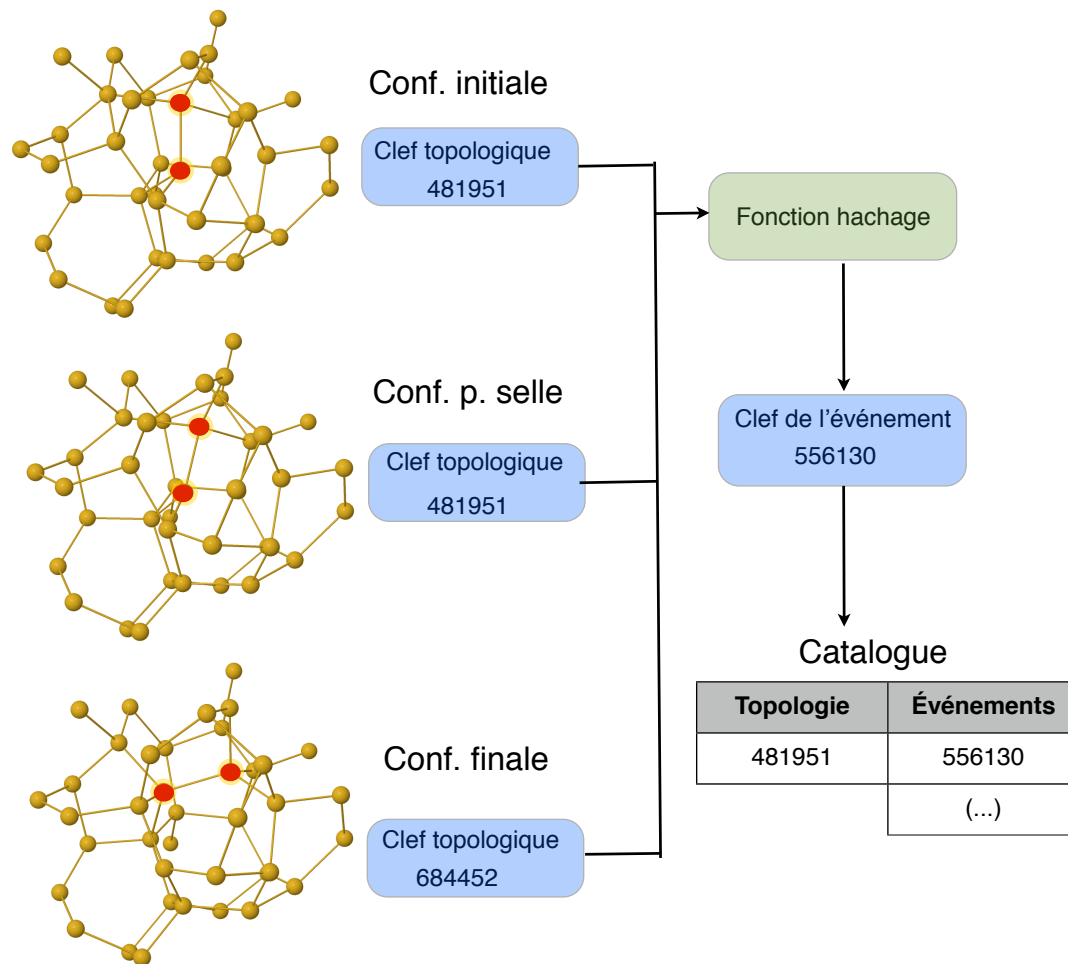


Figure 2.6 – Schéma illustrant le processus d'identification d'un événement activé.

événement mais ceux-ci auront des barrières d'activation légèrement différentes, ce qui va influencer la cinétique. Ces événements ajustés individuellement sont appelés des *événements spécifiques*. Ces événements spécifiques sont gardés en mémoire pendant la simulation pour accélérer la reconvergence mais elles ne sont pas conservées sur le disque dur.

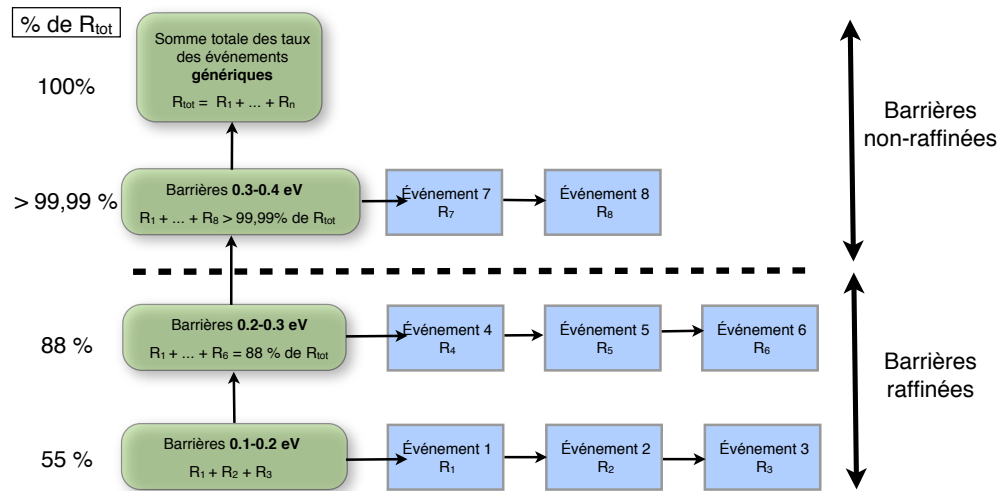


Figure 2.7 – Diagramme illustrant l’algorithme utilisé pour le raffinage des barrières.

2.4.5 Les bassins

Les transition activées avec de petites barrière d’activation plus ou moins symétriques peuvent complètement dominer la cinétique d’un système sans mener à une relaxation ou à de la diffusion. La figure 2.8 illustre ce phénomène sur la surface d’énergie potentielle. Le système se met à osciller entre les deux configurations un très grand nombre de fois avant d’éventuellement choisir une transition qui permet au système d’évoluer. L’algorithme KMC standard choisira ces transitions constamment et beaucoup de temps sera perdu à simuler ces oscillations sans intérêts.

Un *bassin* est défini comme un ensemble de configurations voisines reliées entre elles par des transitions possédant de petites barrières d’activation plus ou moins symétriques. Il est important de pouvoir approximer les transitions dans ces bassins sans avoir à simuler explicitement ces oscillations.

ART cinétique utilise la méthode de la *Autoconstructing Mean Rate Method*. Il s’agit d’une amélioration de l’algorithme de la *Mean Rate Method* de Puchala et al. [64]. Cet algorithme permet de résoudre l’équation maîtresse décrivant l’ensemble des transitions intra-bassin sans avoir à simuler explicitement ces oscillations. Les taux associés aux

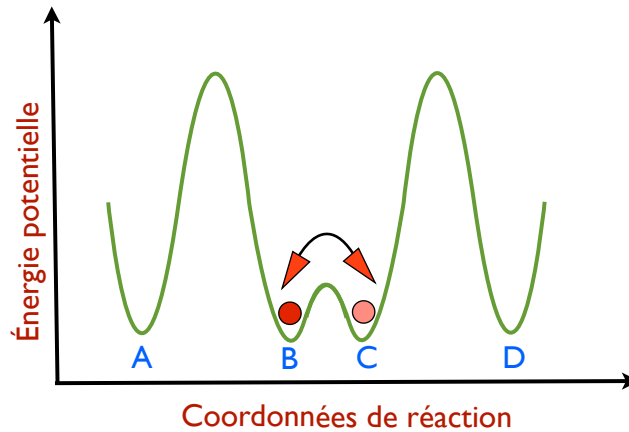


Figure 2.8 – Diagramme illustrant une oscillation sur la surface d'énergie potentielle. Il faudra observer une très grand nombre de transitions entre les états B et C avant d'observer une transition entre B et A ou C et D.

transitions menant à des transitions hors-bassin sont ajustés pour tenir compte du temps moyen passé dans l'état initial à l'intérieur du bassin.

Une matrice \bar{T} représentant la probabilité de faire une transition entre deux configurations à l'intérieur du bassin est obtenue de la manière suivante :

$$T_{ji} = \frac{R_{i \rightarrow j}}{\sum_k R_{i \rightarrow k}} = \tau_i^1 R_{i \rightarrow j}, \quad (2.10)$$

où $R_{i \rightarrow j}$ est le taux de transition entre deux états à l'intérieur du bassin i et j . La constante τ_i^1 représente le temps moyen de résidence dans l'état i à chaque fois que cet état est visité. De façon similaire, le vecteur $\Theta(m)$ représente la probabilité qu'un état à l'intérieur du bassin soit occupé après la $m^{\text{ème}}$ transition intra-bassin. Sa forme lorsque $m = 0$ est donnée par :

$$\Theta_i(0) = \begin{cases} 1 & i = \text{état initial} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.11)$$

car la probabilité d'être dans l'état initial est de 100%. Après un certains nombre de

transitions à l'intérieur du bassin ($m > 0$), le vecteur de probabilité est donné par :

$$\begin{aligned}
 \Theta(1) &= \bar{T}\Theta(0) \\
 \Theta(2) &= \bar{T}\Theta(1) = \bar{T}^2\Theta(0) \\
 (\dots) & \\
 \Theta(m) &= \bar{T}^m\Theta(0).
 \end{aligned}
 \tag{2.12}$$

La somme des probabilités d'occupation pour toutes les valeurs possibles de m donne le nombre moyen de fois que chaque état intra-bassin est visité :

$$\Theta^{somme} = \sum_{m=0}^{\infty} \bar{T}^m \Theta(0) = (\mathbf{1} - \bar{T})^{-1} \Theta(0).
 \tag{2.13}$$

Le temps moyen de résidence τ_i dans un état intra-bassin i avant de quitter le bassin peut alors être calculé de la manière suivante :

$$\tau_i = \tau_i^1 \Theta_i^{somme}.
 \tag{2.14}$$

Ces temps de résidence sont alors utilisés pour accélérer les taux des transitions menant à des états hors-bassin. Par exemple, le taux associé à la transition entre un état du bassin i et un état hors-bassin p devient alors :

$$\langle R_{i \rightarrow p} \rangle = \frac{\tau_i}{\sum_k \tau_k} R_{i \rightarrow p},
 \tag{2.15}$$

où la somme est faite sur tous les états intra-bassin k . Lors du prochain pas KMC est ensuite fait en suivant l'algorithme standard mais en utilisant uniquement les taux accélérés des transitions hors-bassin.

La méthode des bassins d'ART cinétique permet également *d'ajouter* de nouveaux états au bassin pendant même que la simulation est en cours. Après chaque transition hors-bassin, la valeur de la barrière d'activation et la valeur de la barrière inverse correspondante sont comparées à une valeur d'énergie seuil. Si elles sont toutes deux en-dessous de cette valeur seuil, le nouvel état est considéré comme faisant partie du bassin.

ART cinétique considère alors que nous n'avons pas réellement quitté le bassin et le nouvel état est ajouté à la matrice \bar{T} . Les taux des nouvelles transitions hors-bassin sont mis à jour. Cette valeur d'énergie seuil est fixe pendant la simulation et doit être choisie de manière judicieuse pour englober l'ensemble des transitions qui mènent à des mouvements oscillatoires. En pratique, si jamais la simulation se met à osciller de façon répétée, cela indique que la valeur seuil choisie est trop petite. La simulation peut alors être relancée avec une énergie seuil plus grande pour inclure ces nouvelles transitions à l'intérieur du bassin. En général, la valeur seuil est ajustée plusieurs fois au cours d'une simulation. La figure 2.9 illustre l'ensemble de l'algorithme d'ART cinétique.

2.4.6 ART cinétique en parallèle

Nous avons vu que l'efficacité d'ART cinétique ne dépendait pas du nombre d'atomes dans un système mais plutôt de sa complexité topologique. Ceci est particulièrement utile pour les systèmes cristallins avec des défauts ponctuels, car il est possible d'ignorer les topologies parfaitement cristallines et de se concentrer uniquement sur les régions endommagées. Malheureusement, un solide complètement désordonné comme le *a*-Si ne peut profiter de cet avantage. En effet, nous sommes dans une situation où chaque atome du système peut être considéré comme topologiquement défectueux. Ceci nécessite un très grand nombre de recherches d'événements avec ART nouveau. Par contre, comme ces recherches sont parfaitement indépendantes, il est possible de paralléliser la méthode ART cinétique de façon à accélérer le temps nécessaire pour générer un catalogue complet. L'amélioration de la parallélisation de la recherche d'événements génériques est une de mes contributions importante à ART-cinétique. Il s'agissait aussi d'une étape nécessaire pour permettre la réalisation des différentes études dans le *a*-Si.

La méthode de parallélisation suit un modèle *maître/esclave* où un coeur (*le maître*) effectue l'ensemble de l'algorithme ART cinétique *sauf* la recherche d'événements génériques et le raffinement des barrières des événements spécifiques qui sont plutôt effectués par le reste des coeurs disponibles (*les esclaves*). La communication entre les différents coeurs est faite en utilisant la bibliothèque MPI (*Message Passing Interface*) [65]. Le coeur maître est celui qui crée la liste de toutes les recherches d'événements à

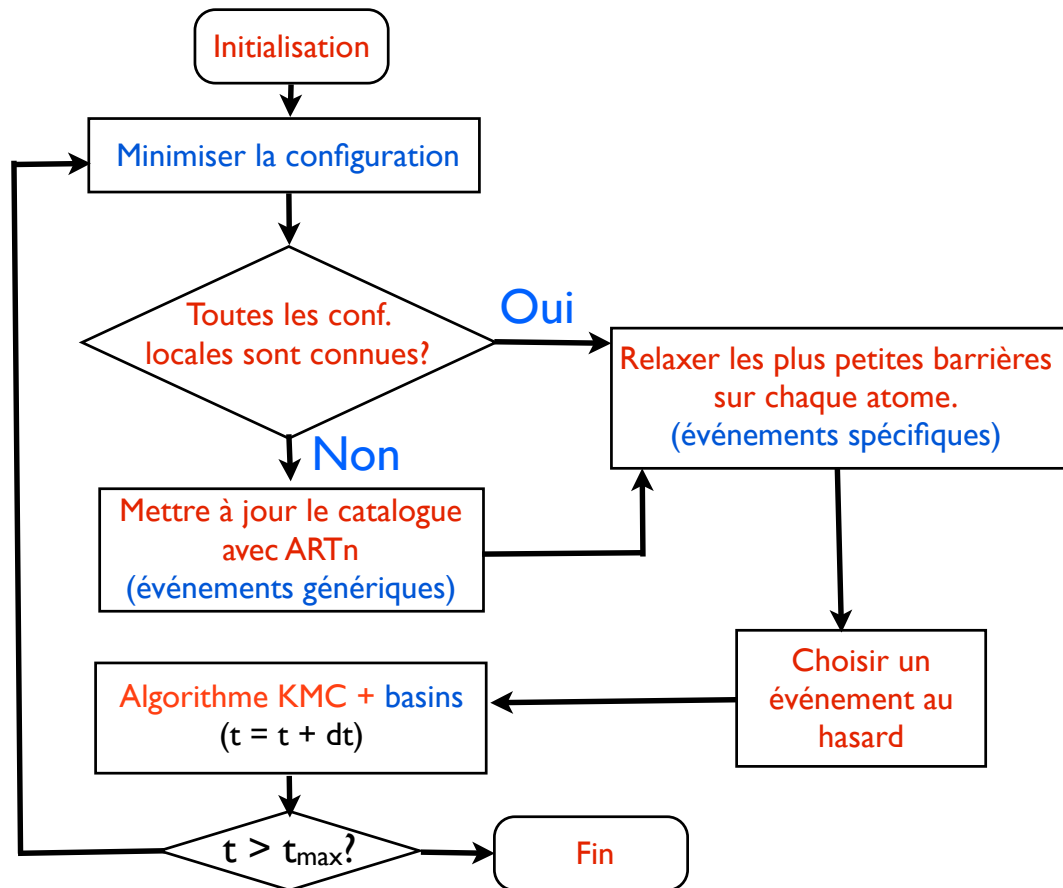


Figure 2.9 – Schéma montrant l’algorithme d’ART cinétique.

effectuer. Dès qu’un esclave est libre, le maître lui envoie les informations nécessaires pour lancer une recherche ART nouveau. De même, il analyse les événements ainsi générés au fur et à mesure qu’ils lui sont renvoyés. L’algorithme est illustré à la figure 2.10. La même méthode est employée lors du raffinement des barrières. Par contre, seuls tous les événements compris dans une tranche de l’histogramme sont raffinés en parallèle. Le prochain chapitre illustrera plus en détail l’efficacité de la parallélisation.

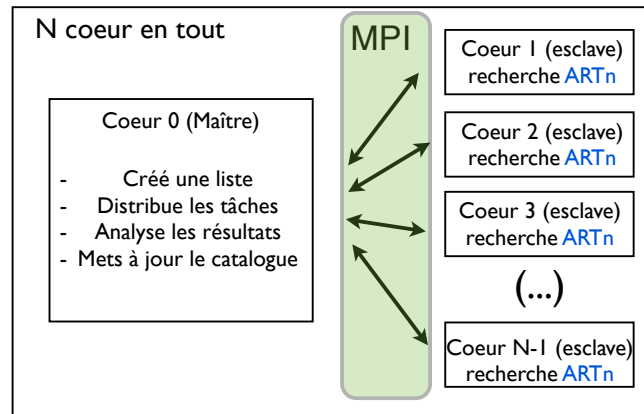


Figure 2.10 – Schéma montrant la méthode de parallélisation de la recherche des événements génériques.

2.5 Potentiels empiriques

Un potentiel empirique est une fonction analytique représentant l'énergie potentielle d'un atome du matériau en fonction d'un certain nombre de paramètres ajustables. L'avantage d'utiliser ces fonctions est qu'elles permettent d'évaluer très rapidement les forces entre chaque atome avec peu de puissance computationnelle. La nature directionnelle des liaisons covalentes dans le silicium fait en sorte qu'il est important d'avoir un potentiel qui peut correctement caractériser l'étirement d'un lien (terme à deux corps) et aussi la déformation angulaire qui sous-tend deux liaisons voisines (terme à trois corps). Pour cette thèse, le potentiel empirique utilisé est celui de Stillinger-Weber (SW). Il prend la forme suivante :

$$E = \sum_{\langle ij \rangle} V_2(r_{ij}) + \sum_{\langle jik \rangle} V_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) \quad (2.16)$$

où r_{ij} , r_{ik} et θ_{jik} sont la distance entre les atomes voisins i et j , i et k et l'angle qui sous-tend les liaisons entre (i,j) et (i,k) respectivement. V_3 représente l'interaction entre les atomes voisins i, j, k , centré sur l'atome i (voir la figure 2.11). Le terme à deux corps est

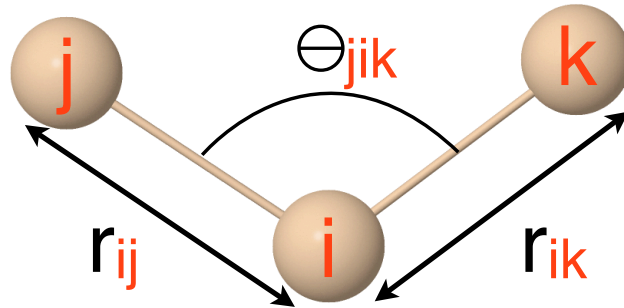


Figure 2.11 – Diagramme indiquant les distances et l'angle utilisés par le potentiel empirique.

$$V_2(r_{ij}) = \varepsilon A \left(B r_{ij}^{-p} - 1 \right) \exp \left[(r_{ij} - a)^{-1} \right] \quad (2.17)$$

alors que le terme à trois corps est donné par

$$V_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \varepsilon \lambda \left(\cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right)^2 \exp \left[\gamma (r_{ij} - a)^{-1} \right] \times \exp \left[\gamma (r_{ik} - a)^{-1} \right]. \quad (2.18)$$

Calculer les interactions entre les atomes à l'aide d'un potentiel empirique est rapide, permettant de simuler des systèmes avec un grand nombre d'atomes et pour des durées relativement longues. La version originale du potentiel de Stillinger-Weber (SW) fut proposée en 1985 [67]. Elle était ajustée pour décrire correctement les phases liquide et cristalline du silicium. Par contre, elle ne décrit pas correctement les propriétés structurales dans l'amorphe [68]. En effet, ce potentiel a tendance à introduire une sur-coordination des atomes dans l'amorphe par l'augmentation du nombre d'atomes avec une coordination de cinq voisins. Cet effet est probablement causé par le fait que la forme amorphe mène le potentiel à générer des configurations un peu plus près de la phase liquide. La conséquence de cette sur-coordination peut être observée dans la fonction radiale de distribution, où une bosse supplémentaire (non observée expérimentalement) est présente devant le deuxième pic.

