



HAL
open science

Etude théorique à l'échelle nanométrique du carbure de silicium sous irradiation : modélisation classique et ab initio

Guillaume Lucas

► **To cite this version:**

Guillaume Lucas. Etude théorique à l'échelle nanométrique du carbure de silicium sous irradiation : modélisation classique et ab initio. Physique [physics]. Université de Poitiers, 2006. Français. NNT : . tel-00127786

HAL Id: tel-00127786

<https://theses.hal.science/tel-00127786>

Submitted on 29 Jan 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme national - arrêté du 7 août 2006)

École Doctorale : Sciences pour l'Ingénieur et Aéronautique
Secteur de Recherche : Milieux denses, matériaux et composants

Présenté par

Guillaume LUCAS

ÉTUDE THÉORIQUE A L'ÉCHELLE
NANOMÉTRIQUE DU CARBURE DE SILICIUM
SOUS IRRADIATION :
MODÉLISATION CLASSIQUE ET *AB INITIO*

Directeur de thèse : **Laurent PIZZAGALLI**

Soutenue le 27 octobre 2006

JURY

Serge BOUFFARD	Ingénieur chercheur CEA, CIRIL, Caen	Rapporteur
Guy TREGLIA	Directeur de recherche CNRS, CRMCN Marseille	Rapporteur
Jean-François BARBOT	Professeur, Université de Poitiers	Examineur
Marie-France BARTHE	Chargée de recherche CNRS, CERI Orléans	Examineur
Marjorie BERTOLUS	Ingénieur chercheur CEA, Cadarache	Examineur
Laurent PIZZAGALLI	Chargé de recherche CNRS, LMP Poitiers	Directeur de Thèse

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme national - arrêté du 7 août 2006)

École Doctorale : Sciences pour l'Ingénieur et Aéronautique
Secteur de Recherche : Milieux denses, matériaux et composants

Présenté par

Guillaume LUCAS

ÉTUDE THÉORIQUE A L'ÉCHELLE
NANOMÉTRIQUE DU CARBURE DE SILICIUM
SOUS IRRADIATION :
MODÉLISATION CLASSIQUE ET *AB INITIO*

Directeur de thèse : **Laurent PIZZAGALLI**

Soutenue le 27 octobre 2006

JURY

Serge BOUFFARD	Ingénieur chercheur CEA, CIRIL, Caen	Rapporteur
Guy TREGLIA	Directeur de recherche CNRS, CRMCN Marseille	Rapporteur
Jean-François BARBOT	Professeur, Université de Poitiers	Examineur
Marie-France BARTHE	Chargée de recherche CNRS, CERI Orléans	Examineur
Marjorie BERTOLUS	Ingénieur chercheur CEA, Cadarache	Examineur
Laurent PIZZAGALLI	Chargé de recherche CNRS, LMP Poitiers	Directeur de Thèse

Remerciements

En premier lieu, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Laurent pour m'avoir encadré et supporté pendant 3 ans et pour son rôle important dans l'écriture de ce manuscrit. Au-delà du caractère scientifique, je garderai gravé à jamais un très bon souvenir de ta bonne humeur habituelle. Je souhaite également remercier "le pôle simulation" du LMP : c'est-à-dire Sandrine Brochard, Pierre Beauchamp, et le nouveau venu Pierre Hirel. Je remercie également les gens du laboratoire avec qui j'ai pu échanger des mots : des simples bonjours dans les couloirs, aux discussions lors des réunions d'équipes, en passant par les impulsions verbales des parties de baby-foot avec les thésards et les étudiants de master.

Je n'oublierai pas non plus Marjorie Bertolus et Carole Valot, ainsi que leurs collègues du CEA Cadarache, pour leur soutien amical, scientifique, et voir financier...

Je pense aussi à tous mes amis de France et de Navarre que j'ai rencontrés durant ces quelques années passées dans cette douce ville de Poitiers.

Enfin je dédie cette thèse à mes parents pour m'avoir aidé à me réaliser et à ma femme Golpar (joonam) pour le soutien qu'elle a su m'offrir, en particulier en fin de (re-)rédaction.

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	ii
Table des figures	v
Liste des tableaux	viii
Introduction générale	1
1 Généralités	5
1.1 Le carbure de silicium	5
1.1.1 Historique et applications	5
1.1.2 Structures du carbure de silicium	8
1.2 Effets d'irradiation	10
1.2.1 Généralités	10
1.2.2 Effets d'irradiation dans le SiC	13
1.2.3 Modélisation des effets d'irradiations	14
1.2.4 Les méthodes issues de la mécanique quantique	15
1.2.5 Les potentiels empiriques	16
1.2.6 Méthodes Monte Carlo	17
1.3 Conclusion	17
2 Détermination des énergies seuils de déplacement	19
2.1 Définition	19
2.2 Détermination expérimentale	21
2.2.1 Moyens expérimentaux	21
2.2.2 Données expérimentales pour le SiC	23
2.3 Détermination théorique	25
2.3.1 Procédure	25
2.3.2 Etudes précédentes en dynamique moléculaire classique	25
2.4 Calculs en dynamique moléculaire classique	28
2.4.1 Les conditions périodiques	28
2.4.2 Pas de temps optimal	29
2.4.3 Influence de la taille de la boîte de simulation	30
2.4.4 Influence du thermostat	32