Tableau 2.I – Paramètres du potentiel mSW (ref. [66]).

| Paramètre | Valeur |
|--------------------|--------------|
| ε (eV) | 1.64833 |
| A | 7.049556277 |
| B | 0.6022245584 |
| ρ (Å) | 2.0951 |
| p | 4 |
| a | 1.80 |
| λ | 31.5 |
| γ | 1.20 |

En 2001, Vink et al. [66] ont proposé une nouvelle paramétrisation du potentiel (appelé potentiel mSW pour *modified SW*). Celle-ci a été ajusté pour décrire correctement les modes vibratoires du *a*-Si. Notamment, la constante λ , qui contrôle la rigidité de l'angle tétraédral fut augmenté de 50 %, ce qui a l'effet de contrebalancer la surcoordination favorisée par la version originale du potentiel. Les modèles minimisés avec cette version du potentielle ont d'excellentes propriétés structurales.

2.6 Calcul des contraintes

Il est très utile de pouvoir calculer les contraintes subies par nos modèles défectueux de *a*-Si. À partir du tenseur des contraintes, il est possible de calculer la pression et la contrainte de cisaillement. Plus précisément, nous avons utilisé la méthode présentée dans l'étude de Demkowicz et Argon [69] pour décomposer le tenseur des contraintes du système τ_{ab} (ou a et b sont les coordonnées x, y ou z) en une somme de tenseurs des contraintes *atomiques* :

$$\tau_{ab} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\tau_{ab})_i. \quad (2.19)$$

où N est le nombre d'atomes. Le viriel est utilisé pour calculer les composantes du tenseur des contraintes. Pour un potentiel à trois corps comme le potentiel de SW, l'élément

ab du tenseur de l'atome i prend la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 (\tau_{ab})_i V_{at} &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial V_2}{\partial \vec{r}_{ij}} \right)_a (\vec{r}_{ij})_b + \\
 \frac{1}{3} \sum_{j=1}^N \sum_{k=j+1}^N &\left(\left(\frac{\partial V_3}{\partial \vec{r}_{ij}} \right)_a (\vec{r}_{ij})_b + \left(\frac{\partial V_3}{\partial \vec{r}_{ik}} \right)_a (\vec{r}_{ik})_b + \left(\frac{\partial V_3}{\partial \vec{r}_{jk}} \right)_a (\vec{r}_{jk})_b \right)
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

où $V_{at} = V/N$ est le volume moyen occupé par chaque atome, $(\vec{r}_{ij})_a$ est la composante a ($a = x, y$ ou z) du vecteur de distance entre les atomes i et j . Finalement V_2 et V_3 sont les termes à deux corps et à trois corps du potentiel respectivement. Les indices j et k identifient les atomes voisins. Ces tenseurs atomiques permettent de calculer les contraintes locales sur chaque atome du système. La pression est alors obtenue par l'expression :

$$P = -\frac{1}{3} tr(\tau), \tag{2.21}$$

où tr dénote la trace (la somme des éléments de la diagonale).

Pour avoir les contraintes de cisaillement, il est nécessaire de calculer le déviateur du tenseur des contraintes. Ce dernier est donné par :

$$\tau_{dev} = \tau - P\mathbf{I} \tag{2.22}$$

où \mathbf{I} est le tenseur identité. Le deviateur du tenseur des contraintes est simplement le tenseur des contraintes auquel ont été retiré toutes les contributions volumétriques (dues à la pression). Ce tenseur caractérise donc uniquement les contraintes de cisaillements. On peut construire une mesure de la contrainte de cisaillement à partir des invariants de ce tenseur. La contrainte de von Mises est calculée à partir du deuxième invariant J_2 de τ_{dev} :

$$\sigma_{VM} = \sqrt{3J_2}. \tag{2.23}$$

Avec ces deux quantités (la pression et la contrainte de cisaillement), il est maintenant facile de caractériser l'environnement atomique de tous les atomes du système.

2.7 Modèles de *a*-Si

Plusieurs méthodes ont été développées au cours des 20 dernières années pour générer des modèles de silicium amorphe. Il s'agit d'abord et avant tout d'un problème d'optimisation. Comment obtenir un modèle désordonné le plus relaxé possible ?

Plusieurs études utilisent une technique de refroidissement très rapidement (en anglais *quenching*). Avec une simulation de dynamique moléculaire, un modèle de silicium cristallin est chauffé au-dessus de la température de fusion. Ce liquide est ensuite refroidi à des vitesses extrêmes afin d'empêcher les atomes d'avoir le temps de retrouver la configuration cristalline. Cette méthode est souvent utilisée pour modéliser la structure des verres, comme le SiO_2 . Dans le cas du *a*-Si, par contre, elle a tendance à produire des modèles possédant un trop grand nombre de défauts. Un refroidissement trop rapide a pour effet d'entraîner des particularités structurelles du liquide dans la phase amorphe [70].

D'autres méthodes utilisent plutôt une méthode de relaxation Monte-Carlo. Ces méthodes se basent sur l'application d'une certaine transformation locale des positions et la qualité du modèle après la transition est évaluée en regardant l'énergie potentielle ou d'autres paramètres physiques. Par exemple, il est possible d'utiliser la méthode ART [31] pour générer de très bons modèles de *a*-Si. On lance une recherche ART sur un atome au hasard et la transition est acceptée selon un critère d'acceptation Metropolis (PLUS). On répète ce processus jusqu'à minimisation satisfaisante de l'énergie potentielle. Une autre méthode relativement récente, la méthode de Monte-Carlo inversée, est similaire. Plutôt que tenter de minimiser l'énergie potentielle, elle utilise directement les résultats expérimentaux pour trouver une configuration optimale. Concrètement, l'algorithme tente de trouver un ensemble de coordonnées atomiques qui minimisent la différence entre certaines propriétés calculées directement du modèle et la valeur correspondante obtenue par l'expérience. Les transitions aléatoires sont acceptées lorsqu'elles permettent au modèle de s'approcher des courbes expérimentales. Cette méthode n'utilise pas de potentiel d'interaction mais dans le cas du *a*-Si, il est nécessaire d'imposer des contraintes supplémentaires. En effet, le modèle de Biwas et al. [71] doit également

imposer que l'angle moyen qui sous-tend deux liaisons voisines Si-Si-Si soit de $109,5^\circ$ avec une déviation standard d'environ 10%.

Le modèle de *a*-Si utilisé pour l'ensemble des simulations présentées dans cette thèse est un modèle de 1000 atomes généré par la méthode Wooten-Winer-Weaire (WWW) améliorée de Barkema et Mousseau [15]. L'algorithme WWW utilise une succession d'échanges de liaisons entre atomes voisins pour désordonner progressivement le système. Nous avons déjà mentionné ces événements à la section 1.7 du chapitre précédent. Ceux-ci permettent de relaxer le réseau amorphe sans introduire de défauts de coordination. Les améliorations de Barkema et Mousseau ont permis de d'augmenter à la fois l'efficacité de la méthode et la qualité des RAC ainsi générés. Dans leur version de l'algorithme, un nombre de N atomes sont placés de façon aléatoire dans une boîte ayant des conditions aux frontières périodiques. Pour éviter les collisions, la distance minimale entre deux atomes ne peut être inférieure à 2.3 \AA . Les atomes sont ensuite connectés de façon à avoir une coordination parfaite de quatre voisins. Cette configuration initiale aléatoire est assurée de ne pas importer par accident des configurations cristallines dans le modèle final. Ce modèle initial est minimisé avec un potentiel de Keating [72]. Ce potentiel harmonique est utile pour ce genre d'algorithme car les listes de voisins sont explicites, ce qui facilite l'échange de voisins. Le potentiel de Keating a la forme suivante :

$$E = \frac{3}{16} \frac{\alpha}{d^2} \sum_{\langle ij \rangle} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} - d^2)^2 + \frac{3}{8} \sum_{\langle jik \rangle} \left(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ik} + \frac{1}{3} d^2 \right)^2. \quad (2.24)$$

Une série d'événements WWW sont ensuite effectués au hasard pour relaxer le système. Avant d'effectuer une transition WWW, une valeur d'énergie seuil est trouvée selon l'équation suivante :

$$E_s = E_b - k_B T \ln(s) \quad (2.25)$$

où s est un nombre aléatoire entre 0 et 1, E_b est l'énergie dans la configuration initiale (avant la transition WWW) et T est une température fictive. La transition sera alors acceptée uniquement lorsque l'énergie finale E_f sera inférieure à E_s . Pendant même qu'une transition WWW est effectuée, l'énergie finale de la configuration nouvelle configuration peut être approximée à tout moment sachant que le potentiel de Keating est purement

harmonique. Elle devrait correspondre approximativement à l'expression suivante :

$$E_f \approx E - c_f |F|^2 \quad (2.26)$$

où c_f est un paramètre ajustable et F est la norme du vecteur des forces dans la configuration actuelle (en cours de transition). Dès qu'il est estimé que $E - c_f |F|^2 > E_s$, la transition est immédiatement abandonnée et un autre événement est lancé sur un autre couple d'atomes. Les transitions rejetées depuis la dernière transition acceptée sont gardées en mémoire pour éviter de les faire plus d'une fois. Le modèle est ensuite relaxé en alternant entre une centaine de transition WWW à une température de 0.25 eV et une série de transition à $T = 0$. À $k_B T = 0$, seules les transitions qui diminuent l'énergie sont acceptées. Toutes les transitions possibles sont tentées au moins une fois. Si toutes les transitions ont été effectuées sans pouvoir minimiser l'énergie, une autre série de transitions à $k_B T = 0.25$ eV est tentée, et ainsi de suite. Ce modèle WWW sans défauts fut ensuite optimisé en le minimisant avec le potentiel mSW et en augmentant légèrement le volume afin d'éliminer la pression résiduelle. Les différentes propriétés structurales du modèle sont données au chapitre 4.

2.8 ART cinétique et le *a*-Si

À titre d'exemple, nous montrons ici une simulation ART cinétique lancé sur le modèle de *a*-Si bien relaxé à 300 K. Cette simulation a permis de générer le catalogue initial utilisé dans les simulations subséquentes. Le temps simulé atteint presque la seconde. Jamais auparavant ce type de simulation était possible. Pour chaque nouvelle topologie rencontrée, 50 recherches avec ART nouveau furent lancées. La figure 2.12 montre la variation de l'énergie potentielle et de la diffusion en fonction du temps. On voit qu'il y a très peu de mouvement et que la majorité des transitions effectuées mènent à des mouvements oscillants. Le système parvient tout de même à relaxer légèrement après 2 μs de temps simulé. La même figure montre aussi le nombre de topologies sur lesquelles ont été lancé des recherches d'événements avec ART nouveau et le nombre d'événements génériques trouvés. Pour le premier pas de la simulation, des recherches ART nouveau

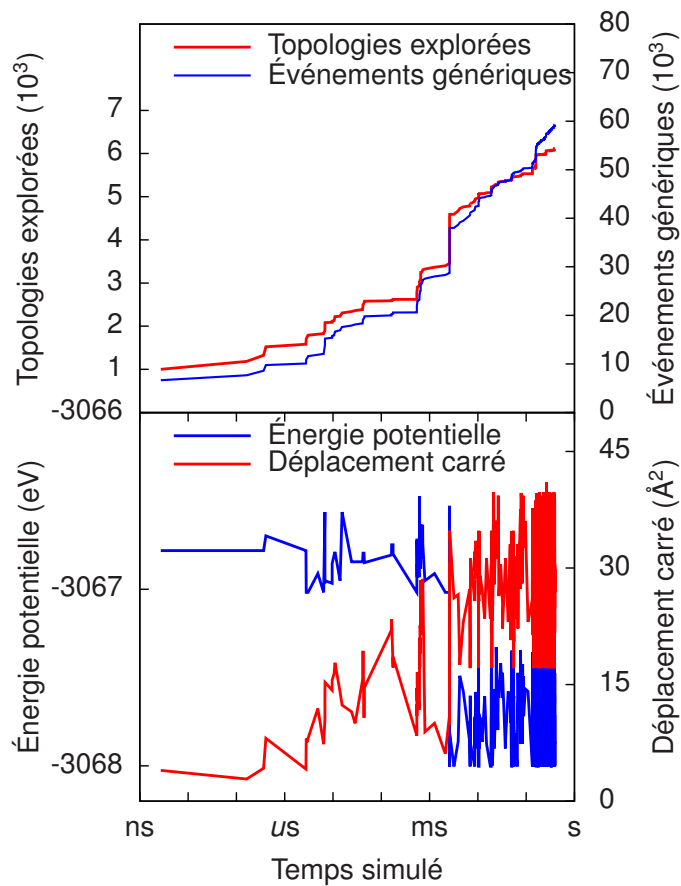


Figure 2.12 – Résultats d’une simulation ART cinétique à 300 K sur le modèle bien relaxé de a -Si. Le nombre de topologies explorées au premier pas de la simulation est égale au nombre d’atomes dans la boîte, soit de 1000. Le nombre de topologies à explorer augmente ensuite bien plus lentement.

furent lancées sur les 1000 atomes du système, générant ainsi près de 3300 événements (avec leur événement inverse). À la fin de la simulation, le catalogue contenait presque 30 000 événements génériques uniques (avec leur événement inverse).

2.9 Conclusion

La méthode de simulation Monte-Carlo cinétique est une méthode extrêmement puissante capable de simuler l’évolution structurale d’un matériau complètement désordonné comme le a -Si. Le prochain chapitre nous montrera l’efficacité de la parallélisa-

tion des recherches d'événements dans le α -Si. Nous verrons ensuite dans les prochains chapitres cette méthode appliquée au problème de la stabilité des lacunes (chapitre 4) et de la relaxation structurelle (chapitre 5).

CHAPITRE 3

OPTIMIZATION OF THE KINETIC ACTIVATION-RELAXATION TECHNIQUE, AN OFF-LATTICE AND SELF-LEARNING KINETIC MONTE-CARLO METHOD

3.1 Objectifs

Cet article, qui fut publié dans la revue *Journal of Physics : Conference Series* ([52]), a pour objectif de montrer les dernières améliorations de la méthode k-ART par l'optimisation des recherches parallèles d'événements activés. De plus, il montre l'efficacité parallèle de la méthode pour différents systèmes. Ces modifications étaient nécessaires, particulièrement pour étudier des systèmes désordonnés tels que le *a*-Si qui comportent un très grand nombre de configurations locales distinctes.

3.2 Contributions des auteurs

- (Dans l'ordre d'apparition dans l'article) Jean-François Joly (JFJ), Laurent Karim Béland (LKB), Peter Brommer (PB) et Normand Mousseau (NM) ont travaillé sur la méthode numérique de Monte-Carlo cinétique ART-cinétique (K-ART).
- JFJ, LKB, PB et NM ont participé à la rédaction de l'article.

3.3 Abstract

We present two major optimizations for the kinetic Activation-Relaxation Technique (k-ART), an off-lattice self-learning kinetic Monte Carlo (KMC) algorithm with on-the-fly event search. The method has been successfully applied to study a number of semi-conducting and metallic systems. K-ART is parallelized in a non-trivial way : A master process uses several worker processes to perform independent event searches for possible events, while all bookkeeping and the actual simulation is performed by the master process. Depending on the complexity of the system studied, the parallelization scales

well for tens to more than one hundred processes. For dealing with large systems, we present a near order 1 implementation. Techniques such as Verlet lists, cell decomposition and partial force calculations are implemented, and the CPU time per time step scales sublinearly with the number of particles, providing an efficient use of computational resources.

3.4 Introduction

Diffusion in the solid phase is dominated by rare events, with high activation energy barriers compared to system temperature. The simulation of such activated events is demanding : simulation schemes linear in time like molecular dynamics often cannot attain the time scales on which those events take place. Low observed rates, however, make it possible to view the events as independent steps in a Markov chain, allowing methods such as the kinetic Monte Carlo (KMC) algorithm [45] to be used.

In the standard implementation of KMC, a predefined catalog of possible events is required, which usually dictates confining the atomic positions to a lattice. Atomic motions and the associated energy barriers can then be determined *a priori* based on local environments. However, in many systems of interest, off-lattice positions and long-range interactions play an important role in the dynamics, and standard KMC cannot adequately describe these contributions.

We recently introduced the kinetic Activation Relaxation Technique (k-ART), an on-the-fly, self-learning, off-lattice KMC method [51, 73]. K-ART combines a topological classification of local neighborhoods and events using NAUTY [55] with the *ART nouveau* method [60, 68] to find diffusion pathways as new environments are visited. Not constrained to simple geometries, k-ART has been successfully applied to a number of complex systems such as interstitials in Fe, self-defect annihilation in Si and relaxation of amorphous Si [51].

The computational complexity of the method dictates an implementation that is both effective and efficient. In this context, effectiveness means that results can be determined quickly (many results per time), while efficiency means that no computational resources

are wasted (low computational cost per result). The nature of events and the structure of the algorithm make it possible to significantly improve the simulation through two avenues. First, the scaling of event generation with the number of particles N , which was initially order N , can be reduced to almost order one. The computational cost of k-ART becomes therefore linked only to the complexity of the structure and not its size. Second, the catalog-building part of the algorithm can be parallelized efficiently using the Message Passing Interface (MPI) [65]. These improvements are the core of this paper.

In the next sections, we describe briefly the k-ART method and its application to an ion-implanted silicon box. More details can be found in Ref. [51]. We then focus on the sublinear scaling in the number of particles and the parallelization implementation, evaluating the scaling properties both with respect to system size and number of processors used.

3.5 Algorithmic overview

K-ART, like conventional KMC methods, uses an event catalog to compute the rate of escape from a local minimum and to move the simulation forward in time. What is different is its self-learning and off-lattice capabilities. The algorithm consists of four steps (see also Fig. 3.1) :

1. At the beginning of a step, k-ART looks at each atom in the system and analyses its local topology (see Sec. 3.5.1). Using the program NAUTY [55], a numerical key is obtained to identify uniquely that topology. This method enables k-ART to quickly differentiate between local atomic configurations without being constrained to a fixed lattice.
2. For each new topology encountered, a series of event searches, using the latest version of the ART nouveau method [60, 61, 74] is launched. Generated events are analyzed and new events are added to the database. The rate associated with the event i is given by $r_i = \tau_0 \exp(-\Delta E_i/k_B T)$, where τ_0 , the attempt frequency, is fixed at the onset and, for simplification, assumed to be the same for all events

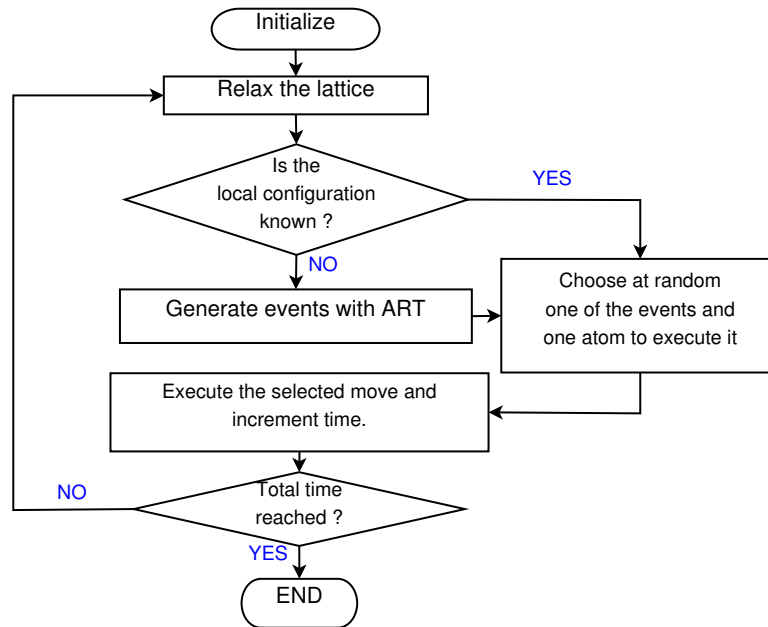


Figure 3.1 – Flowchart showing the main structure of k-ART.

(10^{13} s^{-1}). ΔE_i is the barrier height, i.e., the energy difference between saddle point and initial minimum. k_B and T are, as usual, the Boltzmann constant and the temperature respectively. These *generic events* are linked to a given topology, meaning that all atoms sharing the same local topology are considered to have access to the same set of events.

3. Once the event database is up to date, all active events are ordered by their activation barrier in 0.1 eV bins. Going through the bins from low to high barriers, generic events in the bin are refined on each individual atom sharing the initial topology of that event, until events representing more than 99.9% of the total rate of the system are refined. This means that low barrier events are fully relaxed in response to the actual geometry. This enables k-ART to include effects of long-ranged elastic forces. A refined event is called a *specific event* since it is associated with an individual atom. With these adjustments, the total rate catalogue is constructed.
4. Finally, the standard KMC algorithm [45] is applied to select an event and advance

the clock. The elapsed time to the next event is computed as $\Delta t = -\ln \mu / \sum_i r_i$ where μ is a random number in the $[0, 1[$ interval and r_i is the rate associated with event i . While the rate of each event depends on a constant attempt frequency, its value was chosen to correspond to an average phonon frequency. This gives the correct order of magnitude in the calculated rates and timesteps. The clock is pushed forward, an event is selected with the proper weight and the atoms are moved accordingly, after a geometrical reconstruction. The simulation then goes back to step one and looks if any new topologies are in the system, etc.

In KMC, the residence time and the next state picked are dominated by the lowest energy barrier separating the current state from its neighbours. These low barriers can cause flickers, i.e., rapid back-and-forth movements across one or more barriers. This is generally undesirable, as it costs CPU time without leading to structural evolution, and traps the simulation in a small part of configuration space. States linked by such low barriers are called a *basin*. We developed the basin auto-constructing Mean Rate Method (bac-MRM) [51], based on the MRM by Puchala *et al.* [64], to handle these flickers and overcome the resulting dramatic slowing down of the algorithm.

The bac-MRM builds basins on-the-fly, i.e., a basin is expanded as long as the trajectory visits new states separated by low barriers. It ensures that no basin state is visited twice. While kinetics in basin are averaged out, the absorbing states are picked with the correct probability. In this way, bac-MRM permits the simulation of systems with low-energy barriers and basins, which would otherwise be inaccessible to KMC methods.

3.5.1 Event and topology tables

For most physical systems, the number of topologies and events can become large quite rapidly as the simulation progresses. For this reason, both the topology and the event information are kept in large and mostly sparse tables. In both cases, the table element is given by a hash key constructed from the topological information given by NAUTY.

Identifying the local topologies is the most important step in k-ART. To do so, a local

cluster surrounding the atom of interest is selected (generally, all atoms situated within a sphere of given radius centered on the atom) and by using a well defined distance cutoff value to determine which atoms are linked together, a connected graph is constructed. The NAUTY software takes the connected graph as input and returns an ordered set of three integers identifying the graph. The topology hash key is then calculated from the three integers characterizing a topology given by NAUTY.

For the event table, we use the hash keys of the initial, saddle and final topologies associated with an event to construct the event hash key. This way, information from both tables can be accessed quickly. In the case of hash collisions (meaning that two different topologies/events have the same final key), we just increment the key by one until a free value is found. This does not happen so often as to have a noticeable effect on the speed of the method.

This mapping supposes that there is a one to one correspondance between geometry and topology. It is normally the case, due to the constraints imposed by embedding the local graph into the global system. As discussed in Ref. [51], by construction the algorithm automatically finds out when this is not the case, allowing us to modify the graph until the correspondance holds again.

3.5.2 Event analysis

Since k-ART is off-lattice, a robust method for identifying diffusion pathways is needed. Every new generic (specific) event is compared to the list of already known events for that initial topology (atom). If an event with the same activation energy is already in memory, the scalar product of displacement vectors from the reference state to the final states is used to distinguish between two similar diffusion events taking place in two different directions. A second scalar product of the displacement vectors between the initial and the saddle configurations is determined, so that two events having the same end configurations, but crossing over different saddle points, can be distinguished and also treated as separate events.

3.6 Example : Relaxation of an ion-bombarded semiconductor

To demonstrate the versatility of k-ART, we apply the algorithm to the relaxation of a large Si box after ion implantation. In a previous work by Pothier *et al.* [75], a Si atom was implanted at 3 keV in a box containing 100 000 *c*-Si atoms at 300 K. This system was then simulated for 900 ps with molecular dynamics. From the final configuration of this simulation, we extracted a smaller box of 26.998 atoms which contains the vast majority of induced defects and imposed periodic boundary conditions. We show the initial configuration in Fig. 3.2.

K-ART is applied at 300 K on this complex system. Figure 3.3 reports the evolution of the simulation over 282 events, which corresponds to a simulated time of 0.63 μ s, at a cost of 3500 CPU-hour. During this time, the system relaxes by 30 eV as numerous defects crystallize.

Most of the CPU time used for this run is spent on building the catalog for this new system. Even though the initial number of topologies is relatively small (839 topologies), as the system first evolves, most events generate new topologies that must also be sampled and catalogued. After 282 steps, almost 60 000 topologies (including the saddle and final minima topologies associated with potential events that are never visited but are added to the catalog) have been explored. With time, however, the catalog becomes more exhaustive and the algorithm moves faster through the phase space. Since catalogs can be merged, the information gained in preliminary simulations or runs on related systems, such as amorphous silicon, for example, can be re-used, resulting in a significant speed-up for new simulations and an optimal use of computational resources.

While standard KMC simulations easily run for millions of steps, regularly reaching time scale of minutes or more, fundamental restrictions have limited them to simple lattice-based problems such as metal on metal growth. The possibility, with k-ART, to now apply these accelerated approaches to complex materials such as ion-bombarded Si, over simulated timescale many orders of magnitude longer than can be reached by MD, opens the door to the study of numerous systems that were long considered out of reach as is demonstrated by this example.

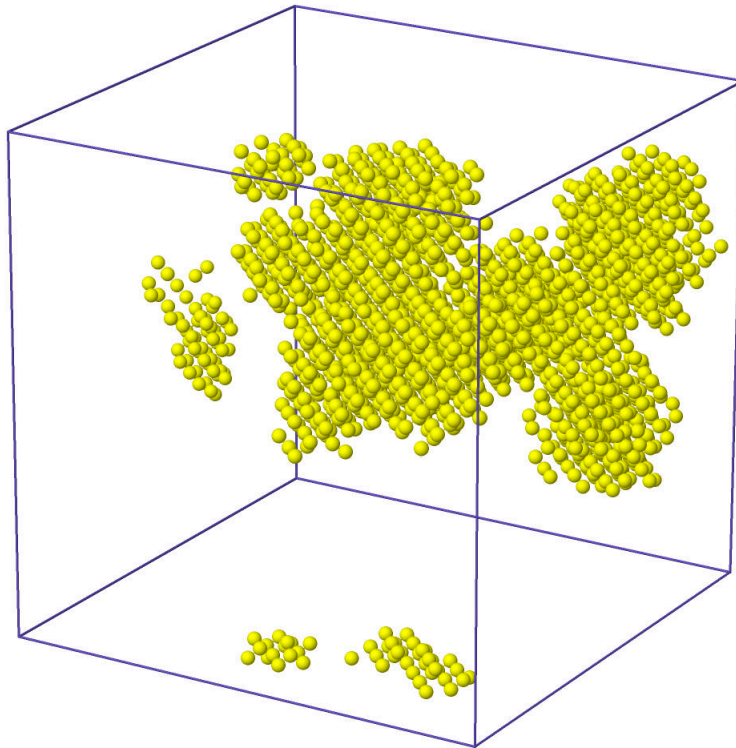


Figure 3.2 – The initial state of our ion bombardment damage cascade simulation. We show atoms with a topology different than the perfectly crystalline topology in silicon.

3.6.1 Dealing with large system sizes

As shown in the previous example, systems with many tens to many hundreds of atoms to adequately capture the physics of interest. We can take advantage of the local nature of the activated dynamics to handle very efficiently these large configurations. Indeed, away from any phase transition, diffusive motion typically involves regions composed of a few tens to a few hundreds of atoms, and the forces induced by this displacement typically propagate up to a few nanometers. Because k-ART focuses on these events while ignoring the thermal vibration, we can restrict most force calculations to atoms directly involved in each event, bringing the algorithm from order N a sub-linear order..

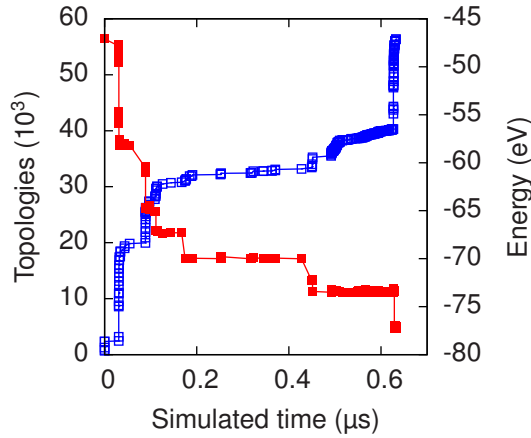


Figure 3.3 – The number of topologies which were encountered during our simulation (blue) and the energy of the system in eV (red) as a function of the simulated time

To scale-down the computational cost associated to such large structures, we combine standard cell lists [76] and the Verlet algorithm [77] for the construction of neighbor lists with local force calculations. Starting from a table containing energy and forces for all atoms, every force call first identifies atoms upon which forces exceed a given threshold. Forces and energy are then updated only on those *active* atoms and their first neighbours, as deformations propagate locally. With this adaptive local-force calculation, the cost of generating an event becomes almost system-size independent.

We see in Fig. 3.4 that the system behaves phenomenologically with an order $N^{0.4}$ scaling. While this is not quite order 1, it means that an event in a 25 000 atom box costs only 3.5 times more CPU time than one in a 1000 atom cell.

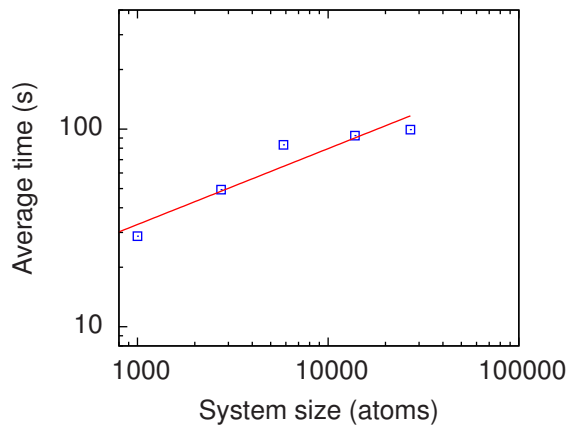


Figure 3.4 – The mean time to attempt a generic event search for systems of various sizes. The initial configuration for each simulation was a *c*-Si box containing 1000 to 27000 atoms with four vacancies in each. The simulations were performed at 500 K and run on a 2.66 GHz single core on a quad-core Xeon processor. The blue squares correspond to the data, while the green line is a least-square fit of $f(N) = 2.3N^{0.4}$

We also ensure that computational efforts spent in a region of the system which stays unchanged from one KMC step to another are not lost. A modest amount of bookkeeping allows the program to *recycle* specific events when the local environment associated with these is kept untouched. To take into account elastic deformation, all specific saddle points are reconverged, but this step is considerably cheaper than refining from a generic conformation since the starting configuration is much closer to the real transition state.

3.6.2 MPI implementation

In the serial version of our algorithm, the program spends most of its time generating and refining events that are independent from each other. Our current implementation of the parallel version of k-ART focuses on optimizing this process by using a master node to perform the topological analysis and apply the KMC algorithm (steps 1 and 4) while the search for generic events and the refining of specific events (steps 2 and 3) are dispatched to workers.

For the event generation phase, the master process loops through the list of topologies to be searched and sends a search task to each available worker. The workers then apply the ART nouveau algorithm for a given atom. If the search for a saddle point and associated final state is successful, the worker checks whether the event is acceptable. Finally, the result (success or failure) is sent back to the master process. The main thread receives the information and checks whether the event is new or not. New events are then added to the event database. Every time a worker sends its results to the master, another task is sent back. This is done until the search list has been exhausted.

For the event refinement phase, the master process goes through the rate histogram as in the serial version. If events in the current energy bin need to be refined, a refinement task for each atom with the event's topology is sent to the workers. The workers refine the saddle point and send their result back (success or failure) to the master. The more events share the same energy bin (are closer in energy), the more workers processes can be used to refine them concurrently.

In our implementation, the master thread alone is responsible for all bookkeeping (tables of topologies, events, basins); the workers only need to know the starting confi-

guration of the search and the interaction potential, limiting communication and the memory footprint : the hash tables for a 1000-atom system require roughly one gigabyte of memory. Additionally, there is no need to keep databases in sync between master and workers. The downside is that only the master can ultimately decide if an event is accepted or rejected. This bottleneck limits the number of workers a master can control. In the following, we will explore where this limitation sets in. All calculations in this section were performed on a cluster with dual Intel Xeon E5462 quad-core processors at 3 GHz.

3.6.2.0.1 Example : bcc iron, 1019 atoms, starting from scratch In Figs. 3.5 and 3.6, the efficiency of the parallelization is displayed for the simulation of a 5-vacancy cluster in bcc iron (1019 atoms) with EAM potentials [78], starting from scratch (i.e., without event or topology catalog). In Fig. 3.5, the parallel efficiency $E_p = T_1/(pT_p)$ for generic event searches and specific event refinements is plotted for two different computing environments. Here, T_i is the time for one search with i processors, and p is the total number of processors. For few CPUs, the master-worker parallelization in k-ART limits the the speedup, as the master is sitting idle while waiting for results from the workers. For generic event searches, the efficiency stays competitive for a larger p , which shows that the serial part of the generic event search (evaluating newly found saddle points, update of event and topology databases) is not limiting for this system. Additionally, an average of 600 ± 40 generic event searches were performed per KMC step, so all CPUs were kept busy. For specific event refinements, the speedup T_p/T_1 saturates at around 4 for 4–8 CPUs. This is due to the fact that only 17 events needed to be refined on average at each KMC step. As the parallelization is over histogram slices, typically less than eight events can be refined in parallel, and so there is not enough work for all CPUs.

The limited efficiency of specific event refinement does not affect significantly the overall parallelization speedup. In Fig. 3.6, the computational cost (i.e., the total CPU time required) to perform a 40 KMC step simulation under the aforementioned conditions is displayed, normalized to the time for a serial simulation. As it is impossible to repeat identical multiprocessor simulations (the activation process is highly chaotic so

even using the same seeds, the fact that we do not control on which node runs which event is sufficient to create diverging simulations), the number of generic and specific event searches fluctuates wildly : the system may remain in known areas of configuration space or it might by chance move into unexplored territory, requiring many generic event searches. To compare different runs, a typical simulation time was calculated from the average time per search and the average number of searches per run, to which the time not spent on searches was added. These numbers fluctuate much less, although there is still some randomness involved. From Fig. 3.6, it can be seen that, for this simulation, 8–16 CPUs will result in less than 20 % overhead compared to the serial simulation. With fewer CPUs the master process is idle for too long, while using more CPUs results in a bottleneck in the analysis on the main process. Specific events become important only for large CPU numbers (at 64 CPUs they account for about 10 % of the time spent). The program only spends a negligible amount in serial code of time outside of the event search.

3.6.2.0.2 Example : amorphous silicon, 1000 atoms, from scratch and with catalogue Amorphous silicon (*a*-Si) is a disordered solid that provides an interesting test model for testing parallelization. With no two atoms of our 1000-atom model sharing the same topology, *a*-Si represents the most challenging configuration possible for k-ART, since generic event searches need to be launched for every atom before even taking the first KMC step and convergence of the catalog is likely to require many thousands of steps.

For our test, we choose 20 searches per topology, resulting in 20 000 generic event searches for building the initial catalog. To emphasize the event search phase, we only show the results for a single KMC step. As expected, the computation cost (Fig. 3.8) is completely dominated by the generic event searches and the cost of both the specific event searches and serial code is completely negligible (the small number of low energy events explain the decreasing efficiency of the specific event portion of the code after 4 CPUs). The total computational cost remains relatively constant even for a large number of CPUs. This can be seen in Fig. 3.7, where we see that parallelization efficiency of

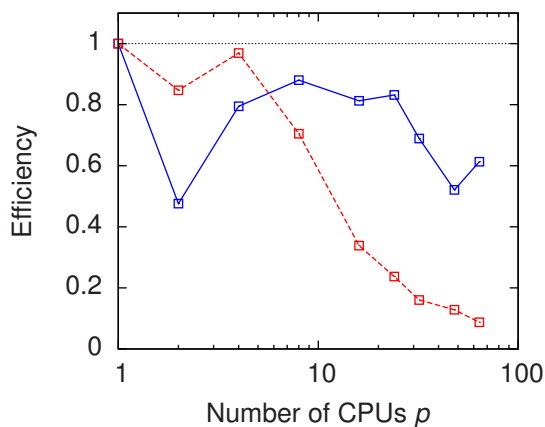


Figure 3.5 – Parallel efficiency of event search. (Blue) generic event search. (Red) specific event search. (Black) ideal efficiency

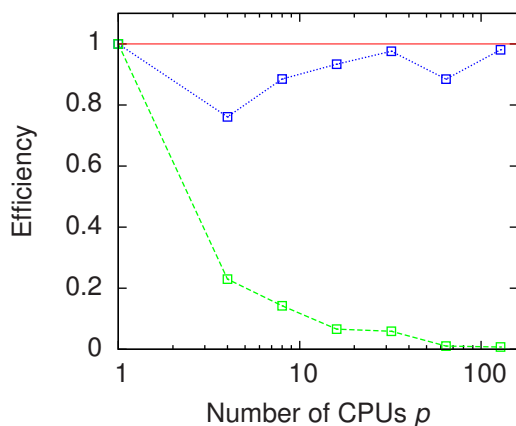


Figure 3.7 – Parallel efficiency of event search for the first KMC step. (Blue) generic event search. (Green) specific event search. (Red) ideal efficiency

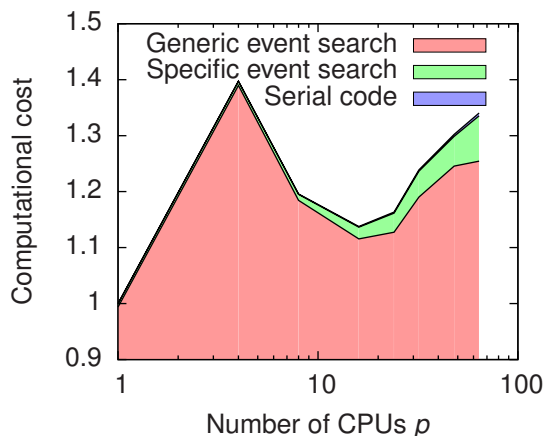


Figure 3.6 – Computational cost (Number of CPUs · time) to simulate 40 KMC events, relative to single CPU performance. Lower field : generic event search. Central field : specific event search. Top field : serial code. The relative computational cost displayed here is the inverse of the parallel efficiency.

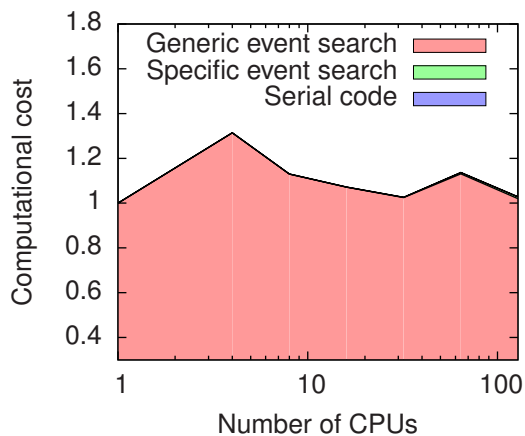


Figure 3.8 – Computational cost to simulate the first KMC step in a -Si without catalog, relative to serial performance.

generic event searches is almost perfect for up to 128 CPUs. Since the efficiency is highly dependent on the ratio of the number of searches to the number of CPUs available, the result is due to the very large number of searches. This confirms that a more complex system, with more topologies to explore, will parallelize better than a simple one.

We note, moreover, that even with 128 CPUs, the event analysis bottleneck on the master thread for this 1000-atom system is not reached; the master thread was able to cope with the increased number of searches performed per second without problem and the speed-up for this example is 125 for 128 CPUs. More CPUs could probably be added without having a large detrimental effect on the efficiency for generating the initial catalog.

3.7 Conclusion

We have shown that k-ART is an efficient tool to perform KMC simulations for complex system where atoms are not constrained to lattice position or where long-range elastic effects are important. By using local force calculations, our implementation scales in a near order 1 with the system size. This is necessary if the method is to be applied to larger systems with tens or hundreds of thousands of atoms. We also show that the task of performing hundreds of independent searches for events can be efficiently distributed over several CPUs.

The efficiency of the parallelization depends on the simulation phase. As the search for generic events scales better in parallelization than refining specific events, the parallel efficiency is better while there are many topologies to be explored. This will be the case either when a new simulation is started without a pre-existing catalog, or if the system evolves over time. In contrast, simulations for which an adequate catalog is available will not be able to profit similarly from parallelization. This means that parallelization is most efficient for the hardest systems, making k-ART particularly useful for characterizing the kinetic of complex problems that cannot be addressed by standard tools.

CHAPITRE 4

DO VACANCIES CONTRIBUTE TO RELAXATION IN AMORPHOUS MATERIALS ? A KINETIC ACTIVATION-RELAXATION TECHNIQUE STUDY

4.1 Objectifs

Cette étude numérique, publiée dans la revue *Physical Review B* ([79]), a pour objectif d'étudier la stabilité des défauts de type lacunaire dans le silicium amorphe ainsi que les processus entourant leur diffusion et leur annihilation. En utilisant la puissance de la méthode ART-cinétique (*k-ART* en anglais), nous avons pu étudier en détail l'ensemble des événements activés régissant la cinétique d'un tel système et ce sur un très grand nombre de configurations.