2.4.5	Résultats obtenus	34
2.4.6	Discussion	36
2.5	Calculs en dynamique moléculaire <i>ab initio</i>	38
2.5.1	Calculs préliminaires en <i>Sudden Approximation</i>	39
2.5.2	Faisabilité d'une détermination en dynamique moléculaire <i>ab initio</i>	40
2.5.3	Résultats	44
2.5.4	Discussion	48
2.6	Conclusion	49
3	Etude de la stabilité des paires de Frenkel	51
3.1	Structure et stabilité	51
3.1.1	Méthode de calcul	52
3.1.2	Défauts ponctuels	52
3.1.3	Paires de Frenkel	56
3.1.4	Discussion	60
3.2	Recombinaison des paires de Frenkel	61
3.2.1	Méthode	62
3.2.2	Migration des défauts ponctuels	62
3.2.3	Recombinaison des paires de Frenkel	64
3.2.4	Paires de frenkel considérées dans ce travail	65
3.2.5	Estimation du temps de vie	69
3.2.6	Bilan sur les mécanismes de recombinaison	70
3.3	Conclusion	73
4	Développement d'un potentiel SiC basé sur EDIP	75
4.1	Etat de l'art des potentiels SiC	76
4.2	Le potentiel EDIP original	76
4.3	Généralisation du potentiel EDIP au carbure de silicium	78
4.3.1	Obtention des paramètres	79
4.3.2	Terme correctif	80
4.4	Paramétrisation du potentiel	82
4.4.1	Base de données	83
4.4.2	Jeu de paramètres optimal	83
4.4.3	Description du potentiel	83
4.5	Tests	86
4.5.1	Propriétés du carbone	86
4.5.2	Propriétés du carbure de silicium	89
4.6	Applications	92
4.6.1	Energies de formation des défauts ponctuels	92
4.6.2	Carbure de silicium amorphe	93
4.6.3	Cœurs de dislocations	94
4.6.4	Détermination des énergies seuil de déplacement	96
4.7	Conclusion	98
	Conclusion générale	99

A	Théorie de la fonctionnelle de la densité	105
A.1	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	105
A.2	Les équations de Kohn et Sham	106
A.3	Approximations de l'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$	107
A.4	Base de fonctions et pseudopotentiels	108
B	La dynamique moléculaire	109
B.1	Propagation des équations du mouvement	110
B.2	Ensemble statistique	110
B.3	Dynamique moléculaire Car-Parrinello	111
C	Energie de formation des défauts ponctuels	113
D	Vibrations de réseau et enthalpie libre de Gibbs	117
E	La méthode <i>Nudged Elastic Band</i> (NEB)	121
F	L'algorithme de recuit simulé	125
	Bibliographie	127

Table des figures

1.1	Edward Goodrich Acheson, inventeur du <i>carborundum</i>	6
1.2	Schéma de principe d'un élément de combustible à particules.	7
1.3	Les trois principaux polytypes du SiC : 3C, 4H, et 6H.	8
1.4	Illustration du ralentissement d'une particule dans un matériau.	12
2.1	Définition de l'énergie seuil de déplacement.	20
2.2	Procédure de détermination d'une énergie seuil de déplacement.	26
2.3	Défaut placé au centre de la cellule de simulation, et ses images générées par des conditions périodiques.	29
2.4	Pas de temps optimal (C[100] PKA de 25 eV).	30
2.5	Interaction du PKA avec une lacune image.	31
2.6	Deux manières différentes d'appliquer le thermostat <i>velocity rescaling me- thod</i> sur une cellule de simulation.	33
2.7	Température en fonction du temps pour un C PKA de 25 eV selon la direction $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	34
2.8	Déplacement du PKA en fonction de son énergie initiale	36
2.9	Détermination de E_d en <i>Sudden Approximation</i> (SA).	39
2.10	C $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ PKA de 16 eV	46
3.1	Configuration relaxée de la paire de Frenkel A	57
3.2	Configuration relaxée de la paire de Frenkel B	58
3.3	Configuration relaxée de la paire de Frenkel C	59
3.4	Configuration relaxée de la paire de Frenkel D	59
3.5	Configuration relaxée de la paire de Frenkel E	60
3.6	Représentation schématique du Chemin réactionnel de la recombinaison d'une paire de Frenkel.	63
3.7	Recombinaison de la paire de Frenkel A	67
3.8	Recombinaison de la paire de Frenkel B	67
3.9	Recombinaison de la paire de Frenkel C	68
3.10	Recombinaison de la paire de Frenkel D	69
3.11	Recombinaison de la paire de Frenkel E	70
3.12	Spectres de phonons associés à la paire de Frenkel D et à l'état de transition pour sa recombinaison.	71
3.13	Bilan sur les recombinaison des paires de Frenkel.	72
4.1	Courbe d'énergie de cohésion du SiC avec le potentiel EDIP.	81

4.2	Interaction de paire V_2 avec le potentiel EDIP.	82
4.3	Interaction angulaire V_3 en fonction de la nature des liaisons mises en jeu.	85
4.4	Fonction de distribution radiale $g(r)$ pour le SiC amorphe.	95
4.5	Représentation du plan $(\bar{1}0\bar{1})$	96
D.1	spectre de phonons du 3C-SiC, entropie et énergie interne de vibration associées.	119
E.1	Exemple de NEB pour la réaction modèle $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$	123
F.1	L'algorithme du recuit simulé.	126
F.2	Exemple de recuit simulé.	127

Liste des tableaux

1.1	Quelques propriétés des trois principaux polytypes du carbure de silicium.	9
2.1	Données expérimentales sur les énergies seuils de déplacement dans le carbure de silicium (3C, 4H, et 6H).	24
2.2	Energies seuils de déplacement calculées (en eV) et les défauts associés dans le 3C-SiC, obtenus en MD classique	27
2.3	Effets de la taille de boîte et du thermostat sur les sous-réseaux de carbone et silicium.	32
2.4	Energies seuils de déplacement calculées dans le 3C-SiC avec le potentiel de Tersoff	35
2.5	E_d (en eV) calculées par Windl <i>et al.</i> en DM <i>Firebal96</i> .	38
2.6	Valeurs calculées de E_d (eV) dans le cadre de la <i>Sudden Approximation</i> .	40
2.7	Energies de formation des ponctuels neutres calculées avec <i>GP</i>	42
2.8	Energies seuils de déplacement du 3C-SiC, calculées en dynamique moléculaire <i>ab initio</i>	45
3.1	Energies de formations calculées des défauts ponctuels intrinsèques du 3C-SiC	54
3.2	Energies de formation E_f^{FP} des paires de Frenkel.	57
3.3	Energies d'activation expérimentales obtenues lors du recuit du SiC.	62
3.4	Energies d'activation théoriques pour la migration de défauts ponctuels.	63
3.5	Energies d'activation théoriques pour la recombinaison de paires de Frenkel.	65
3.6	Energies d'activation calculées (en eV) pour la recombinaison des différentes paires de Frenkel.	66
4.1	Paramètres du potentiel EDIP généralisé.	79
4.2	Détermination des paramètres croisés pour le potentiel EDIP généralisé.	80
4.3	Propriétés de la base de données choisies pour l'ajustement des paramètres	84
4.4	Propriétés du carbone avec le potentiel EDIP.	87
4.5	Energies de formation de défauts dans le diamant avec le potentiel EDIP.	88
4.6	Propriétés du dimère de carbone avec le potentiel EDIP.	89
4.7	Propriétés du massif de carbure de silicium calculées avec le potentiel EDIP	90
4.8	Propriétés du dimère SiC avec le potentiel EDIP.	91
4.9	Energies de formation de défauts ponctuels dans le 3C-SiC avec le potentiel EDIP.	92
4.10	Stabilité relative des dislocations vis non dissociées dans le <i>shuffle</i> (A) et le <i>glide</i> (C) pour le diamant et le 3C-SiC	97

4.11 Energies seuil de déplacement (en eV) du 3C-SiC avec le potentiel EDIP. . 97

Introduction générale

Depuis sa découverte en 1824, les propriétés exceptionnelles du carbure de silicium (SiC) ont suscité un grand intérêt. Dès que sa synthèse industrielle a été mise au point, le SiC fut d'abord utilisé pour ses propriétés mécaniques en tant qu'abrasif. Il est également parmi un des premiers semiconducteurs connus. En 1907, la première diode électroluminescente a été réalisée à partir de SiC. Sa large bande interdite, sa bonne conductivité et stabilité thermique, sa bonne tenue mécanique, et sa résistance aux rayonnements, font du carbure de silicium un excellent candidat pour des applications dans la microélectronique, ainsi que dans les domaines du nucléaire et du spatial.

Le marché des composants électroniques est dominé de manière hégémonique par le silicium. Actuellement, ce dernier permet de couvrir la quasi-totalité des besoins en composants électroniques. Néanmoins, la croissance des besoins en performance des composants conduit à atteindre de plus en plus souvent les limites des technologies à base de silicium. Une alternative consiste à faire appel à d'autres matériaux semiconducteurs, comme le carbure de silicium SiC qui possède plusieurs caractéristiques physiques très supérieures à celles du silicium, caractéristiques qui ouvrent des champs d'applications inaccessibles ce dernier. Le développement des technologies SiC est aujourd'hui limité par un certain nombre de verrous technologiques difficiles à dépasser ou à contourner. En effet la maîtrise de sa qualité cristallographique et son dopage délicat freinent l'engouement pour ce matériau. A terme, pour exploiter pleinement le potentiel du SiC, il est nécessaire de clairement identifier les défauts, en général électriquement actifs, qui se forment lors de sa croissance, ou au cours de son implantation ionique.

Dans le domaine nucléaire, le SiC est pressenti pour servir de matériau pour la quatrième génération de centrales nucléaires, en particulier pour les réacteurs à gaz caloporteur VHTR (*Very High Temperature Reactor*) et GFR (*Gaz Cooled Fast Reactor*). Les températures de fonctionnement élevées de ce type de réacteur (entre 900 et 1200 C) obligent à mettre au point des matériaux capables de supporter de telles températures en conditions d'irradiation. Le SiC devrait servir à enrober le combustible. De la sorte il agirait comme une barrière résistante assurant le confinement des produits de fission. Cette forme de conditionnement du combustible est considéré comme offrant un niveau de sûreté particulièrement élevé. Le choix du SiC pour jouer le rôle de barrière résistante est lié notamment à sa très haute conductivité thermique, sa température de fusion élevée, et sa faible absorption des neutrons.