4.2 Contributions des auteurs

- (Dans l'ordre d'apparition dans l'article) Jean-François Joly (JFJ), Laurent Karim Béland (LKB), Peter Brommer (PB) et Normand Mousseau (NM) ont travaillé sur la méthode numérique de Monte-Carlo cinétique ART-cinétique (K-ART).
- JFJ a réalisé l'ensemble de simulations, l'extraction et l'analyse des données.
- JFJ a réalisé la conception et l'élaboration des outils d'analyse.
- JFJ a rédigé la première version de l'article.
- LKB, PB et NM ont participé à la rédaction de l'article.

4.3 Abstract

The nature of structural relaxation in disordered systems such as amorphous silicon (*a-Si*) remains a fundamental issue in our attempts at understanding these mate-

rials. While a number of experiments suggest that mechanisms similar to those observed in crystals, such as vacancies, could dominate the relaxation, theoretical arguments point rather to the possibility of more diverse pathways. Using the kinetic Activation-Relaxation Technique, an off-lattice kinetic Monte-Carlo method with on-the-fly catalog construction, we resolve this question by following 1000 independent vacancies in a well-relaxed *a*-Si model at 300 K over a timescale of up to one second. Less than one percent of these survive over this period of time and none diffuse more than once, showing that relaxation and diffusion mechanisms in disordered solids are fundamentally different from those in the crystal.

4.4 Introduction

The nature of the microscopic mechanism leading to the structural evolution of disordered solids such as amorphous silicon (*a*-Si) remain controversial for lack of direct evidence. What type of mechanisms, for example, is responsible for the heat released during relaxation [10, 23, 24, 80]? Is it a global reorganization of the amorphous network or specific atomistic moves such as the annihilation of localized point defects as suggested by a number of experiments [10, 17, 26, 27, 81–83]?

Amorphous silicon is believed to be a close physical realisation of the continuous random network model (CRN) proposed, more than by Zachariassen [13]. In the CRN, all atoms are fully coordinated, with a local environment close to that of its crystalline counterpart. It is therefore tempting to argue that, as in crystals, vacancy-like point defects can exist, particularly in well-relaxed samples, and play a leading role in their structural evolution. These defects could explain, for instance, the average coordination of about 3.88, significantly below the 4 expected from the CRN, determined by Laaziri *et al.* from high precision diffraction experiments on pure *a*-Si samples [17]. It also supports calorimetry experiments that show strong similarities between energy relaxation in *a*-Si and interstitial-vacancy recombination in crystalline silicon (*c*-Si) [10] as well as diffusion and solubility measurements of impurities in *a*-Si [26, 28, 81], which are shown to be heavily influenced by the state of relaxation. The presence of point defects

is also compatible with the lower enthalpy observed for the ion-beam enhanced diffusion. This behavior inhibits trapping of the impurities and can be interpreted as the effect of highly mobile ion-beam-generated defects recombining with the less mobile trapping defects [27, 83].

While the experimental evidence for the importance of point defects in structural relaxation of amorphous materials is considerable, there are good thermodynamical objections to their crucial role. Contrary to the crystalline state, the disordered nature of the CRN allows more localized defects such as isolated floating and dangling bonds [30]. In this language, a vacancy can be considered as a correlated cluster of under-coordinated atoms, and therefore a state of low entropy. The question is therefore whether or not a potential elastic energy gain obtained by forming a point-defect would be sufficient to overcome the entropy loss.

Because of its fundamental interest, this issue has attracted significant interest over the years. A number of computational studies focused on the short-time stability of vacancies created in 216-atom *a*-Si cells using empirical, tight-binding or *ab initio* molecular dynamics [33–37]. These groups generally relaxed the vacancy over 1 to 10 ps at temperatures of up to 450 K, before studying their structural and electronic properties at $T = 0$. Most found that the vacancy volume could expand or contract during the energy minimization, depending on the local environment. Miranda *et al.* [36], however, found that vacancies only showed contraction or complete annihilation, in contradiction with the previous other studies, probably because of the relatively poor statistics of these studies. Urli *et al.* [37] showed, using tight-binding MD, that there was a strong correlation between the Voronoi volume of the atoms neighboring the vacancy site and their charge. Due to the short simulation time available for these studies, no defect diffusion was observed, however, and it was not possible to confirm the role of vacancies in the structural relaxation of *a*-Si, leaving this crucial question open.

To fully establish the role of vacancies in relaxing the amorphous network, it is necessary to perform more extensive simulations. In this article, we use the recently developed kinetic activation-relaxation Technique (k-ART), an off-lattice kinetic Monte Carlo method with on-the-fly catalog building to assess vacancy kinetics of a thousand different

vacancies run over a timescale of up to one second or more at 300 K. We show, in particular, that vacancies do not diffuse as a whole and that relaxation mechanisms are much richer in amorphous materials than in crystalline solids.

4.5 Methods

4.5.1 Kinetic ART

Kinetic ART is a parallelized off-lattice kinetic Monte-Carlo method (KMC) with on-the-fly catalog building [50–53]. It integrates the activation-relaxation technique (ART nouveau), an efficient saddle-point searching method [60, 61] that was used, for example, to characterize the energy landscape of amorphous silicon [32, 62] with the topological graph analysis tool NAUTY [55]. Unlike other KMC methods, k-ART uses a topological classification for its events and is therefore not limited to crystalline environments; it can treat with equal ease disordered systems such as *a*-Si, fully taking into account the specific environment around each atom. Local atomic environments are identified by considering a cluster around each atom. The connectivity network (graph) of the cluster is then created using a cut-off distance of 3.0 Å. It is this graph that is sent to NAUTY, which returns a unique topological key. This method of identifying local environments is robust against small changes in distance between neighbors. To generate the catalog, it is assumed that every atom which shares the same topology also shares the same list of activated events.

As explained in more details in Ref. [51], this assumption, for this topological classification, is equivalent to requesting a one-to-one correspondence between the topology and the local geometry. Such correspondence is easily tested since all low-energy saddle points are reconstructed before computing the rate and executing a KMC step. If the saddle point does not exist, we establish that this correspondence does not hold and that more than one geometries correspond to the same topology. To lift this degeneracy, cut-offs are modified and a new graph is generated in such a way to recover the one-to-one correspondence.

A normal k-ART simulation starts by building a complete catalog of events for each

local topology found in the initial configuration. To ensure that the system is well sampled, 50 ART-nouveau searches are launched for each new topology. The atom clusters for the initial, the saddle-point and the final event configurations are also kept in memory. This way, an entire off-lattice KMC event catalog is built on-the-fly. For the initial search on the full system, an average of 3.3 events were found per atom, in agreement with a previous extensive search of the energy landscape of well-relaxed *a*-Si [62]. For a disordered solid such as *a*-Si, most if not all local topologies can be considered unique, requiring a large number of initial ART-nouveau searches. However, most activated events involve only a few tens of atoms moving significantly. This means that once the initial configuration has been thoroughly explored, the subsequent number of event searches needed is much lower. K-ART can therefore be applied efficiently to disordered materials such as amorphous silicon.

Here, the initial k-ART catalog is built using the initial 1000-atom model. The catalog is then simply updated for each of the 1000 defective models derived from this initial configuration. After the catalog is updated, all relevant low-energy transition states, corresponding to at least 99.99 % of the rate computed are fully relaxed to include possible changes in the environment. This is done by mapping the saddle point configuration of each of these low-barrier events to each atom sharing that same topology and refining the activation barrier. This ensures that long range elastic effects are taken into account. Following the standard KMC algorithm [45], an event is then selected at random from a Poisson distribution and a move is effected. After this step, a search is made through all the atoms to identify new topologies and the catalog is updated.

Amorphous systems display a continuous distribution of activated barriers that can start as low as a few meV. Most of these low-energy barriers connect so-called flickers associated with oscillatory states that we handle using a basin acceleration method that directly solves the intra-basin kinetics without having to generate all trajectories [51]. A basin of such states is constructed on-the-fly using a predetermined barrier cutoff value. Intra-basin states are only visited once and the exit time associated with the extra-basin transitions is adjusted following the basin autoconstructing mean rate method [51], which extends the mean rate method of Puchala *et al.* [64]. This ensures that the choice of the

basin energy threshold has no impact on the overall kinetics of the system, an important feature for a system with no clear energy cut-off between diffusive and non-diffusive events. In our case, all simulations are started with a basin threshold of 0.3 eV that is manually increased whenever the system is found to be trapped for more than 20 steps.

4.5.2 Vacancy models

The initial *a*-Si model used for this work is a high-quality, low-strain 1000-atoms model built using the improved Wooten, Winer, and Weaire (WWW) bond switching method (WWW) [15, 84]. As was shown by Kim *et al.* [35], long-range elastic effects can be important when studying vacancies. A 216-atom box can create important distortions, making larger cells essential. We use the modified Stillinger-Weber potential from Vink *et al.* [66], fitted to capture the right structural and vibrational properties of the amorphous phase. Periodic boundary conditions were imposed in all directions and the volume was first optimized to minimize the pressure. Table 5.I shows the structural properties for the initial and relaxed configurations compared with experiments.

One thousand single-vacancy configurations are then created by removing, in turn, every atom from the cell. Each of these 999-atom models is first relaxed into a local energy minimum. All systems for which the vacancy survives are then submitted to a full-fledged k-ART simulation that is pursued until the vacancy disappears or the simulation time reaches a value greater than 0.1 second.

The definition of a vacancy in a disordered system is not unique. Here, we focus on the topology of the underlying bond network for identification : A vacancy-like defect is defined as a cluster of four three-fold coordinated atoms using a cut-off distance of 2.9 Å, situated in the gap between the first and second-neighbour peak of the radial distribution function (see, for example, Ref. [15]). While the specific choice of cut-off affects the quantitative results, we have checked that the qualitative conclusion remains unchanged for any distance within this gap. The free volume associated with the vacancies is calculated, following Kim *et al.* [35], as $V_{vac} = \frac{4\pi r_{avg}^3}{3}$ where r_{avg} is the average distance between the vacancy center and each of its four neighbors. The total stress tensor is computed, following Demkowicz and Argon [69], from the local atomic stress

Tableau 4.I – Structural properties of our *a*-Si model vs those of the original WWW model and experimental values. ρ is the density in atoms per \AA^3 ; E the total potential energy (eV); $\langle r \rangle$ the average bond length (\AA); $\langle \theta \rangle$ the average bond angle (degrees); and $\Delta\theta$ the bond deviation (degrees). The pressure P in GPa and \bar{Z} is the average coordination with a cut-off radio of 2.9 \AA .

| Properties | Experiment | Original Model | Relaxed model |
|--------------------------|------------------------|----------------|----------------------|
| ρ | 0.049 [7] | 0.0521 | 0.0470 |
| E | - | -3012.89 | -3066.78 |
| $\langle r \rangle$ | 2.35 ± 0.001 [17] | 2.31 | 2.39 |
| $\langle \theta \rangle$ | 107.83 ± 0.97 [17] | 109.17 | 109.24 |
| $\Delta\theta$ | 9.63 ± 0.08 [17] | 9.90 | 9.68 |
| P | - | 9.23 | $4.49 \cdot 10^{-6}$ |
| \bar{Z} | 3.88 ± 0.01 [17] | 4.0 | 4.0 |

tensor, $(\tau_{ab})_i$ ($a, b = x, y, z$).

$$\tau_{ab} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\tau_{ab})_i, \quad (4.1)$$

from which we obtain the pressure $P = -\frac{1}{3}tr(\tau)$. The von Mises stress, σ_{VM} , is also calculated for each atom : $\sigma_{VM} = \sqrt{3J_2}$, where J_2 is the second invariant of the stress deviator tensor. This quantity provides a picture of the shear stress felt by individual atoms.

A vacancy is considered to have vanished when an activated event results in the partial or total disappearance of the associated coordination defects, without another vacancy being created close by. In some cases, this condition is not sufficient as the local environment oscillates between two states with and without coordination defects. Therefore, to consider the vacancy to have disappeared, we require to observe both a change in coordination and a corresponding energy drop due to the structural relaxation around the defect site. With these criteria, a vacancy in an oscillatory state is therefore considered present in the system.

4.6 Results

4.6.1 Initial relaxation

The change in volume of the vacancy during the initial steepest descent relaxation is strongly correlated with the local pressure felt by the missing atom before it is removed. Figure 4.1 shows that, as expected, vacancies under compressive stress tend to contract even more while sites under tension also expand by a large amount. In contrast, sites where the atoms are under very little pressure tend to keep their original volume. The original variation of vacancy volumes upon creation is explained simply because sites under compressive (tensile) stress tend to have smaller (longer) bonds, resulting in a smaller (greater) vacancy volume.

The vacancy formation energy, defined as

$$E_f = E_2 - \frac{(N-1)}{N}E_1 \quad (4.2)$$

where E_1 is the total energy of the full N -atom system and E_2 is the total energy with a single atom removed, represents the work needed to create the vacancy. Figure 4.2 shows E_f as a function of both the local pressure and atomic von Mises stress. We see that atoms under compression are characterized by a lower formation energy than those under tensile stress and that a high shear stress also reduces the formation energy. E_f is an excellent criterion for predicting the defect stability. All vacancies associated with a formation energy of 1.5 eV or less disappear upon relaxation, leaving at most one or two coordination defects ; 93% of the vacancies that disappeared upon minimization had a formation energy under 2.5 eV compared to only 25% of those that survived. Of the original 1000 999-atom models, 547 annihilated their vacancy in this first step, leaving 453 vacancy configurations for k-ART simulations. The final distribution of vacancy volumes (excluding vacancies that were destroyed upon minimization) is shown in the inset of Fig. 4.1, showing an average volume of $64.9 \pm 9.1 \text{ \AA}^3$.

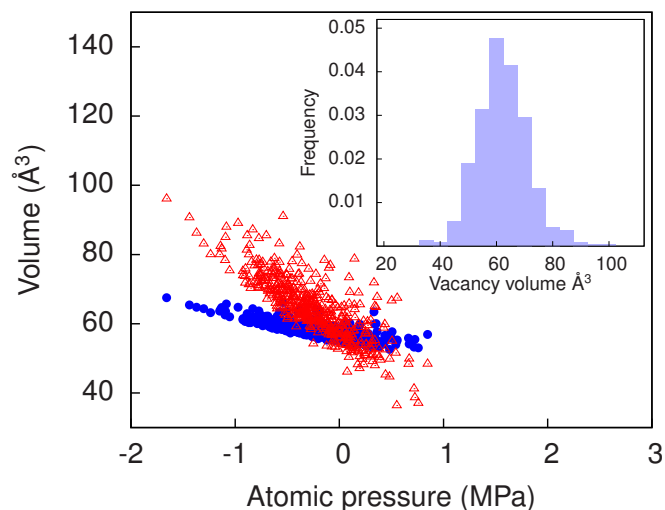


Figure 4.1 – (Color online) Change in vacancy volumes upon minimization. Volumes of vacancies created from the initial model are in blue and volumes after minimization are in red. Positive pressure is compressive while negative pressure is tensile. Inset : histogram showing the distribution of relaxed volumes for the 453 vacancies surviving relaxation.

4.6.2 k-ART simulations

Kinetic ART simulations were launched on the remaining 453 configurations. As could be expected from disordered systems, their kinetics is dominated by oscillatory events, i.e. flickers, with rare activated mechanisms that lead to effective structural evolution. The vast majority of vacancies annihilate rapidly—in less than one nanosecond. Figure 4.3 shows the lifetime distribution of the annihilated vacancies : 175 out of 453 (39 %) are unstable and are destroyed after a single k-ART step. The number of surviving vacancies after 1 μ s, 1 ms and 0.1 s are 43, 13 and 6 respectively. After all simulations were stopped, the remaining six vacancies had been present for 0.12 s (vac 83), 0.14 s (vac 212), 0.17 s (vac 122) , 0.19 s (vac 219), 0.36 s (vac 103), and 1.98 s (vac 156). Of these, four were perfectly stable, showing no oscillations or diffusion (vac 83, 156, 212, 122), one (vac 103) was intermittent, and the last one (vac 219) oscillated between two positions. Not surprisingly, all these six surviving vacancies show a large volume, ranging from 73 \AA^3 (vac 103) to 96.4 \AA^3 (vac 156), and are associated, except for vac

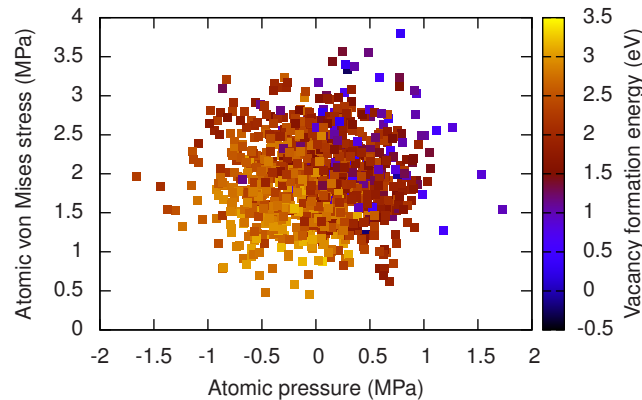


Figure 4.2 – (Color online) Formation energy (eV) as a function of original atomic pressure and atomic von Mises stress of the atom that was removed.

103, with a significant local negative pressure that make a local reconstruction much more costly energetically. We see in the inset of Fig. 4.3 that the lifetime is limited by the activation barrier of the annihilation event with a slope corresponding to a Boltzmann temperature of 300 K. Long lifetimes associated with low energy barrier indicate that the vacancy annihilation for these systems required a local rearrangement around the vacancy that took place over a number of events.

Diffusion of full vacancies is rare. Only 86 of the original 453 showed diffusion (19 %). Of these, 30 flicker between two vacancy states until a nearby rearrangement generally leads to the disappearance of the vacancy (of these one flickering state survives for more than 0.1 s). The remaining 56 (65 %) diffuse only once and then rapidly vanish through local reorganisation in their new state. Not counting the oscillations, therefore, no vacancy manages to diffuse, as a four dangling-bond cluster, for more than a single step. Two types of diffusive motions are observed for the vacancies that survive their single jump. The first one, which occurred for 74 of the diffusing vacancies, can be characterized as a first-neighbor diffusion where the vacancy at the initial and final positions share at least one threefold coordinated atom. The average distance between the two vacancy centers in this case is 1.75 Å. Figure 4.4(a) shows the neighbor exchange necessary for this diffusive motion. The other type of motion, observed in 18 cases, is associated with a second-neighbor atom. Here, the four three-fold atoms rearrange into

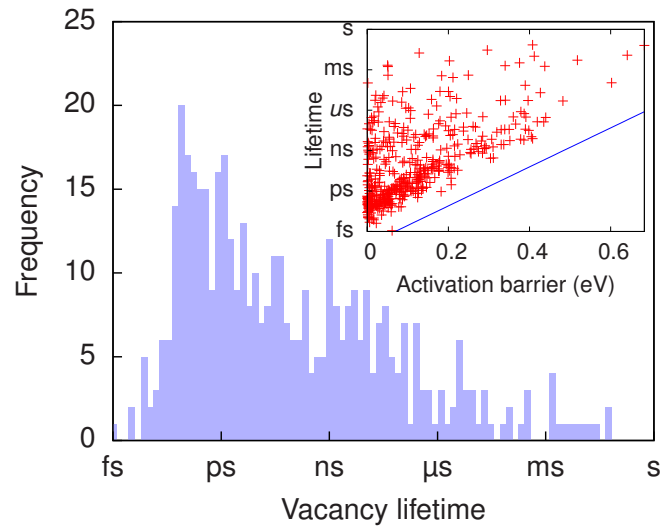


Figure 4.3 – (Color online) Histogram showing the lifetime of the vacancies that were annihilated. Inset : distribution of lifetimes of stationary vacancies as a function of the activated barrier of the annihilation event (first event where vacancy ceases to be present). The blue line represents the Boltzmann factor at a temperature of 300 K.

a fully coordinated configuration pulling on their neighbors, which opens a hole created at a typical distance of 4.4 \AA . This second-neighbor diffusion typically occurs in a few steps : the initial vacancy first is partially reconstructed, with the remaining defects diffusing and flickering until a fully formed vacancy appears at the new position. In all cases, the new vacancies are destroyed immediately after being formed, with a significant energy release.