Une meilleure compréhension des effets d'irradiation, endommageant le SiC, est une étape essentielle avant toute utilisation, aussi bien dans le domaine électronique pour mieux contrôler le dopage par implantation ionique, que dans le domaine nucléaire pour s'assurer de sa tenue mécanique sous irradiation. Dans les années précédentes, de nombreuses expériences ont été réalisées pour comprendre son comportement, apportant ainsi des données indispensables à la mise en œuvre de ce matériau. D'un point de vue fondamental, certaines expériences ont permis d'étudier les défauts induits par irradiation, et d'ébaucher ainsi les mécanismes liés à leur formation ou à leur disparition. Cependant l'expérimentation devient délicate quand il s'agit d'appréhender les processus se déroulant à une échelle nanoscopique. Les simulations numériques sont alors un complément idéal aux investigations expérimentales, et permettent une vision *in situ* de la génération des défauts élémentaires induits par irradiation. Au moyen de simulations atomistiques, cette thèse s'attache ainsi plus particulièrement aux mécanismes de formation, et de recombinaison de ces défauts, ainsi qu'aux énergies mises en jeu lors de ces processus dynamiques, comme les énergies seuils de déplacement ou les barrières d'activation.

Cette thèse se décompose en quatre chapitres :

- Le premier rappelle brièvement les principales propriétés et applications du carbure de silicium, depuis sa découverte à nos jours. Il décrit ensuite les effets de l'irradiation, de façon générale, puis en particulier sur le carbure de silicium. Enfin il dresse une liste non exhaustive de méthodes permettant de modéliser les processus d'endommagement induits par irradiation.
- Le second s'intéresse à la détermination des énergies seuils de déplacement du carbure de silicium. En effet, bien que des valeurs aient été empiriquement suggérées pour le SiC, il existe toujours une polémique quant à ces dernières du fait de la grande dispersion des résultats expérimentaux et théoriques. L'étude présentée dans cette thèse tente de lever le voile sur le sujet en abordant les processus de formation de paires de Frenkel par des simulations en dynamique moléculaire. Contrairement aux études atomistiques précédentes, l'originalité de ce travail est l'utilisation d'une méthode *ab initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettant d'atteindre un meilleur degré de précision. Après une étude préliminaire en dynamique moléculaire classique, la faisabilité d'une détermination *ab initio* est ensuite validée. Enfin, les résultats obtenus sur chacune des directions cristallographiques principales sont donnés.
- Le troisième aborde les mécanismes fondamentaux permettant la recombinaison des paires de Frenkel générées lors du calcul des énergies seuils de déplacement. Ces processus sont à la base de la guérison du carbure de silicium lors du recuit du matériau, et sont encore mal connus. Grâce à des calculs en DFT, la stabilité des défauts ponctuels intrinsèques du SiC a d'abord été étudiée, puis celles des différentes configurations de paires de Frenkel. Leurs énergies de formation ont ainsi été obtenues. Finalement, les barrières d'activation nécessaires à leur recombinaison et les mécanismes associés ont été déterminés au moyen d'une méthode de recherche d'états de transition appelée *Nudged Elastic Band* (NEB).
- Le dernier chapitre expose le développement d'un nouveau potentiel empirique pour le carbure de silicium, dans le but d'étudier les effets d'irradiation sur des échelles de

temps et d'espace inaccessibles par les méthodes *ab initio*. La motivation provient essentiellement du fait qu'il existe peu de potentiels empiriques pour le carbure de silicium, en particulier pour décrire de façon satisfaisante les défauts ponctuels et étendus dans ce matériau. Le nouveau potentiel, basé sur le potentiel EDIP, originellement développé pour décrire les défauts dans le silicium, a été généralisé au SiC. Dans une première partie, la forme du potentiel EDIP est détaillée. Ensuite les modifications apportées à ce potentiel pour l'adapter au SiC sont présentées, et le meilleur jeu de paramètres obtenu est alors testé sur un grand nombre de propriétés du carbone et du SiC. Finalement le potentiel est appliqué à l'étude de défauts ponctuels, de cœurs de dislocations, et du SiC amorphe, ainsi qu'à la détermination des énergies seuils de déplacement.

Chapitre 1

Généralités

Ce chapitre présente différents faits et résultats bien connus concernant d'une part le SiC et d'autre part l'irradiation et sa modélisation. Tout d'abord quelques faits historiques sur la découverte du carbure de silicium, ainsi que ses applications seront décrits. La structure et les propriétés de ce matériau sont ensuite exposés brièvement. Enfin, les effets d'irradiation et la modélisation de ces effets sur les matériaux en général, puis sur le carbure de silicium en particulier, sont discutés.

1.1 Le carbure de silicium

1.1.1 Historique et applications

Le carbure de silicium (SiC) fut observé pour la première fois en 1824 par le scientifique suédois Jöns Jacob Berzelius [1]. A ce moment là, les propriétés du SiC n'étaient pas connues. Plus tard, Edward Goodrich Acheson, après avoir fait fondre du carbone et des silicates d'aluminium dans un four à arc électrique, découvrit des cristaux brillants et hexagonaux sur l'électrode de carbone. Il nomma à tort ces cristaux *Carborundum* pensant qu'ils étaient constitués essentiellement de carbone et d'alumine (qui est appelée en minéralogie *Corundum*). En 1893, c'est donc sous le nom de *Carborundum* que sa découverte fut brevetée et commercialisée en tant que matériau abrasif [2] (figure 1.1). Ce n'est que plus tard qu'il réalisa qu'il s'agissait en fait de carbure de silicium. Par la suite, il utilisa du carbone et du sable fondu. Ce procédé est d'ailleurs toujours utilisé dans une forme amélioré, et connu sous le nom de méthode Acheson. En 1907, la première diode électroluminescente est fabriquée à partir de SiC [3].