Most annihilation events are very similar : one of the four threefold atoms surrounding the vacancy moves in, bonding with the other three threefold atoms while keeping a bond with only one of its current neighbors. This neighbor in turn usually moves with the defective atom, bonding with the two threefold neighbors left behind [see Fig. 4.4 (b)]. In some cases, a third atom is also dragged along with the first two in a chain-like motion, again exchanging neighbors as in this example. This chain is usually characterized with either the final atom breaking a single bond and leaving an isolated threefold coordinated defect or with the final atom making a long bond, near cutoff, with a nearby neighbor. Full annihilation events featuring no new coordination defect creation accounted only

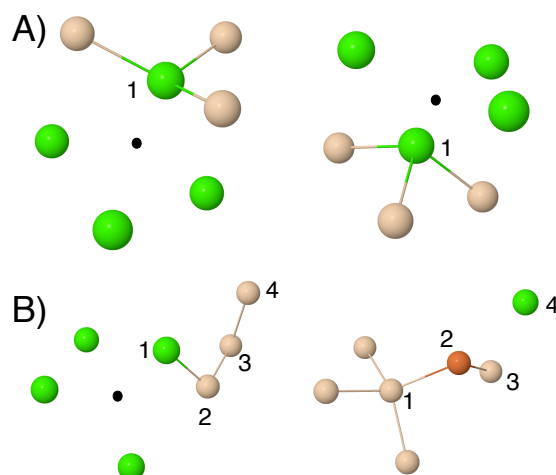


Figure 4.4 – (Color Online) (A) Initial and final configurations of a typical vacancy diffusion event. (B) Initial and final configurations of a typical vacancy annihilation event. Green (peach, orange) atoms are threefold (fourfold and fivefold) coordinated. Small black dots indicate the center of the vacancy. See text for details.

for 48 cases. In general, a dangling or a floating bond remains, either at the vacancy site or nearby. More precisely, 257 of the 447 (57 %) annihilation events removed all four of the vacancy's dangling bonds at once. Of these, 180 events saw the creation of at least one new threefold coordinated atom. Floating bond creation is more uncommon (110 times) and usually associated with the simultaneous creation of a dangling bond (81 times). Partial annihilation events where only 3, 2 or only 1 of the dangling bonds forming the vacancies were removed, were seen 110 (25 %), 76 (17 %) and 4 (< 1 %) times respectively. It is worth noting that these remaining defects are often short lived. For some vacancies, a previous event is needed to bring the defective atoms closer together before the actual annihilation can occur. For instance, two of the defective atoms can form a strained bond, bringing one of them close enough to the other two defects so as to reduce the activation barrier needed for the final annihilation event (vac 572).

4.7 Discussion

Our results all point to the observation that in *a*-Si, isolated coordination defects are more stable and can diffuse more readily than full vacancies. Indeed, we see that the *a*-Si network is surprisingly flexible and that it does not tend towards point defect clustering. Moreover, unlike with the vacancy-interstitial pair in *c*-Si, vacancy annihilation in *a*-Si does not require the presence of an opposite high-density defect to take place. Recently [29], Roorda *et al.* described structural relaxation in *a*-Si as a process of vacancy-like defect annihilation. The structure of the material is described as a continuous random network under compressive stress in which vacancy-like defects are present. Annihilation of the vacancy void would then let the surrounding network expand, relaxing the tetrahedral local structure around each atom. The expansion would be offset by the densification created by the annihilation of the vacancies, keeping the average density constant. While our results do confirm that vacancy annihilation has a positive effect on the global network strain, especially when the local region surrounding the vacancy is under compressive stress, the vast majority of our vacancies annihilate too rapidly to take part in a long time structural relaxation. Moreover, our simulations took place in a well-relaxed *a*-Si model, far from the much more unstable atomic environment these defects would find themselves in following an external perturbation such as a full ion collision cascade. The greater the local compressive stress, the easier it is for the disordered network to fill the void and relax. It is unlikely then that vacancies are the main point defect responsible for long time structural relaxation. While they could still play some part, it is unlikely that they are the main actors. In the same way, the structural traps for fast-diffusers such as Pd could also be isolated dangling bonds or the network could also respond to the impurity's presence (i.e. strained or weakly bonded regions could more easily reorganize as stronger trap sites). The density could still be kept constant when considering homogeneously distributed pockets of high-density and low-density regions. These do not have to be made of coordination defects (although defects can be present). As we have seen, our original model, even when the average pressure was removed, showed a wide distribution of local pressures. It could be that relaxation re-

duces the width of this distribution without affecting the average value. Finally, although the exact empirical potential used will undoubtedly affect the precise quantitative value of the activation barriers and the lifetime of each vacancy, we believe that the network flexibility observed and the fact that the vacancies cannot diffuse without annihilating is representative of the underlying physics of the system.

4.8 Conclusion

In conclusion, the role of vacancy-like defects in the long-time relaxation of α -Si, a model-system for disordered covalent materials, was studied using the kinetic ART method. This method allows off-lattice atomistic simulations over timescale of a second or more. From our results, it seems unlikely that vacancy-like defects play a major role in structural relaxation. Even when starting from a well-relaxed structure, only 0.6 % of the 1000 vacancies created survived for more than 0.1 s at 300 K ; none was able to diffuse, as a correlated dangling-bond cluster, more than once.

On a more general note, we have shown that k-ART is a powerful method especially capable of describing the long time evolution of disordered structures. As such, it creates the opportunity to compare with experimental results that were out of reach of traditional computational methods.

Acknowledgments The authors thank Prof. Sjoerd Roorda for useful discussions. This work was supported in part by the Canada Research Chairs program, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the *Fonds de recherche du Québec — Nature et Technologies (FRQNT)*. We are grateful to *Calcul Québec (CQ)* for generous allocations of computer resources.

CHAPITRE 5

THE MICROSCOPIC ORIGIN OF LONG TIME STRUCTURAL RELAXATION IN AMORPHOUS SILICON

5.1 Objectifs

Ce chapitre présente un article en préparation qui sera soumis à la revue Physical Review Letters. Il porte sur la relaxation structurelle dans le silicium amorphe suite à une collision ionique. En utilisant la puissance de la méthode ART-cinétique (K-ART), nous avons pu étudier en détail l'ensemble des événements activés régissant la cinétique d'un tel système et ce sur un très grand nombre de configurations.

5.2 Contributions des auteurs

- Jean-François Joly (JFJ) a travaillé sur la méthode numérique de Monte-Carlo cinétique ART-cinétique (K-ART).
- JFJ a réalisé l'ensemble de simulations, l'extraction et l'analyse des données.
- JFJ a réalisé la conception et l'élaboration des outils d'analyse.
- JFJ a rédigé la première version de l'article.
- JFJ, Sjoerd Roorda (SR) et Normand Mousseau (NM) ont participé à la rédaction de l'article.

5.3 Abstract

The phenomenon of structural relaxation in disordered solids involves complex structural changes controlled by a series of rare activated events. Here we use a novel kinetic Monte Carlo method, kinetic ART (kART), to study the structural relaxation of a damaged 1000 atoms model of amorphous silicon (a-Si) over simulated times reaching tens

of milliseconds. We show that while a wide variety of activated events are observed and that the system is not limited kinetically by the relaxation event barriers, but by necessary local reconfigurations that unlock new relaxation pathways.

5.4 Article

The nature of the microscopic mechanisms leading to the structural evolution of complex materials such as glasses, colloids, polymers and biological materials remains a matter of debate. [85–89] Over the years, a number of theoretical models have been proposed to explain experimental evidence in these systems and many more, trying to extract a universal behavior characteristic of the general approach to equilibrium. [88, 90–92] This approach has generated a number of insightful propositions that bring together large sets of experimental results. At the moment, however, it is still impossible to resolve the conflicts between these various proposals.

One key reason for this is the absence of direct information regarding the atomistic mechanisms associated with long time relaxation. Comparisons between theory and experiments are mostly limited to averaged properties that do not provide a unique answer to the nature of these mechanisms. This missing link can be provided by computer simulations. [93–95] However, while standard simulation methods, such as molecular dynamics, can reproduce relevant relaxation regimes at high temperature, there cannot follow the relaxation over sufficient time to make a clear contact with experiment and theory for low-temperature systems, where mechanisms could be different.

Here, we focus on the long-time structural relaxation of a disordered system after a short but intense localized perturbation in order to characterize the atomistic mechanisms responsible for the return to a low-energy state. For this, we use the kinetic Activation Relaxation technique (K-ART) to simulate the time evolution over timescales of up to 0.1 s or more at 300 K, 10 orders of magnitude longer than the initial perturbation. Kinetic ART (K-ART) is a parallelized off-lattice kinetic Monte-Carlo method (KMC) with on-the-fly catalog building [50–53]. It integrates the activation-relaxation technique (ART nouveau), an efficient saddle-point searching method [60, 61] that was used, for

example, to characterize the energy landscape of amorphous silicon [32, 62], along with the topological graph analysis tool NAUTY [55] to provide a flexible KMC method.

We find that after a localized perturbation, the system relaxes into two stages, the first one extending up to about 1 μ s, and the second until at least 0.1 s. The first stage is predominantly dominated by rapid bond defect creation/annihilation or diffusion. These low barrier events tend to relax the system efficiently. In the second stage, the easy to find, low barrier, relaxation events have been exhausted. The system needs to cross increasingly higher barriers to unlock new relaxation pathways. Moreover, these involve an increasingly number of bond exchanges between perfectly coordinated atoms at the expense of events involving bond-defect creation/annihilation.

For this study, we focus on *a*-Si, a well-characterized disordered material [17] for which reliable atomistic models are available. [15]. As an initial state, we use a high-quality, low-strain 1000-atoms model generated using the improved Wooten, Winer and Weaire bond switching method (WWW) [15, 84]. In order to capture the right structural and vibrational properties of the amorphous phase, the model is described using the modified Stillinger-Weber potential from Vink *et al.* [66]. Periodic boundary conditions are imposed in all directions and the volume is first optimized to minimize the pressure.

The initial localized perturbation is created through a simplified reproduction of the effect of the implantation of a single high-energy ion in a heavily damped environment. Using molecular dynamics, we introduce a 5 keV perturbation, simulating ion implantation, coupled with a strong Langevin damping parameter so that the temperature of 300 K was enforced on timescales of 0.05 ps. This limited the expansion of the cascade while ensuring a significant initial displacement at its core. The system is then run, with MD, for 25 ps. At that stage, the model has dissipated most of the initial perturbation, absorbing 12.43 eV into structural deformations, as measured with respect to the initial configuration, with 22 atoms displaced by more than 1 Å from their original position. Table 5.I shows the structural properties for the initial and damaged configurations compared with experiments.

Four independent k-ART simulations are then launched from this excited configuration. K-ART first identify the local topology associated with every atom in the box and

builds a complete event catalog for each local topology found in the initial configuration using ART nouveau. Unlike other KMC methods, k-ART treats with equal ease crystalline and off-lattice position, handling correctly disordered systems such as *a*-Si. After the catalog is updated, all relevant low-energy transition states, corresponding to at least 99.99 % of the rate computed using the standard KMC algorithm [45], are fully relaxed to include possible changes in the environment. An event is then selected at random from a Poisson distribution and a move is effected. After this step, a search is made through all atoms to identify new topologies and, for each of these topologies, 50 new ART-nouveau searches are launched. This ensures that the system is well sampled. For the initial search on the full system, an average of 3.3 different events were found per atom, in agreement with a previous extensive search of the energy landscape of well-relaxed *a*-Si [62]. For a disordered solid like *a*-Si, most if not all local topologies can be considered unique, requiring a large number of initial ART-nouveau searches. However, most activated events involve only a few tens of atoms moving significantly. This means that once the initial configuration has been thoroughly explored, the subsequent number of event searches needed is much lower as the catalog is updated (see Ref. [50–52] for more details).

Amorphous systems display a continuous distribution of activated barriers that can start as low as a few meV. Most of these low-energy barriers connect so-called *flickers* states, oscillatory states that do not contribute to structural evolution but that can rapidly consume all computational efforts for a KMC simulation. We handle these flickers using the basin-auto-constructing Mean Rate Method, an algorithm that directly solves the intra-basin kinetics without having to generate all trajectories [51, 64]. This treatment ensures that this kinetics is treated correctly and that the choice of the basin energy threshold has no impact on the overall kinetics of the system, an important feature for a system with no clear energy cut-off between diffusive and non-diffusive events such as *a*-Si. Here, all simulations are started with a basin threshold of 0.3 eV that is manually increased whenever the system is found to be trapped for more than 20 steps, for greater efficiency.

Figure 5.1 shows both the potential energy relaxation and the self-diffusion of the four k-ART simulations done on the damaged *a*-Si model. Both quantities follow each

Tableau 5.I – Structural properties of the disordered *a*-Si model and of initial, well-relaxed, model vs. experimental values. ρ is the density in atoms per \AA^3 ; E the total potential energy (eV); $\langle r \rangle$ the average bond length (\AA); $\langle \theta \rangle$ the average bond angle (degrees); and $\Delta\theta$ the bond deviation (degrees). The pressure P is in MPa and \bar{Z} is the average coordination with a cut-off radio of 2.9 \AA .

| Properties | Experiment | Initial | Disordered |
|--------------------------|------------------------|----------------------|------------|
| ρ | 0.049 [7] | 0.0470 | 0.0470 |
| E | - | -3066.78 | -3054.36 |
| $\langle r \rangle$ | 2.35 ± 0.001 [17] | 2.39 | 2.39 |
| $\langle \theta \rangle$ | 107.83 ± 0.97 [17] | 109.24 | 109.19 |
| $\Delta\theta$ | 9.63 ± 0.08 [17] | 9.68 | 10.08 |
| P | - | $4.49 \cdot 10^{-3}$ | 76.11 |
| \bar{Z} | 3.88 ± 0.01 [17] | 3.998 | 3.998 |

other closely, with self-diffusion generally increasing with energy relaxation. Over a 1 to 100 ms timescale, the four runs manage to relax the system on average by 9.31 eV, 3.10 eV above the initial unperturbed state.

We also look at the local strain evolution through changes in the defect concentration and the bond-angle distribution width (Fig. 5.2). These results are compared with the evolution of the same quantities for a 0.39 s k-ART simulation done on the unperturbed model. All simulations show an averaged decrease in the bond angle and coordination defect. While the values are still above the unperturbed state, we observe an overlap in the fluctuating values above 1 to 10 μs .

The reduction in the width of the bond-angle distribution is associated with the removal of a small number of initial highly distorted bonds, not exclusively associated with coordination. As for bond defects, even after the localized energy boost, the 1000-atom system counts only 6 5-fold and 8 3-fold atoms, for a total initial defect concentration of about 1.4 at. %. At the end of each simulation, the average number of 3-fold atoms had decreased to 6 atoms while the concentration of 5-fold atoms stayed constant. This concentration is smaller than what has been estimated for high-quality *a*-Si samples [17] but is comparable to the best numerical models available [70].

The energy landscape is strongly affected by long range elastic effects. Events involve typically one to four atoms that move by more than 1 \AA away from their original

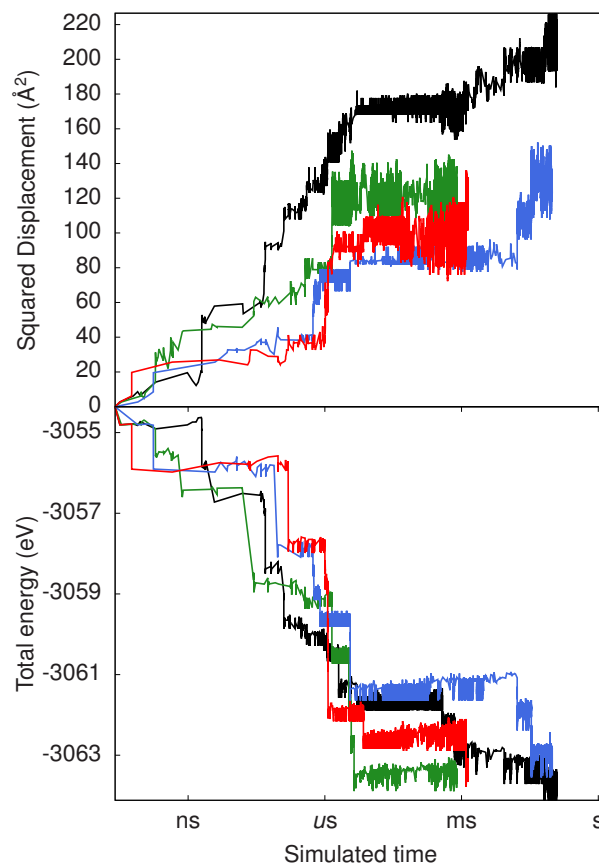


Figure 5.1 – (Color online) The evolution of the potential energy (bottom) and the self-diffusion (top) of the four k-ART simulations as a function of simulated time.

position. In reaction to this diffusion process, up to 20 surrounding atoms can be displaced by more than 0.2 \AA and up to 55, by more than 0.1 \AA , well beyond the third neighbour. The cumulative effect of successive events can modify the local energy landscape as barriers are increased or lowered significantly, even disappearing, and new events can appear simply through long range deformations.

As the system ages, this evolution requires crossing ever higher barriers. Figure 5.3(bottom) shows the energy barriers all generated events of the four k-ART simulations as a function of simulated time. First, at all times, the distribution of available and selected barriers remains continuous. Low energy barriers therefore are always present in the system, even after much relaxation has occurred. As the system relaxes, these low

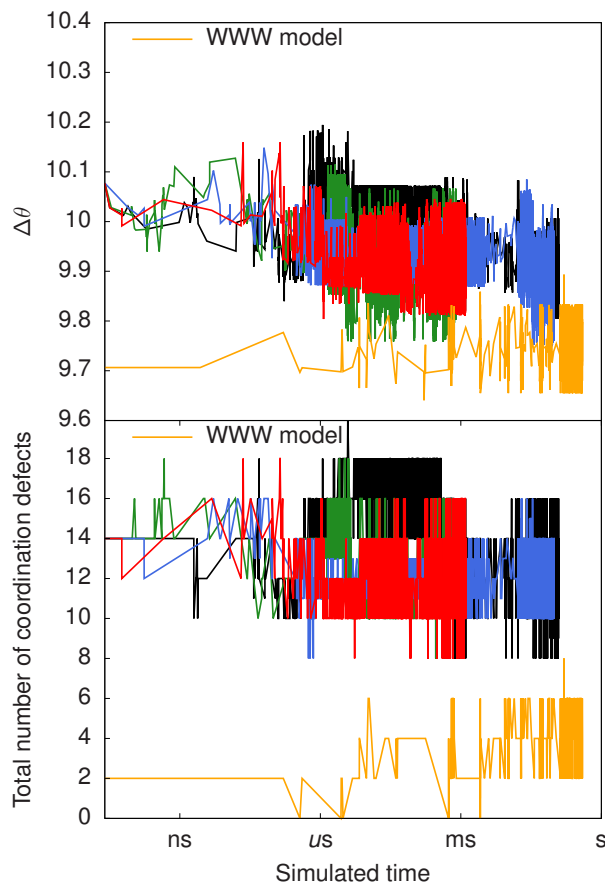


Figure 5.2 – (Color online) Below : The time evolution of the total number of coordination defects. Top : The time evolution of the width of the bond angle distribution. The line in orange shows the same properties for a simulation on the well-relaxed initial model.

barriers become more and more non-diffusive and flicker-like, contributing nothing to energy relaxation.

Second, we observe that the system's evolution is kinetically limited by logarithmically increasing barriers. These high barriers rarely lead to a lower-energy state however, as is shown in the middle panel. Rather, they open up new relaxation pathways by unlocking the configuration, i.e. generating new accessible diffusion pathways leading to lower-energy states. This can be clearly seen in the top panel, which shows the barrier height for the events having an inverse barrier of 0.7 eV or more. Even after a long time, the selected relaxation barrier can be a half or less the maximum barrier crossed at that

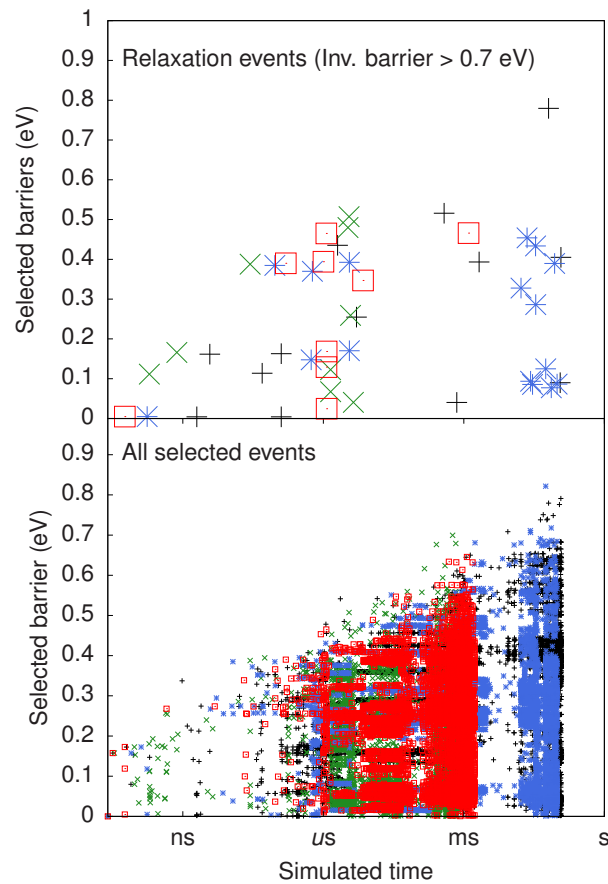


Figure 5.3 – (Color online) Below : distribution of all the selected activation barriers as a function of simulated time. Top : only the barriers of events having an inverse barrier greater than 0.7 eV is shown.

time, supporting an unlock-and-replenish pattern for energy relaxation.