Le carbure de silicium n'est pas seulement un matériau synthétique, mais peut se trouver, bien que rarement, dans la nature. En 1904, Ferdinand Henri Moissan le découvrit

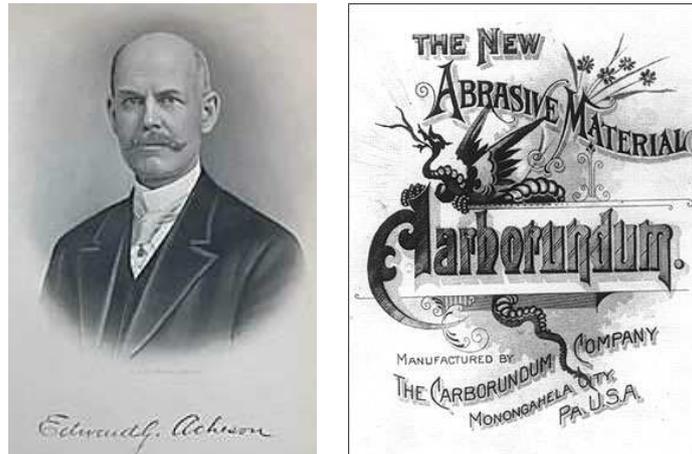


FIG. 1.1 – *Edward Goodrich Acheson, inventeur du carborundum.*

en Arizona dans le canyon *Diablo Meteor Crater* en examinant des météorites. Comme le SiC requiert des conditions élevées de pressions et de température pour être synthétisé il ne peut uniquement être trouvé à l'état naturel dans les météorites ou les pierres volcaniques comme la kimberlite. En l'honneur de son découvreur, les minéralogistes ont appelé le matériau moissanite, qui est toujours son nom couramment utilisé en joaillerie. Ce matériau est d'ailleurs réputé pour son éclat et son brillant, qui sont supérieurs au diamant.

Le SiC est également beaucoup utilisé en métallurgie en tant que désoxydant. Dans le domaine des céramiques, sa grande dureté (9.3 sur l'échelle de Mohs contre 10 pour le diamant) et son haut point de fusion l'ont rendu utile comme base pour des poudres céramiques. Dans le domaine de l'industrie électronique, les premières réalisations ont pu être faites dans les années soixantes avec l'avènement de méthodes de synthèse permettant d'obtenir des matériaux de bonne qualité indispensable pour ces applications. Dans ce but un procédé de déposition chimique en phase vapeur (CVD) a été inventé par J.A. Lely (1955), puis modifié par Y. M. Tairov (1977) avec pour résultats des monocristaux ayant une faible densité de défauts.

Même si aujourd'hui le silicium est encore de très loin le matériau le plus répandu pour la fabrication de composants, son usage dans les applications à hautes températures et à hautes fréquences est plutôt limité. Le SiC est une des alternatives les plus prometteuses, parce qu'il a toutes les propriétés désirées (barrière de Schottky élevée, courant de rupture important, conductivité thermique élevée, haute densité de courant, faible courant de fuite,...) et qu'il possède en plus une certaine compatibilité avec le silicium dont les technologies ont été très largement développées et maîtrisées. Parmi les problèmes liés à son utilisation dans ce domaine d'applications figure la croissance de cristaux de haute qualité avec une faible densité de défauts. Un autre problème est le dopage du carbure de silicium pour la création de matériaux dopés *n* ou *p*. Du fait de la faible diffusivité des dopants dans le SiC, le dopage doit être réalisé par implantation ionique, ce qui en-

dommage dramatiquement le réseau cristallin dans la région implantée. Pour y remédier, un recuit est normalement effectué après implantation. Il s'agit alors de guérir la zone endommagée, tout en conservant les dopants à la bonne place dans le matériau. Afin de maîtriser parfaitement les effets du recuit sur le SiC, il est nécessaire de comprendre le comportement des défauts ponctuels, c'est à dire leurs mécanismes de formation, de migration, et de recombinaison, d'agrégation et leur interactions avec les impuretés.

Il existe un autre domaine d'applications pour lequel le carbure de silicium pourrait devenir un matériau de choix. Il s'agit de l'utilisation du SiC dans les réacteurs nucléaires du futur. En effet parmi les réacteurs pressentis pour la quatrième génération de centrales nucléaires [4], les réacteurs à gaz caloporteurs semblent les plus prometteurs : le VHTR (*Very High Temperature Reactor*) et le GFR (*Gaz Cooled Fast Reactor*), fonctionnant tous deux à très haute température (respectivement 1000-1200 °C et 850-950 °C). Les problèmes technologiques à résoudre avant leur mise en service sont la mise au point de matériaux capables de résister à de hautes températures sous irradiation. Le combustible de ces deux réacteurs devrait se présenter sous la forme de particules millimétriques enrobées de pyrocarbone et de carbure de silicium, agglomérées sous la forme de cylindres, eux-même insérés dans les éléments combustibles, comme présenté sur la figure 1.2. Dans cette configuration le carbure de silicium agit comme une barrière résistante assurant le confinement des produits de fission. Cette forme de conditionnement du combustible est donc considérée comme offrant un niveau de sûreté particulièrement élevé. Le choix du SiC pour jouer le rôle de barrière résistante est lié à ses propriétés exceptionnelles : grande dureté, très haute conductivité thermique, température de fusion élevée, bonne stabilité chimique, absence de changement de phase problématique, faible absorption des neutrons. Il reste cependant à évaluer et simuler le comportement du SiC en réacteur, et à étudier les mécanismes fondamentaux des effets d'irradiation sur ce matériau.