Going back to Figure 5.1, we note that most of the energy relaxation, on average 6.64 eV out of 9.31 eV, occurs under a few microseconds of simulated time and takes place near the center of the initial deformation. As the system relaxes, however, the system starts reorganizing on a larger scale. This change in behavior is relatively sharp, suggesting a regime change.

More precisely, the first regime is where most of the relaxation takes place, at least in terms of energy release. This is accompanied by relatively fast self-diffusion. This first phase is followed by a second one characterized by a more extensive exploration of the

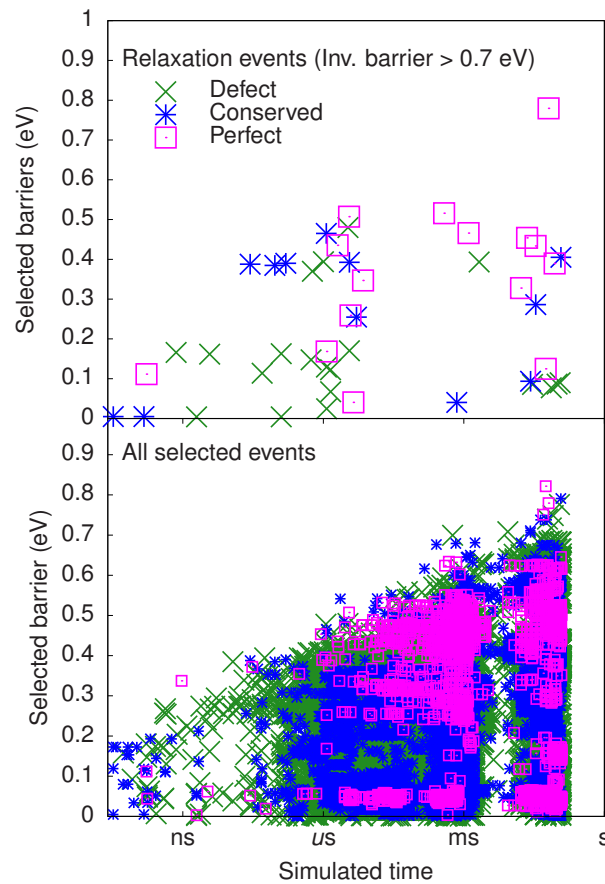


Figure 5.4 – (Color online) Below : distribution of all the selected activation barriers of the three event type as a function of simulated time. Top : only the barriers of events having an inverse barrier greater than 0.7 eV are shown.

energy landscape in search for new relaxation pathways, as all immediately low-energy energy-releasing events have been spent. Remarkably, the passage from local to more uniform relaxation takes place relatively brutally, on a timescale of about $1 \mu\text{s}$.

To detail this regime change, we first look at the topological changes during each event. This type of analysis was initially done on a large sample of activated events generated in a well-relaxed model of *a*-Si by Barkema et Mousseau [30, 31]. All the activated events chosen by our simulations can be divided in three topological classes : *perfect* events, *conserved* events and *defect* events. The first type consists of events involving only fourfold coordinated atoms (for exemple the well-know WWW bond-exchange me-

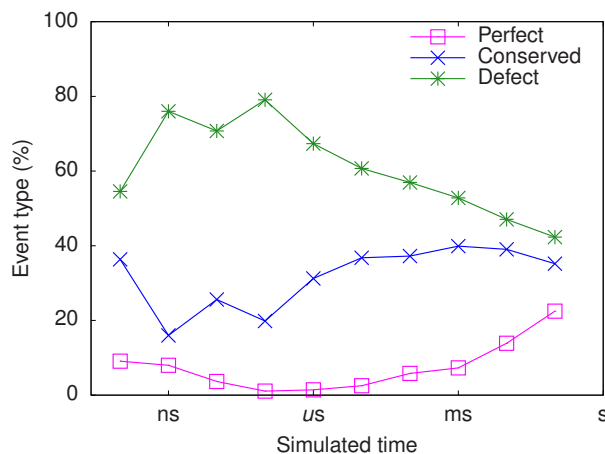


Figure 5.5 – (Color online) Relative distribution of topological event types as a function of time for all four simulations.

chanism). *Conserved* events are those involving bond-defect diffusion. As their name implies, the total number of bonds before and after the event are the same. The rest of the events (*defect* events) involve the creation and/or destruction of coordination defects.

Figure 5.4 shows the same data as figure 5.3 except with the colors indicating the *event type*. On all timescales, each of the three classes of events show a wide distribution of activated barriers. The same is true when looking only at the events that relaxed the system the most. The relative number of each type of topological event for all four simulations as a function of time is shown in figure 5.5. We see a variation of the relative concentrations as system relaxes. Going back to figure 5.4, we see that this change is *not* caused by a correlation between event type and barrier height. It is the general nature of the new events unlocked by the system that changes.

In the first regime, over 60% of the events observed involve the creation and/or destruction of coordination defect, the rest involving mostly *conserved* events and a few *perfect* events. Many events involve localized atomic diffusion — typically one atom often followed by a neighbour. As an example, the largest relaxation event observed ($\Delta E = -2.0$ eV) is of this type. During this event, two fourfold coordinated atoms move in a circular fashion, pivoting around a common neighbour. The first atom gives one of its neighbors to the second, while making a new bond with 3-fold atom. The second atom

takes the new neighbor while breaking a bond with a 5-fold coordinated atom. In this move, two coordination defects were annihilated by only fourfold atoms moved.

In the second regime ($t > 1 \mu\text{s}$), we see a continuous increase in the number of *perfect* events (from 1.4 % to over 22%), with a corresponding decrease in the number of events involving defect creation/destruction (from 67% to 42%). Meanwhile, the number of *conserved* events stays relatively constant at a little under 40%. At the end of the first regime, all low-energy relaxation events have been spent. Before the energy-releasing bond exchanges can be activated, a set of high barrier bond exchange/bond breaking events need to take place to replenish the distribution of energy-releasing accessible configurations. While events involving bond defect still dominate, we see that an increasingly number of these high barrier events involve bond exchanges between perfectly coordinated atoms. We also observed a small number of *perfect* events involving multiple simultaneous bond exchanges. For instance, one such event sees 6 simultaneous bond exchanges. The activation barrier of this event was rather small (0.33 eV) illustrating the amazing flexibility of the amorphous network and its ability to reconfigure itself when under strain even without the presence of bond defects.

In conclusion, the long-time relaxation of *a*-Si, a model-system for disordered covalent materials, was studied using the kinetic ART method that allows off-lattice atomistic simulations over timescale of a second or more. Structural relaxation from an ion-damaged system shows that the system is kinetically limited by logarithmically increasing activation barriers that need to be explored before unlocking new relaxation pathways. Moreover, the nature of the transitions also changes as the system relaxes. Initially, over 80% of the events involve coordination defects in some way. After these initial relaxation pathways have been used, we observe a slow transition between events involving defect creation/destruction to events involving only perfectly coordinated atoms.

This work has been supported by the Canada Research Chairs program and by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the *Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies* (FQRNT). We are grateful to *Calcul Québec* (CQ) for generous allocations of computer resources.

CHAPITRE 6

THE EFFECT OF LOW HYDROGEN CONCENTRATIONS ON THE RADIATION-ENHANCED VISCOSITY AND DENSITY CHANGE OF AMORPHOUS SILICON

6.1 Objectifs

Ce chapitre présente un article en préparation qui sera soumis à la revue Physical Review B. Il porte sur des mesures de viscosité du *a*-Si et du *a*-Si :H sous l'effet d'un bombardement ionique.

6.2 Contributions des auteurs

- (Dans l'ordre d'apparition dans l'article) Jean-François Joly (JFJ), Normand Mousseau (NM) et Sjoerd Roorda (SR).
- JFJ a réalisé la conception du montage, la fabrication des échantillons, la prise de mesures, l'élaboration des outils d'analyse et l'analyse des données.
- JFJ, NM et SR ont participé à la rédaction de l'article.

6.3 Abstract

We have performed *in situ* wafer curvature measurements of pure *a*-Si and hydrogenated amorphous silicon (2.54 at %) samples irradiated by 1 MeV Si⁺ ions with the aim of looking at the effect of hydrogen on the radiation-enhanced viscosity of *a*-Si. We find that the viscosity of the *a*-Si :H samples is three times larger than that of *a*-Si initially, but stays relatively constant. This is in contrast with the linearly increasing viscosity of the pure *a*-Si samples, which goes beyond the *a*-Si :H value after a fluence of $0.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$). Finally, we measured a large non-reversible expansion in the hydrogenated samples and found that the presence of hydrogen inhibits the amplitude of the

change in stress observed when the ion-beam is turned off.

6.4 Introduction

Studies on the effects of irradiation of solids by energetic ions have shown that the resulting structural changes are complex, depending on the implantation energy and the type of ion used. Macroscopic effects include phase-change, density changes, enhanced dopant diffusion and viscous flow [27, 39]. Moreover, the large reduction in viscosity has been observed in many types of solids : insulators, semiconductors and metals [38, 43, 44, 96–99]. The physical process responsible for viscous flow differs depending on the material. In *a*-Si, it is expected to be controlled by the diffusion of structural defects in the amorphous network.

There is a controversy concerning the types de structural defects present in *a*-Si. Although it is well known that isolated dangling and floatting bonds exist, it has been proposed that more complex defects could also exist. For instance, a number of experimental studies have shown that the vacancy could be stable in *a*-Si [10, 17, 25–27, 81–83]. Ion irradiation creates a large number of structural defects and looking at how the material responds to this external perturbation might enable us to identify them.

Theoretically, many groups have attempted to study this phenomenon. Either looking at the irradiation process itself [75, 100–107] or at the process of viscous flow under shear stress [69, 94, 108, 109]. Unfortunately, these simulations often give contradictory descriptions of the phenomenon. More precisely, the type of defect found to be responsible for viscous flow changes depending on the energy potential used to describe the interactions. For instance, direct simulation of plastic flow under shear strain of *a*-Si models has been attempted by Demkowicz et al. using the Stillinger-Weber empirical potential. They found that the structural units associated with plastic flow in their model were liquid-like overcoordinated atoms. Unfortunatly, Talati et al. showed that the same kind of simulation done with four different empirical potentials gives four qualitatively different results [110]. Clearly, such out of equilibrium processes cannot be well described by empirical potentials. The question of what are the plasticity carriers in *a*-Si is

still very much open. Experimentally, one way to explore this question would be to look at the radiation-enhanced properties of *a*-Si when one type of defect has been removed. For instance, it is well known that hydrogen binds preferably to dangling bonds in *a*-Si. If highly mobile vacancy-like defects are partly responsible for the observed decrease in viscosity during irradiation, it is then expected that hydrogenated amorphous silicon (*a*-Si :H) should have a higher radiation-enhanced viscosity (i.e. will flow less easily) than pure *a*-Si under the same irradiation conditions. To test this hypothesis, we have measured the radiation-enhanced viscosity and the associated density change in both pure *a*-Si and *a*-Si :H.

6.5 Method

6.5.1 Measurement method

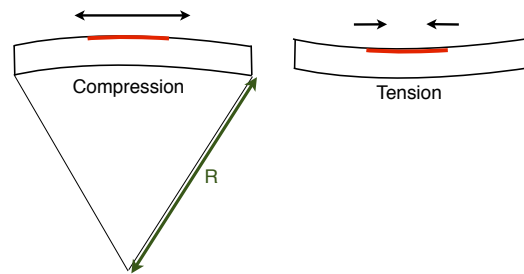


Figure 6.1 – The stress state of the thin film affects the curvature ($1/R$) of the underlying substrate. Note that to make the illustration clearer, the curvature in the figure has been greatly exaggerated. Moreover, only the region where the film is present is curved. The substrate on both sides of this region is not curved.

When the thickness of a thin film is small compared to the thickness of the substrate, the change in stress in the film can be calculated from the measured change in curvature of the substrate (see figure 6.1). The integrated stress throughout the film can be calculated with the Stoney equation [39] :

$$S = \int_0^{t_c} \sigma(z) dz = \frac{Y_{sub} t_{sub}^2}{6R}. \quad (6.1)$$

where S is the integrated stress (N/m), Y_{sub} is the biaxial modulus of the substrate (here 1.80×10^{11} Pa [111]) and R its curvature (m^{-1}). To measure the curvature, the elongated rectangular sample is fixed at one end in the implantation chamber and a scanning He-Ne laser beam is reflected off the back of the substrate in the same region where the thin film is present. This technique has been used before and is well documented [39–41, 112]. We have made a modification to the method to improve the quality of our measurements. The curvature of the substrate is usually calculated from the equation of the form :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{2f} \frac{\Delta d}{\Delta s} \quad (6.2)$$

where f is the focal length of a lens used to focus the laser beam on a photodiode and $\frac{\Delta d}{\Delta s}$ is the ratio of the length scanned on the substrate (Δs) and the corresponding length traveled on the photodiode (Δd). Instead of calculating the magnitude of Δs and Δd , we used the *rate* of change of these parameters as a function of the scanning frequency (which is constant). A *reference* slope was taken using the same equipment and the same parameters but with the scanning beam oriented directly on the photodiode without the lens. This enabled us to measure the *velocity* (distance covered on a surface per unit time) of the scanning beam on a flat surface ($\Delta s/\Delta t$). The measurements were then taken normally but the slope of ($\Delta d/\Delta t$) over the curved region was extracted to get the curvature. With this slight modification, the curvature of the implanted section is given by :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{2f} \frac{\Delta d/\Delta t}{\Delta s/\Delta t} \quad (6.3)$$

with Δt being the same for both. With this modification, the precision on the ratio is higher because a linear regression is done on the slope of the scan profiles, instead of identifying the boundary points.

6.5.2 Sample preparation

Six samples were made from $50 \pm 10 \mu\text{m}$ thick (100) crystalline silicon wafers. They were rectangular in shape (6 mm by 2.5 cm) and cut from the same wafer. The samples were then irradiated together with 1 MeV Si^+ ions at 77 K for a total fluence of $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$. This created a small amorphous surface layer, 1.4 μm thick, right at the center of each sample ($6 \times 6 \text{mm}^2$).

6.5.2.1 Hydrogenation

The samples were divided into two groups of three samples each. One group was irradiated by H^+ ions to form $a\text{-Si}:\text{H}$ layers. Studies by Acco et al. [18–20] have shown that the solubility of hydrogen in pure $a\text{-Si}$ is close to 4 at. %. Higher concentrations of hydrogen lead to the formation of nanobubbles of hydrogen gas. To avoid the formation of such inhomogeneities in our samples, a series of 15 different hydrogen fluences with energies ranging from 20 keV to 130 keV were used. The fluence of each H^+ injection was calculated with SRIM2008 [9] so that the local concentration never exceeded 4 at. %. The total hydrogen injected was calculated to be 2.54 at. %. All the $a\text{-Si}:\text{H}$ samples were hydrogenated at the same time.

6.5.2.2 Annealing

Annealing serves three very important but very different purposes. The first one is simply to have well-relaxed amorphous layers at the start of each measurement [40]. This ensures that the amorphous layers have the minimum possible number of structural defects before being irradiated again.

Annealing is also used to give each of the three samples in a group (with or without hydrogen) a different initial stress state at the beginning of our *in situ* curvature measurements. The high annealing temperature lowers the viscosity of the amorphous layers enough so that it deforms in response to external stress. If a sample is curved, this will create either tensile or compressive stress in the amorphous layer. The layer will deform plastically to release the stress *in the curved state*. When the temperature is lowered and

the sample is released from its curved state, the amorphous film cannot flow and its new shape creates stress. By controlling the curvature given to the sample during the anneal, we can control the stress state of the amorphous film after the anneal is over.

Here, we used a cylindrically curved aluminum plate (or armature) to fix two of three samples in each of the groups. The curvature given to the two samples is the same but not their orientation so that the side with the amorphous layer will have a convex curvature on one and a concave curvature. This will result with one amorphous layer being under compressive stress while the other is in a tensile stress state. The third sample is simply let free without any external constraints. The final purpose of the annealing process is to activate the diffusion of hydrogen atoms in the as-implanted a -Si :H samples. This ensures that we have a completely homogeneous hydrogen distribution.

Each set of three samples were annealed at a temperature of 475 °C for 4 hours in vacuum. The end result is 2 sets (with and without hydrogen) of three samples with amorphous layers having the same implantation and thermal history but being in different initial stress states.

For each measurement, a sample is placed in the implantation chamber and its well-relaxed amorphous layer is irradiated again with 1 MeV Si⁺ ions. The change in curvature of the substrate is then measured as a function of the ion fluence.

6.5.3 Model

Values of viscosity and density change can be extracted from the stress curves using a simple model [40]. The change in stress can be explained as a superposition of a change in density (which is not affected by the stress state) and viscous flow (which is stress dependant). This model assumes that the viscous flow is Newtonian (meaning that the strain rate is proportional to the stress). The change in stress as a function of ion fluence is then given by :

$$\frac{dS}{d\phi} = \frac{-Y_i t_i}{3} \frac{d}{d\phi} \left(\frac{\Delta\rho}{\rho} \right) - \frac{Y_i}{6\eta_{rad}} (S - S_{yield}) \quad (6.4)$$

where η_{rad} is the radiation-enhanced viscosity ($\text{Pa}\times\text{cm}^{-2}$), ϕ is the ion fluence

(cm^{-2}), Y_i is the biaxial modulus of the *a*-Si film (1.35×10^{11} Pa [40, 113]) and t_i is the thickness of the film ($1.4 \mu\text{m}$). If a $\frac{dS}{d\phi}$ vs S plot is made for a given fluence, we can use equation 6.4 to evaluate the viscosity and the density changes.

6.6 Results

The change in the integrated stress for both the *a*-Si and the *a*-Si :H samples is shown in figure 6.2. Tensile stress is negative while compressive stress is positive. The inset of each figure shows the stress calculated directly from the curvature measurements. For each case, the sample that was initially under the most tensile stress does not converge with the other two after saturation. The magnitude of this difference is similar, being an offset of 7 N/m for the *a*-Si :H sample and 10 N/m for the *a*-Si sample. We believe this shift to be caused by the curved armature used to induce the initial stress in each sample. It would seem that the curvature damaged the crystalline silicon substrate underneath the amorphous layer. This damage induces a curvature in the substrate that is added to the one caused by the presence of the amorphous layer. To correct this, we have shifted both curves so that they converged with the other two. We do not believe this will influence the validity of our analysis.

Our results for the pure *a*-Si samples compares well qualitatively to the ones reported by Volkert et al. for *a*-Si irradiated with 4 MeV Xe ions [39, 40]. Note that each curve is the result of the superposition of a density change and viscous flow. Viscous flow can only *decrease* the stress value with respect to its saturation value. The initial increase in tensile stress seen can only be caused by the densification of the *a*-Si layers. Eventually, the stress curve converges to a non-zero stress value of about 22 N/m. This non-zero saturation stress is explained as a dynamic equilibrium between stress generation by the ion-beam and viscous flow [44].

For the *a*-Si :H samples, we find that their initial stress states are much more tensile than those seen in the *a*-Si samples, almost by a factor of 5. Since the viscous flow is proportional to the stress state, the stress release is much more rapid for these samples. Moreover, the initial densification is barely noticeable, suggesting that the presence of

hydrogen also affects the density changes. The three curves converge quite rapidly and become undistinguishable after a fluence of $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. We still see the increase in compressive stress, suggesting a large expansion of the material. The stress finally converges to a small *tensile* saturation stress of -3 N/m.

6.6.1 Viscosity and density changes

For both sets, the slope $\frac{dS}{d\phi}$ of each curve was calculated and a $\frac{dS}{d\phi}$ vs S plot was made. Figure 6.3 shows such a plot for a few selected values of ϕ . As expected, the relationship between the rate of change in S and the value of S is linear, indicating that equation 6.4 is correct. By fitting the three points to a straight line, we can extract the values for the radiation-enhanced viscosity and the density change.

The calculated viscosities are shown in figure 6.4. The pure *a*-Si samples show a linearly increasing viscosity while the viscosity of the hydrogenated samples is essentially constant. We see that at the beginning of the irradiation, the viscosity of the *a*-Si :H samples is larger, but the viscosity of the pure samples eventually increases beyond that value at a fluence of $0.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. The relative density change seen in both materials as a function of ion fluence is shown in figure 6.5. For the *a*-Si samples, we see an initial densification which peaks at around a fluence of $0.8 \text{ Si} \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, followed by a slow expansion. The density change finally saturates at a fluence of $2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, at a value of +0.045 %. The *a*-Si :H samples show a much different behavior. The initial densification is much smaller in magnitude and is followed by a large expansion. The end result is that the density is *lower* at saturation for the hydrogenated samples (about -0.11 %)

Both the viscosity and the density change measured for the *a*-Si samples correspond well to what was found by Volkert et al. [39, 40]. We see the same linearly increasing viscosity and the same density profile. Our final density saturation value corresponds well their value (4.5 at. % vs 4 at. %) [40]. The initial densification during irradiation is also seen in other materials, for instance SiO_2 , but not the expansion that follows it [44]. This change in density is *reversible*, in the sense that annealing (even at room temperature) returns the density to its pre-irradiation value. This will be discussed in

more details in the next section. It has been proposed that the increase in viscosity could be caused by the densification [39].

The constant viscosity of the *a*-Si :H samples could be explained by the lack of densification. Or it could be that the densification is compensated by the large expansion. As we will see in the next section, this large volume expansion is *not reversible*. The *a*-Si :H samples would need to densify during annealing after the irradiation procedure to reverse the change, which is not observed. The cause of this large expansion is not known. The ion-beam could enhance the diffusion and/or clustering of the hydrogen atoms in the material. This could take the form of hydrogen out-diffusion and/or the formation of nanosize voids in the material.

6.6.2 Structural relaxation

When the ion-beam is turned off, all samples show an immediate increase in compressive stress. This effect is not seen in highly damaged c-Si and is believed to be caused by structural relaxation at room temperature [39, 40]. Figure 6.6 shows the increase in compressive integrated stress as a function of time when the ion-beam is turned off at the saturation stress on a logarithmic scale. The increase in stress seems to be logarithmic although we see a small deviation from a straight line at the start of the scan and near the end. A similar logarithmic change in stress has been observed in ion-irradiated SiO₂ but with a much smaller amplitude [44]. Such logarithmic relaxation processes are common in amorphous solids [86, 114]. On the right y-axis, we show the corresponding density change calculated from eq. 6.4, where we assumed that the radiation-enhanced viscous flow does not occur when the beam is off. In other words, we assume that the relaxation is caused exclusively by a change in density. We see that the magnitude of the expansion for pure *a*-Si corresponds closely to the the calculated value for the final densification at saturation (red line in fig. 6.5). This means that the density change induced by the ion beam has been completely reversed.

Interestingly, we also see that the stress change is much smaller in the *a*-Si :H samples. The change in stress is still compressive, showing that the material is not reversing the large expansion seen during irradiation. Moreover, the magnitude of the stress

increase is much smaller in the hydrogenated samples. One reason could be that the presence of hydrogen removes increases the constraints imposed on the disordered network. By being bounded to a dangling bond, the hydrogen atom in effect immobilizes it.

6.7 Conclusion

In conclusion, we have measured the radiation-enhanced viscosity and radiation-induced density changes in *a*-Si and *a*-Si :H samples. Our results for pure *a*-Si confirm those of Volkert et al. [39, 40], showing also that the density change is completely reversible at room temperature. Our results in hydrogenated amorphous silicon show that the radiation-enhanced viscosity is constant as a function of fluence and initially higher than in pure *a*-Si. The associated density change showed a large non-reversible expansion of the material. The increase in stress after the ion-beam has been turned off is shown to be logarithmic in nature for both materials. Moreover, the magnitude of this change is much smaller in the hydrogenated samples, showing that hydrogen disrupts the atomic processes responsible for it.

This work has been supported by the Canada Research Chairs program and by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the *Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies* (FQRNT).

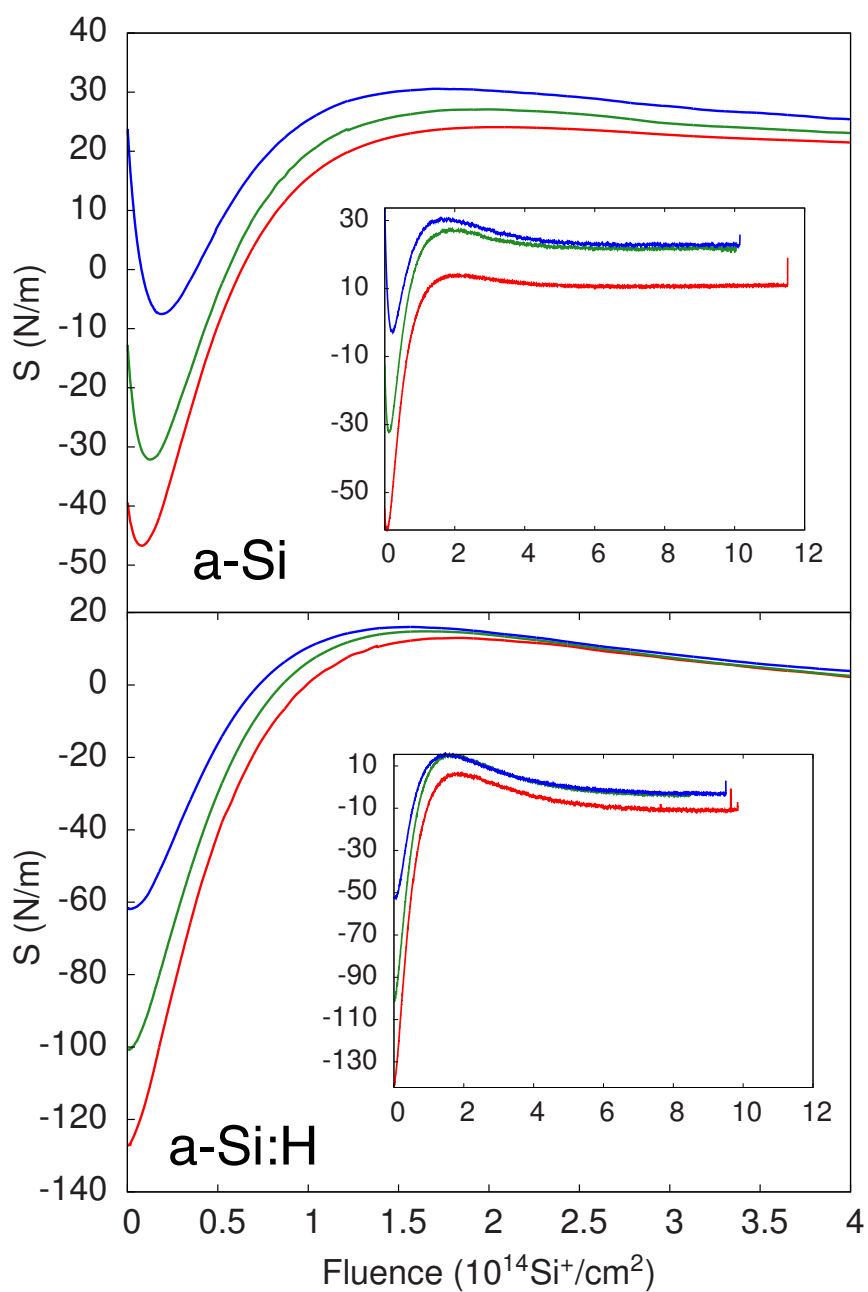


Figure 6.2 – The corrected (see text) integrated stress as a function of ion fluence for the three samples for pure *a*-Si (bottom) and *a*-Si :H (top). Inset : The uncorrected curves for both series. Note that the stress variation much larger for the hydrogenated samples.

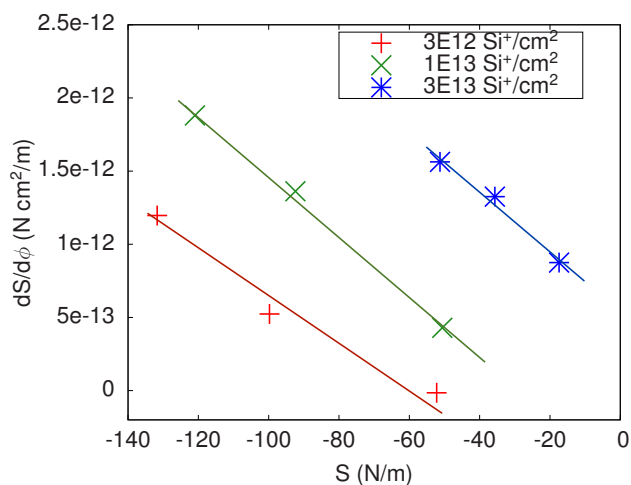


Figure 6.3 – A sample of the calculated $(S, dS/d\phi)$ values of the $a\text{-Si:H}$ samples at three different fluences. The viscosity and density change are extracted from the linear fit. Note that the error on the fit will increase as the points get closer together.

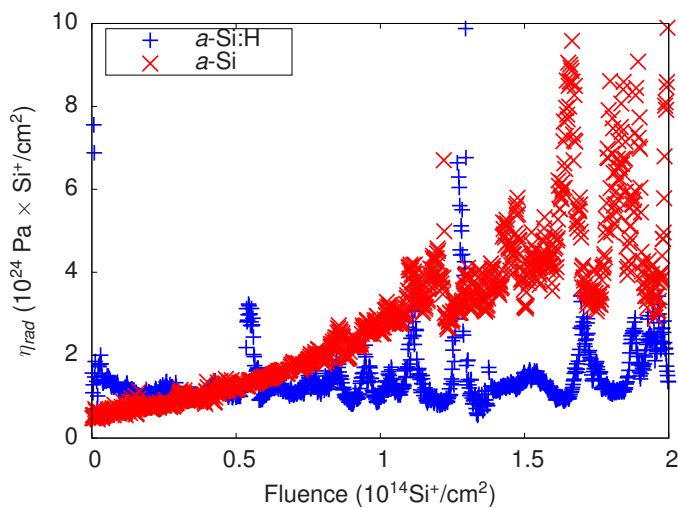


Figure 6.4 – The calculated radiation-enhanced viscosity as a function of ion fluence for $a\text{-Si}$ (in red) and $a\text{-Si:H}$ (in blue).

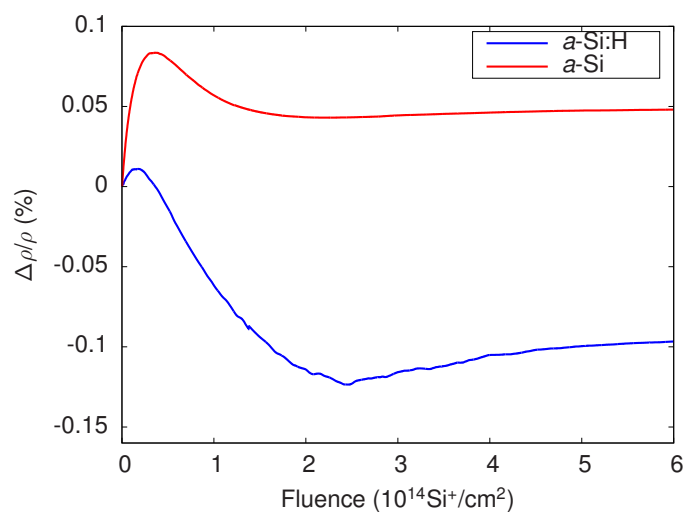


Figure 6.5 – The calculated relative density change as a function of ion fluence for *a*-Si (in red) and *a*-Si :H (in blue).

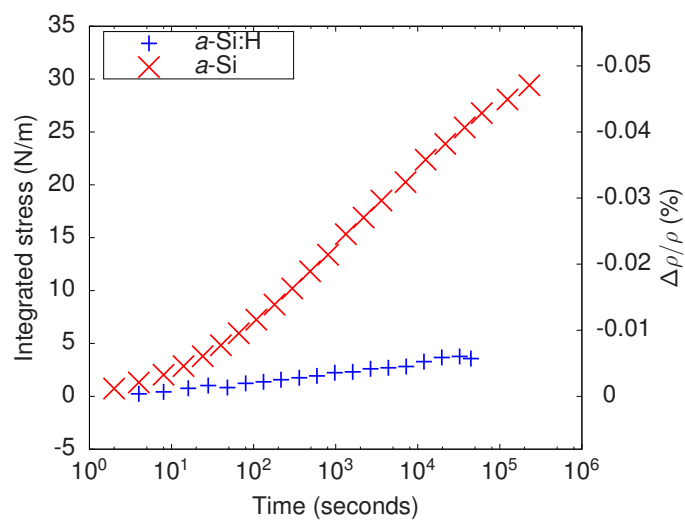


Figure 6.6 – The measured stress increases as a function of time once the ion-beam has been turned off at the saturation fluence for *a*-Si (in red) and *a*-Si :H (in blue). The right y-axis shows the corresponding density change calculated from equation 6.4.

CHAPITRE 7

CONCLUSION

7.1 Synthèse des résultats

Cette thèse a porté sur la question de la stabilité et de l'évolution des défauts structuraux dans le silicium amorphe. Du côté théorique, nous avons montré qu'il était possible d'utiliser une toute nouvelle méthode de simulation pour décrire l'évolution temporelle de ce type de matériau et ce sur plusieurs ordres de grandeurs. Les questions précises qui nous intéressaient étaient : La lacune est-elle un défaut stable dans l'amorphe ? Comment ce type de défaut évolue-t-il dans le temps ? Diffuse-t-il ? Est-il l'unique responsable de la relaxation structurelle ?

Nos simulations ont montré que la lacune n'était pas un défaut particulièrement stable. En effet, nos simulations ont exploré un très grand nombre de configurations (1000) et ont montré que la très grande majorité des lacunes s'annihilaient en moins d'une nanoseconde à la température de la pièce. De plus, nous avons observé que les lacunes ne peuvent pas diffuser sur de longues distances. Les lacunes les plus stables sont situées dans des environnements bien précis, et dès que la lacune s'en éloigne, elle est immédiatement éliminée. En fait, le réseau amorphe du *a*-Si est particulièrement flexible et capable de se réorganiser pour minimiser les contraintes locales. Les défauts de coordination ne semblent pas avoir tendance à se regrouper mais plutôt à se disperser. La diffusion dans le *a*-Si ne peut donc pas être expliquée par la diffusion de lacunes.

Si la lacune n'est pas le défaut responsable de la relaxation structurelle, qu'en est-il des autres types de défauts ? Notre méthode numérique nous a permis de simuler la relaxation structurelle dans un modèle de silicium amorphe endommagé. Nous avons montré que les défauts de coordination, initialement très localisés, se dispersent très rapidement. De plus, nous avons vu que la relaxation pouvait être divisée en deux régimes. Initialement, la très grande majorité des événements impliquent la création et la destruction de défauts de coordination. Ces transitions diminuent l'énergie rapidement. Cette

première étape ne dure que quelques microsecondes. La deuxième phase implique une augmentation constante du nombre d'événements n'impliquant pas de défauts de coordination et une décroissance du nombre de transitions impliquant la création/destruction des défauts. Dans ce régime, il est plus difficile pour le système de relaxer. La taille des barrières d'activation des événements choisis par le système augmente de façon logarithmique avec le temps. Par contre, celles-ci ne mènent pas directement à une réduction de l'énergie potentielle, elles permettent plutôt de déverrouiller le système et de lui donner accès à une nouvelle gamme d'événements de relaxation. La variation de la coordination durant la relaxation pourrait peut-être être expliquée par la présence de liens pendants isolés. Par contre, les modèles utilisés durant nos simulations étaient trop petits pour observer un changement significatif de coordination durant la relaxation.

Expérimentalement, nous avons vu que la présence de défauts de structure influence fortement la viscosité du silicium amorphe. Nous avons posé l'hypothèse que si la présence d'un grand nombre de liens pendants est responsable de la viscosité réduite observée dans le *a*-Si sous l'effet d'un faisceau d'ions, alors l'ajout d'hydrogène devrait augmenter cette viscosité en empêchant les liens pendants de se déplacer. Plus précisément, nous avons mesuré la viscosité du *a*-Si et du *a*-Si :H (2.54 % at.) sous l'effet d'un faisceau d'ions de silicium. Nos résultats sur le *a*-Si sans hydrogène sont conformes à ceux de Volkert et al.[40]. C'est-à-dire que nous observons une viscosité réduite qui augmente linéairement en fonction de la fluence et une variation de la densité de +0.04 % à saturation. Une fois que le faisceau d'ions est fermé, le *a*-Si subit une expansion logarithmique qui ramène la densité à sa valeur initiale. Les résultats sur le *a*-Si :H (2,54 % at.) montrent au contraire que la viscosité est constante en fonction de la fluence. De plus, pour une valeur de fluence inférieure à $0.4 \times 10^{14} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$, la viscosité du silicium hydrogéné est supérieure à celle du silicium sans hydrogène. La variation de la densité du *a*-Si :H montre une petite densification suivie d'une grande expansion du matériau. La densité à saturation était inférieure à la densité initiale de -0.11 %. Finalement, la présence d'hydrogène semble ralentir le processus de relaxation responsable de l'expansion observée une fois le faisceau d'ions fermé. Il semble donc que les liens pendants jouent effectivement un rôle important sur la mobilité des atomes dans le *a*-Si. Comme

nous avons montré que la lacune ne diffusait pas, elle ne peut pas être responsable de la viscosité réduite observée sous l'effet d'un faisceau d'ions. Par contre, rien n'empêche les liens pendants de diffuser individuellement ou de faciliter la diffusion d'atomes voisins. Pour relaxer, le *a*-Si doit traverser des barrières d'activation de plus en plus grandes afin de trouver de nouveaux chemins de relaxation sur la surface d'énergie libre. La présence d'hydrogène pourrait avoir l'effet d'augmenter en moyenne les barrières de ces événements de reconfiguration intermédiaire et de ralentir le processus de relaxation.

7.2 Recommandations futures

Cette thèse permet de mieux comprendre la nature des défauts de structure dans le silicium amorphe et le rôle qu'ils jouent dans plusieurs processus. Par contre, il reste encore beaucoup de questions à répondre. Nous avons maintenant les outils pour tenter d'y répondre. Du côté théorique, ART cinétique offre enfin la possibilité d'étudier numériquement plusieurs résultats expérimentaux qui étaient hors de portée des méthodes traditionnelles. Par exemple, nous avons vu que la diffusion du Pd dans le *a*-Si était contrôlée par une densité de piège. Quels sont les processus activés impliqués ? Il serait également possible de faire des simulations de relaxation comme au chapitre 4, mais sur un plus grand nombre de configurations et sur des systèmes de plus grande taille. Nous avons vu que la diminution de l'énergie potentielle semblait logarithmique. Un grand nombre de simulations indépendantes nous permettraient peut-être d'expliquer les résultats des mesures de calorimétrie. Il serait aussi intéressant de simuler l'évolution structurelle du *a*-Si sous l'effet d'une contrainte externe de cisaillement. Quelle serait l'effet de cette contrainte sur la distribution des transitions activées ? Finalement, ART cinétique pourrait peut-être expliquer une partie des résultats expérimentaux du chapitre 6. En effet, la réduction de la viscosité et les changements de densité sont causés par un équilibre dynamique entre la création de défauts de structure par le faisceau d'ions et la diffusion/annihilation de ces défauts par des événements activés. En principe, il serait possible de modéliser ce processus dynamique en combinant plusieurs simulations d'implantation (en dynamique moléculaire) entrecoupées de simulations de recuit (avec

ART cinétique). Finalement, il serait utile de modifier ART cinétique pour permettre de simuler des systèmes à pression constante. Il serait alors possible de suivre l'évolution de la densité en fonction de la concentration des défauts. Du côté expérimental, il reste encore plusieurs détails à éclaircir sur l'effet d'un faisceau d'ions sur le *a*-Si. Par exemple, il serait intéressant de mesurer systématiquement l'effet de la température, de l'énergie d'implantation et de la nature des ions implantés sur la viscosité, le changement de densité et la valeur de la contrainte de saturation. Ce type d'étude a déjà été réalisé sur le SiO₂ [44]. De plus, nous avons vu que la relaxation de la densité une fois le faisceau d'ions fermé était de nature logarithmique. Il serait très intéressant de mesurer l'effet de la température sur cette vitesse de relaxation, avec et sans hydrogène.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. G. Voronkov, "Silicon era.," *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 80, no. 12, pp. 2190–2196, 2007.
- [2] W. E. Spear and P. G. Lecomber, "Substitutional doping in amorphous silicon.," *Solid state communication*, vol. 17, pp. 1193–1196, 1975.
- [3] R. A. Street, *Technology and Applications of Amorphous Silicon*. Springer, 2000.
- [4] F. F. Morehead, B. L. Crowder, and R. S. Title, "Formation of amorphous silicon by ion bombardment as a function of ion, temperature, and dose.," *Journal of Applied Physics*, vol. 43, no. 3, pp. 1112–1118, 1972.
- [5] J. W. M. Nastasi and J. K. Hirvonen, *Ion-Solid Interactions : Fundamentals and applications*. Cambridge University Press, 1996.
- [6] L. Pelaz, L. Marqués, and J. Barbolla, "Ion-beam-induced Amorphization and Recrystallization in Silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 11, p. 5947, 2004.
- [7] J. S. Custer, M. O. Thompson, D. C. Jacobson, J. M. Poate, S. Roorda, W. C. Sinke, and F. Spaepen, "Density of amorphous Si.," *Applied Physics Letters*, vol. 64, no. 4, pp. 437–439, 1994.
- [8] D. L. Williamson, S. Roorda, M. Chicoine, R. Tabti, P. a. Stolk, S. Acco, and F. W. Saris, "On the nanostructure of pure amorphous silicon.," *Applied Physics Letters*, vol. 67, no. 2, pp. 226–228, 1995.
- [9] "Le programme srim." <http://www.srim.org/>.
- [10] 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," *Physical Review B*, vol. 44, no. 8, pp. 3702–3725, 1991.