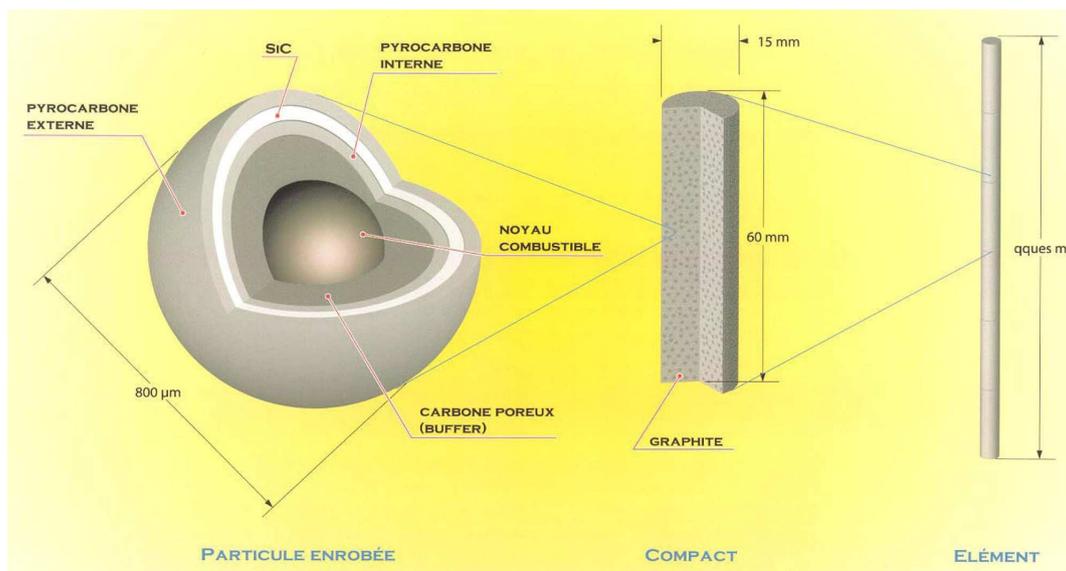


FIG. 1.2 – Schéma de principe d'un élément de combustible à particules.

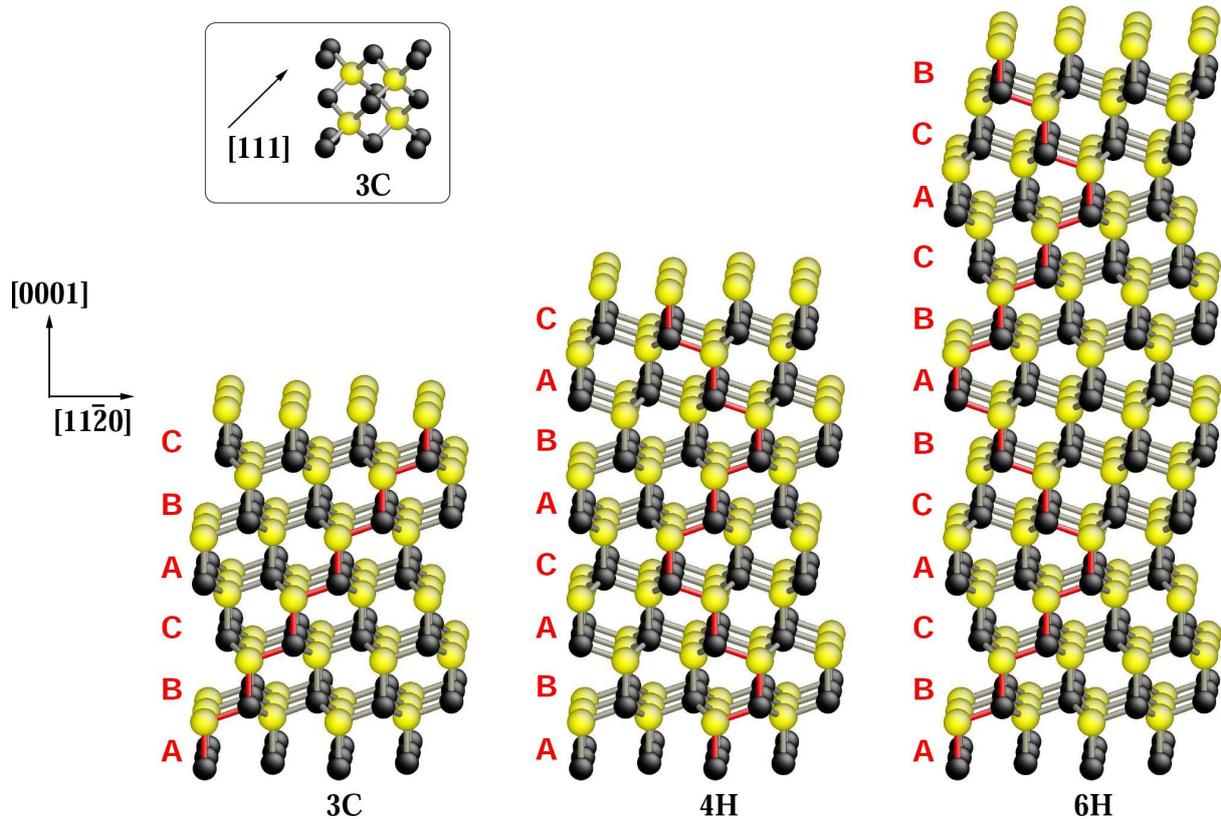


FIG. 1.3 – Les trois principaux polytypes du SiC : 3C, 4H, et 6H orientés selon l'axe $[0001]$ avec les séquences d'empilement. Dans l'encadré, le 3C-SiC est présenté avec une maille cubique. L'axe $[111]$ est équivalent à l'axe $[0001]$ en notation hexagonale. Les liaisons, en rouge, mettent en évidence la séquence d'empilement des bicouches SiC selon l'axe vertical.

1.1.2 Structures du carbure de silicium

Pour une température et une pression données, le carbure de silicium possède la propriété de ne pas cristalliser dans une structure unique. Contrairement à des matériaux comme le silicium ou le carbone, le SiC peut prendre forme sous diverses structures, appelés polytypes. De nombreux polytypes du SiC sont connus (plus de 200), ne différant que très peu du point de vue de leur stabilité énergétique [5–7]. Les polytypes les plus importants sont la phase cubique 3C, et les phases hexagonales 4H et 6H. Tous les polytypes ont le même ordre local, avec un coordination tétraédrique et des liaisons sp^3 entre les atomes de carbone et de silicium. Ils diffèrent les uns des autres par la manière dont les bicouches SiC sont empilées les unes sur les autres selon la direction $\langle 111 \rangle$ pour le polytype cubique et $\langle 1000 \rangle$ pour les polytypes hexagonaux. L'orientation des différents axes indiquée sur la figure 1.3 sera utilisée dans le reste du manuscrit.

Dans le 3C-SiC, toutes les bicouches ont la même orientation, résultant en une structure de type zinc-blende, avec une séquence d'empilement ABC(ABC...). Remarquons que

dans le 3C-SiC, il y a 6 directions $\langle 100 \rangle$ équivalentes, 12 directions $\langle 110 \rangle$, 4 directions $\langle 111 \rangle$, et 4 directions $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$.

Chaque bicouche peut conceptuellement être pivotée de 60° autour d'un axe $[1000]$. La manière avec laquelle cette opération est effectuée sur chacune des bicouches permet d'aboutir aux autres polytypes avec un certain ordre d'empilement. Le polytype 4H, montré au centre de la figure 1.3 a une périodicité de quatre bicouches caractérisée par une séquence d'empilement ABAC(ABAC...). À droite, le polytype 6H avec une périodicité de six bicouches et une séquence d'empilement ABCACB(ABCACB...) est présenté.

Du fait de la rotation des bicouches, l'ordre local change pour les seconds voisins. Par conséquent, les sites du réseau peuvent être divisés en sites (quasi-)cubiques (pas de rotation de la bicouche), et en sites hexagonaux (rotation de 60°). Alors que le polytype 3C contient uniquement des sites cubiques, le 4H possède un nombre égal de sites cubiques et hexagonaux. Dans le 6H, un tiers des sites sont hexagonaux, les autres sites étant cubiques.

Contrairement aux surfaces pour lesquelles des mécanismes de reconstruction différents peuvent survenir, il apparaît que la stabilité et les barrières de migration des défauts ponctuels et des petits clusters varient faiblement d'un polytype à l'autre [8]. Il en est de même pour les structures locales des défauts ponctuels. Il faut toutefois garder en mémoire qu'il existe une différence majeure du point de vue de la structure électronique entre le 3C-SiC et les polytypes hexagonaux. Comme le montre le tableau 1.1, la largeur de la bande interdite E_g est beaucoup plus petite pour le 3C-SiC que pour le 4H ou 6H, ce qui peut affecter le nombre d'états de charge possible d'un défaut : un niveau localisé dans la bande interdite du 4H ou du 6H peut tomber dans la bande de conduction pour le 3C, de telle sorte que le nombre d'états de charge d'un défaut peut changer avec le polytype.

Polytypes	Empilement	a (Å)	c (Å)	E_g (eV)	Hexagonalité (%)
3C	ABC	4.3596		2.39	0
4H	ABAC	3.0730	10.0530	3.26	50
6H	ABCACB	3.0806	15.1173	3.08	33

TAB. 1.1 – Quelques propriétés des trois principaux polytypes du carbure de silicium. L'hexagonalité est définie par le pourcentage de sites hexagonaux.