- [11] C. M. Borschel, *Ion-Solid Interaction in Semiconductor Nanowires*. PhD thesis, Friedrich Schiller University, 2012.
- [12] R. Zallen, *The physics of Amorphous Solids*. John Wiley & Sons, 1998.
- [13] W. Zachariasen, “The atomic arrangement in glass.,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54, no. 10, pp. 3841–3851, 1932.
- [14] D. E. Polk and D. S. Boudreaux, “Tetrahedrally coordinated random-network structure.,” *Physical Review Letters*, no. 2, pp. 92–95, 1973.
- [15] G. T. Barkema and N. Mousseau, “High-quality continuous random networks.,” *Physical Review B*, vol. 62, no. 8, pp. 4985–4990, 2000.
- [16] S. Pantelides, “Defects in amorphous silicon : A new perspective.,” *Physical Review Letters*, vol. 57, no. 23, pp. 2979–2982, 1986.
- [17] K. 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,” *Physical Review Letters*, vol. 82, no. 17, pp. 3460–3463, 1999.
- [18] S. Acco, D. Williamson, P. A. Stolck, 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,” *Physical Review B*, vol. 53, no. 8, p. 4415, 1996.
- [19] S. Acco, D. Williamson, W. van Sark, W. Sinke, W. van der Weg, A. Polman, and S. Roorda, “Nanoclustering of hydrogen in ion-implanted and plasma-grown amorphous silicon.,” *Physical Review B*, vol. 58, no. 19, pp. 12853–12864, 1998.
- [20] S. Acco, “Structural defects and hydrogen clustering in amorphous silicon.,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 227-230, pp. 128–132, 1998.
- [21] K. 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.,” *Physical Review Letters*, vol. 82, pp. 3460–3463, 1999.

- [22] P. A. Stolk, F. W. Saris, A. J. M. Berntsen, W. F. V. D. Weg, L. T. Sealy, R. C. Barklie, G. Krotz, and G. Muller, "Contribution of defects to electronic, structural, and thermodynamic properties of amorphous silicon.," *Journal of Applied Physics*, vol. 75, no. 11, p. 7266, 1994.
- [23] 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*, vol. 71, no. 13, p. 134205, 2005.
- [24] R. Karmouch, Y. Anahory, J.-F. Mercure, D. Bouilly, M. Chicoine, G. Bentoumi, R. Leonelli, Y. Q. Wang, and F. Schiettekatte, "Damage evolution in low-energy ion implanted silicon.," *Physical Review B*, vol. 75, no. 7, p. 075304, 2007.
- [25] G. van den Hoven, Z. Liang, L. Niesen, and J. Custer, "Evidence for vacancies in amorphous silicon," *Physical Review Letters*, vol. 68, no. 25, pp. 3714–3717, 1992.
- [26] S. Coffa, J. M. Poate, D. C. Jacobson, and A. Polman, "Impurity trapping and gettering in amorphous silicon.," *Applied Physics Letters*, vol. 58, no. 25, p. 2916, 1991.
- [27] S. Coffa, D. C. Jacobson, J. M. Poate, and F. Priolo, "Mechanisms of Ion-Beam-Enhanced Diffusion in Amorphous Silicon," *Appl. Phys. A*, vol. 54, pp. 481–484, 1992.
- [28] S. Coffa and J. M. Poate, "Hydrogen induced detrapping of transition metals in amorphous silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 59, no. 18, p. 2296, 1991.
- [29] S. Roorda, C. Martin, M. Droui, M. Chicoine, A. Kazimirov, and S. Kycia, "Disentangling Neighbors and Extended Range Density Oscillations in Monatomic Amorphous Semiconductors," *Physical Review Letters*, vol. 108, p. 255501, June 2012.

- [30] G. T. Barkema and N. Mousseau, "Identification of Relaxation and Diffusion Mechanisms in Amorphous Silicon.," *Physical Review Letters*, vol. 81, no. 9, pp. 1865–1868, 1998.
- [31] N. Mousseau and G. Barkema, "Activated mechanisms in amorphous silicon : An activation-relaxation-technique study.," *Physical Review B*, vol. 61, no. 3, pp. 1898–1906, 2000.
- [32] F. Valiquette and N. Mousseau, "Energy landscape of relaxed amorphous silicon," *Physical Review B*, vol. 68, no. 12, p. 125209, 2003.
- [33] R. Lutz and L. J. Lewis, "Stability of vacancies in amorphous silicon.," *Physical Review B*, vol. 47, no. 15, pp. 9896–9899, 1993.
- [34] E. Kim and Y. H. Lee, "Electronic structure of vacancies in amorphous silicon," *Physical Review B*, vol. 51, no. 8, pp. 5429–5432, 1995.
- [35] E. Kim, Y. H. Lee, C. Chen, and T. Pang, "Vacancies in amorphous silicon : A tight-binding molecular-dynamics simulation.," *Physical Review B*, vol. 59, no. 4, pp. 2713–2721, 1999.
- [36] C. R. Miranda, A. Antonelli, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, "Vacancy-like defects in a-Si : a first principles study.," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 338-340, pp. 400–402, 2004.
- [37] X. Urli, C. L. Dias, L. J. Lewis, and S. Roorda, "Point defects in pure amorphous silicon and their role in structural relaxation : A tight-binding molecular-dynamics study.," *Physical Review B*, vol. 77, p. 155204, 2008.
- [38] E. Snoeks, a. Polman, and C. A. Volkert, "Densification, anisotropic deformation, and plastic flow of SiO₂ during MeV heavy ion irradiation," *Applied Physics Letters*, vol. 65, no. 19, p. 2487, 1994.
- [39] C. A. Volkert, "Stress and plastic flow in silicon during amorphization by ion bombardment," *Journal of Applied Physics*, vol. 70, no. 7, p. 3521, 1991.

- [40] C. A. Volkert, "Radiation-enhanced plastic flow of covalent materials during ion irradiation.," *Materials Research Society Symposium Proceeding*, vol. 235, pp. 3–14, 1992.
- [41] C. A. Volkert, "Density changes and viscous flow during structural relaxation of amorphous silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 74, no. 12, p. 7107, 1993.
- [42] A. Witvrouw and F. Spaepen, "Viscosity and elastic constants of amorphous Si and Ge," *Journal of Applied Physics*, vol. 74, no. 12, p. 7154, 1993.
- [43] M. L. Brongersma, E. Snoeks, and a. Polman, "Temperature dependence of MeV heavy ion irradiation-induced viscous flow in SiO₂," *Applied Physics Letters*, vol. 71, no. 12, p. 1628, 1997.
- [44] M. L. Brongersma, E. Snoeks, T. van Dillen, and a. Polman, "Origin of MeV ion irradiation-induced stress changes in SiO₂," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 1, p. 59, 2000.
- [45] A. B. Bortz, M. H. Kalos, and J. L. Lebowitz, "A new algorithm for monte carlo simulation of ising spin systems.," *Journal of Computational Physics*, vol. 17, pp. 10–18, 1975.
- [46] A. Kara, O. Trushin, H. Yildirim, and T. S. Rahman, "Off-lattice self-learning kinetic monte carlo : application to 2d cluster diffusion on the fcc(111) surface.," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 21, p. 084213, 2009.
- [47] L. Xu and G. Henkelman, "Adaptive kinetic Monte Carlo for first-principles accelerated dynamics.," *Journal of Chemical Physics*, vol. 129, no. 11, p. 114104, 2008.
- [48] H. Xu, Y. Osetsky, and R. Stoller, "Simulating complex atomistic processes : On-the-fly kinetic Monte Carlo scheme with selective active volumes," *Physical Review B*, vol. 84, no. 13, pp. 1–4, 2011.

- [49] D. Konwar, V. J. Bhute, and A. Chatterjee, “An off-lattice, self-learning kinetic Monte Carlo method using local environments.,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 135, no. 17, p. 174103, 2011.
- [50] F. El-Mellouhi, N. Mousseau, and L. J. Lewis, “Kinetic activation-relaxation technique : An off-lattice self-learning kinetic Monte Carlo algorithm.,” *Physical Review B*, vol. 78, no. 15, p. 153202, 2008.
- [51] L. K. Beland, P. Brommer, F. El-Mellouhi, J.-F. Joly, and N. Mousseau, “Kinetic activation-relaxation technique,” *Physical Review E*, vol. 84, no. 4, p. 046704, 2011.
- [52] J.-F. Joly, L. K. Béland, P. Brommer, F. El-Mellouhi, and N. Mousseau, “Optimization of the Kinetic Activation-Relaxation Technique, an off-lattice and self-learning kinetic Monte-Carlo method.,” *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 341, p. 012007, 2012.
- [53] N. Mousseau, L. K. Béland, P. Brommer, J.-F. Joly, F. El-Mellouhi, E. Machado-Charry, M.-C. Marinica, and P. Pochet, “The Activation-Relaxation Technique : ART Nouveau and Kinetic ART,” *Journal of Atomic, Molecular, and Optical Physics*, vol. 2012, pp. 1–14, 2012.
- [54] *nauty and Traces User’s Guide (Version 2.5)*, 2013.
- [55] B. D. McKay, “Practical graph isomorphism.,” *Congressus Numerantium*, vol. 30, pp. 45–87, 1981.
- [56] G. Henkelman and H. Jónsson, “Long time scale kinetic Monte Carlo simulations without lattice approximation and predefined event table.,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 115, no. 21, p. 9657, 2001.
- [57] F. Hontinfinde, A. Rapallo, and R. Ferrando, “Numerical study of growth and relaxation of small c-60 nanoclusters.,” *Surface Science*, vol. 600, no. 5, pp. 995–1003, 2006.

- [58] T. F. Middleton and D. J. Wales, “Comparison of kinetic Monte Carlo and molecular dynamics simulations of diffusion in a model glass former,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 120, no. 17, pp. 8134–43, 2004.
- [59] Y. Fan, A. Kushima, S. Yip, and B. Yildiz, “Mechanism of Void Nucleation and Growth in bcc Fe : Atomistic Simulations at Experimental Time Scales,” *Physical Review Letters*, vol. 106, no. 12, pp. 1–4, 2011.
- [60] R. Malek and N. Mousseau, “Dynamics of lennard-jones clusters : A characterization of the activation-relaxation technique,” *Physical Review E*, vol. 62, no. 6 Pt A, pp. 7723–8, 2000.
- [61] E. Machado-Charry, L. K. Béland, D. Caliste, L. Genovese, T. Deutsch, N. Mousseau, and P. Pochet, “Optimized energy landscape exploration using the ab initio based activation-relaxation technique,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 135, no. 3, p. 034102, 2011.
- [62] H. Kallel, N. Mousseau, and F. Schiettekatte, “Evolution of the Potential-Energy Surface of Amorphous Silicon,” *Physical Review Letters*, vol. 105, no. 4, p. 045503, 2010.
- [63] E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gähler, M. Moseler, and P. Gumbsch, “Structural relaxation made simple,” *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 17, p. 170201, 2006.
- [64] B. Puchala, M. L. Falk, and K. Garikipati, “An energy basin finding algorithm for kinetic Monte Carlo acceleration,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 13, p. 134104, 2010.
- [65] W. Gropp and A. Skjellum, *Using MPI - 2nd Edition*. Cambridge, MA, USA : The MIT Press, 1999.
- [66] R. Vink, G. Barkema, W. van der Weg, and N. Mousseau, “Fitting the Stillinger–Weber potential to amorphous silicon,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 282, no. 2-3, pp. 248–255, 2001.

- [67] F. Stillinger and T. Weber, "Computer simulation of local order in condensed phases of silicon," *Physical Review B*, vol. 31, no. 8, p. 5262, 1985.
- [68] G. T. Barkema and N. Mousseau, "Event-Based Relaxation of Continuous Disordered Systems.," *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 21, pp. 4358–4361, 1996.
- [69] M. J. Demkowicz and A. S. Argon, "Liquidlike atomic environments act as plasticity carriers in amorphous silicon," *Physical Review B*, vol. 72, no. 24, p. 245205, 2005.
- [70] D. A. Drabold, "Topics in the theory of amorphous materials," *European Physical Journal B*, vol. 68, pp. 1–21, 2009.
- [71] P. Biswas, R. Atta-Fynn, and D. Drabold, "Reverse Monte Carlo modeling of amorphous silicon," *Physical Review B*, vol. 69, no. 19, pp. 1–5, 2004.
- [72] P. N. Keating, "Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure.," *Physical Review*, vol. 145, pp. 637–645, 1966.
- [73] F. El-Mellouhi, N. Mousseau, and L. Lewis, "Kinetic activation-relaxation technique : An off-lattice self-learning kinetic Monte Carlo algorithm.," *Physical Review B*, vol. 78, no. 15, pp. 1–4, 2008.
- [74] M. M.-C., C. Willaime, and N. Mousseau, "Energy landscape of small clusters of self-interstitial dumbbells in iron.," *Physical Review B*, vol. 83, no. 9, p. 094119, 2011.
- [75] J.-C. Pothier, F. Schiettekatte, and L. Lewis, "Flowing damage in ion-implanted amorphous silicon," *Physical Review B*, vol. 83, no. 23, pp. 1–9, 2011.
- [76] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. New York, NY, USA : Clarendon Press, 1987.
- [77] L. Verlet, "Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules.," *Physical Review*, vol. 159, p. 98, 1967.

- [78] G. J. Ackland, M. I. Mendeleev, D. J. Srolovitz, S. Han, and A. V. Barashev, "Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in α -iron.," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 16, pp. S2629–S2642, 2004.
- [79] J.-F. Joly, L. K. Béland, P. Brommer, and N. Mousseau, "Contribution of vacancies to relaxation in amorphous materials : A kinetic activation-relaxation technique study," *Physical Review B*, vol. 87, p. 144204, 2013.
- [80] R. Karmouch, J.-F. Mercure, Y. Anahory, and F. Schiettekatte, "Concentration and ion-energy-independent annealing kinetics during ion-implanted-defect annealing.," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 3, p. 031912, 2005.
- [81] S. Coffa, J. M. Poate, D. C. Jacobson, W. Frank, and W. Gustin, "Determination of diffusion mechanisms in amorphous silicon," *Physical Review B*, vol. 45, no. 15, pp. 8355–8358, 1992.
- [82] S. Coffa and J. M. Poate, "Dopant compensation effects on impurity trapping and electrical resistivity of ion implanted amorphous silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 63, no. 8, p. 1080, 1993.
- [83] S. Coffa, F. Priolo, and A. Battaglia, "Defect Production and Annealing in Ion-Implanted Amorphous Silicon," *Physical Review Letters*, vol. 70, no. 24, pp. 3756–3759, 1993.
- [84] F. Wooten, K. Winer, and D. Weaire, "Computer Generation of Structural Models of Amorphous Si and Ge," *Physical Review Letters*, vol. 54, no. 13, pp. 1392–1395, 1985.
- [85] G. B. McKenna, "Mechanical rejuvenation in polymer glasses : fact or fallacy ?," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 15, pp. S737–S763, 2003.
- [86] A. Knoll, D. Wiesmann, B. Gotsmann, and U. Duerig, "Relaxation kinetics of nanoscale indents in a polymer glass.," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 117801, 2009.

- [87] A. Shahin and Y. M. Joshi, “Irreversible aging dynamics and generic phase behavior of aqueous suspensions of laponite.,” *Langmuir*, vol. 26, pp. 4219–4225, 2010.
- [88] A. Amir, S. Borini, Y. Oreg, and Y. Imry, “Huge (but Finite) Time Scales in Slow Relaxations : Beyond Simple Aging.,” *Physical Review Letters*, vol. 107, no. 18, pp. 1–4, 2011.
- [89] G. L. Hunter and E. R. Weeks, “The physics of the colloidal glass transition.,” *Reports on Progress in Physics.*, vol. 75, no. 6, p. 066501, 2012.
- [90] J. P. Bouchaud, “Weak ergodicity breaking and aging in disordered systems.,” *Journal de Physique I*, vol. 2, no. 9, pp. 1705–1713, 1992.
- [91] L. Cugliandolo and J. Kurchan, “Analytical solution of the off-equilibrium dynamics of a long-range spin-glass model.,” *Physical Review Letters*, vol. 71, no. 1, pp. 173–176, 1993.
- [92] J. S. Langer, “Shear-transformation-zone theory of viscosity, diffusion, and stretched exponential relaxation in amorphous solids.,” *Physical Review E*, vol. 85, p. 051507, 2012.
- [93] W. Kob and J. L. Barrat, “Aging Effects in a Lennard-Jones Glass.,” *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 24, pp. 4581–4584, 1997.
- [94] A. Kerrache, N. Mousseau, and L. J. Lewis, “Crystallization of amorphous silicon induced by mechanical shear deformations.,” *Physical Review B*, vol. 84, p. 014110, 2011.
- [95] L. G. V. Gonçalves, C. J. DaSilva, and J. P. Rino, “Glass forming ability and alloying effect of a noble-metal-based glass former.,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 116, no. 4, pp. 1356–1359, 2012.

- [96] E. Snoeks, T. Weber, A. Cacciato, and A. Polman, "MeV ion irradiation-induced creation and relaxation of mechanical stress in silica.," *Journal of applied physics*, vol. 78, no. 7, pp. 4723–4732, 1995.
- [97] T. van Dillen, M. J. a. de Dood, J. J. Penninkhof, a. Polman, S. Roorda, and a. M. Vredenberg, "Ion beam-induced anisotropic plastic deformation of silicon microstructures," *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 18, p. 3591, 2004.
- [98] W.-L. Chan, K. Zhao, N. Vo, Y. Ashkenazy, D. Cahill, and R. Averback, "Stress evolution in platinum thin films during low-energy ion irradiation," *Physical Review B*, vol. 77, no. 20, pp. 1–11, 2008.
- [99] W. L. Chan and E. Chason, "Stress evolution and defect diffusion in Cu during low energy ion irradiation : Experiments and modeling," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 26, no. 1, p. 44, 2008.
- [100] K. Nordlund, M. Ghaly, R. Averback, M. Caturla, T. Diaz de la Rubia, and J. Tarus, "Defect production in collision cascades in elemental semiconductors and fcc metals.," *Physical Review B*, vol. 57, no. 13, pp. 7556–7570, 1998.
- [101] K. Nordlund and R. Averback, "Point defect movement and annealing in collision cascades," *Physical Review B*, vol. 56, no. 5, pp. 2421–2431, 1997.
- [102] M. Koster, "Modification of a-Si under 100 eV Si atom bombardment," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 180, no. 1-4, pp. 299–305, 2001.
- [103] M. Koster and H. M. Urbassek, "Damage production in a-Si under low-energy self-atom bombardment," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 2, p. 689, 2001.
- [104] M. Koster and H. Urbassek, "Damage production in low-energy Au and Si irradiation of a-Si : Influence of projectile mass," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 202, pp. 125–131, 2003.

- [105] N. Kalyanasundaram, M. Wood, J. B. Freund, and H. Johnson, "Stress evolution to steady state in ion bombardment of silicon," *Mechanics Research Communications*, vol. 35, no. 1-2, pp. 50–56, 2008.
- [106] K. Meinander and K. Nordlund, "Irradiation-induced densification of cluster-assembled thin films," *Physical Review B*, vol. 79, no. 4, pp. 1–11, 2009.
- [107] T. Edler and S. G. Mayr, "Mechanisms of stress generation during bombardment of Ge with keV ions : experiments and molecular dynamics simulations," *New Journal of Physics*, vol. 9, no. 9, pp. 325–325, 2007.
- [108] M. Demkowicz and A. S. Argon, "Autocatalytic avalanches of unit inelastic shearing events are the mechanism of plastic deformation in amorphous silicon," *Physical Review B*, vol. 72, no. 24, p. 245206, 2005.
- [109] M. Demkowicz, *Mechanisms of plastic deformation in amorphous silicon by atomistic simulation using the Stillinger-Weber potential*. PhD thesis, MIT, 2005.
- [110] M. Talati, T. Albaret, and a. Tanguy, "Atomistic simulations of elastic and plastic properties in amorphous silicon," *Europhys. Letters*, vol. 86, no. 6, p. 66005, 2009.
- [111] M. A. Hopcroft, W. D. Nix, and T. W. Kenny, "What is the young's modulus of silicon?," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 19, no. 2, 2010.
- [112] A. Witvrouw and F. Spaepen, "Viscosity and elastic constants of amorphous Si and Ge," *Journal of Applied Physics*, vol. 74, no. 12, p. 7154, 1993.
- [113] D. M. Follstaedt, J. A. Knapp, and S. M. Myers, "Mechanical properties of ion-implanted amorphous silicon," *Journal of Materials Research*, vol. 19, no. 1, pp. 338–346, 2003.
- [114] B. P. Uberuaga, A. F. Voter, K. E. Sickafus, A. Cleave, R. W. Grimes, and R. Smith, "Structure and mobility of radiation-induced defects in MgO," *Journal of Computer-Aided Materials Design*, vol. 14, no. S1, pp. 183–189, 2008.