1.2 Effets d'irradiation

1.2.1 Généralités

Différents phénomènes liés à l'irradiation peuvent se produire lors d'une implantation ionique (par exemple pour introduire des dopants dans un semiconducteur afin d'obtenir certaines propriétés électriques), ou bien encore au niveau des matériaux constituant un réacteur de fission ou de fusion nucléaire (aussi bien le combustible que les matériaux de structure). Les effets d'irradiation résultent des interactions particule-matière qui induisent des dommages aux matériaux. Ces dommages peuvent aboutir à la formation d'une microstructure modifiant les propriétés du matériau irradié, ce qui peut se traduire, par exemple, par un durcissement et une fragilisation du matériau, une augmentation de la conductivité électrique ou bien encore une diminution de la conductivité thermique. La compréhension des phénomènes mis en jeu lors des processus d'irradiation est indispensable pour concevoir et améliorer les matériaux subissant de telles conditions, tout particulièrement quand il s'agit d'assurer le bon fonctionnement et la sécurité d'une installation nucléaire.

Processus de ralentissement

En passant au travers de la matière, les particules incidentes, rapides et chargées, sont ralenties en perdant graduellement leur énergie. Le pouvoir d'arrêt, c'est-à-dire la perte d'énergie moyenne de la particule par unité de longueur, dépend de la nature et de l'énergie de la particule, et des propriétés du matériau qu'elle traverse. Dans les matériaux cristallins, la particule incidente peut parfois être canalisée dans certaines directions cristallographiques, avec peu de collisions avec les noyaux. Ainsi le pouvoir d'arrêt dépend fortement de la structure du matériau.

A haute énergie, les particules décèlent principalement par des interactions de type inélastiques avec les électrons du réseau et se déplacent pratiquement en ligne droite. Quand elles ont suffisamment ralenti, les collisions élastiques avec les noyaux deviennent de plus en plus probables, et finissent par dominer le ralentissement. Les matériaux possèdent une propriété appelée énergie seuil de déplacement. Cette dernière est l'énergie minimale à transférer à un atome pour le déplacer et créer une paire de Frenkel (une lacune et un défaut interstitiel). Si des ions du matériau reçoivent des énergies suffisantes, ils sont expulsés de leur site cristallin. Il peut ainsi se produire une succession de collisions tant que les énergies transférées sont significatives. Ces collisions élastiques sont la principale cause de production de dommages lors des irradiations.

L'interaction de particules énergétiques avec la matière s'effectue donc selon deux mécanismes distincts, et la perte d'énergie par unité de longueur s'écrit sous la forme

d'une somme entre une contribution électronique et une contribution nucléaire :

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{électronique}} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{nucléaire}}. \quad (1.1)$$

Ces deux phénomènes de perte d'énergie provoquent le ralentissement de la particule, et à terme son arrêt si le matériau est suffisamment épais.

La perte d'énergie causée par l'interaction avec le cortège électronique des noyaux est le phénomène majoritaire pour les particules très énergétiques. Ces interactions sont à l'origine de l'ionisation et l'excitation des atomes percutés. Ces interactions correspondent à de faibles transferts énergétiques, comme la masse des électrons est très faible par rapport à la masse de la particule incidente. Cependant du fait de la grande densité d'électrons, la fréquence de ces collisions est très élevée. Au-delà de plusieurs MeV, le ralentissement électronique peut être déterminé théoriquement, par la formule de Bethe-Bloch. A des énergies inférieures à 100 keV, il devient très difficile de déterminer le pouvoir d'arrêt électronique théoriquement. Plusieurs formules semi-empiriques ont été proposées. Le modèle le plus souvent utilisé est celui de Ziegler, Biersack, et Littmark [9], implémenté dans le code TRIM/SRIM [10].

La perte d'énergie due aux collisions élastiques avec les noyaux est quant à elle le phénomène prépondérant aux basses énergies. Comme les masses des atomes et des particules incidentes sont du même ordre de grandeur (sauf pour les électrons), les énergies transférées sont élevées, et des déplacements atomiques interviennent. Les collisions nucléaires élastiques donnent lieu à des changements rapides de direction. En connaissant la forme du potentiel répulsif $V(r)$ entre deux atomes, il est possible de calculer le pouvoir d'arrêt nucléaire.

A très faible distance l'interaction entre deux noyaux est essentiellement coulombienne. Cependant les distances d'approche lors des collisions élastiques font que les électrons écrantent les noyaux. Le potentiel répulsif peut alors être décrit comme un potentiel de Coulomb multiplié par une fonction d'écran $\phi(r/a)$:

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2} \phi\left(\frac{r}{a}\right), \quad (1.2)$$

où $\phi(r/a) \rightarrow 1$ quand $r \rightarrow 0$. Z_1 et Z_2 correspondent aux charges des deux noyaux en interaction, r à leur distance de séparation, et a au paramètre d'écran.

Un grand nombre de potentiels répulsifs et de fonctions d'écran ont été proposés, certains dérivés de manière semi-empiriques, d'autres à partir de calculs théoriques. Un des plus utilisés est celui donné par Ziegler, Biersack and Littmark, appelé le potentiel répulsif ZBL [9]. Il a été construit en ajustant une fonction d'écran universelle à des potentiels calculés pour une grande variété de paires d'atomes. Le paramètre d'écran et la fonction ont les formes suivantes :

$$a = \frac{0.8854a_0}{Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}}, \quad (1.3)$$

et

$$\phi(x) = 0.1818e^{3.2x} + 0.5099e^{-0.9423x} + 0.2802e^{-0.4029x} + 0.02817e^{-0.2016x}, \quad (1.4)$$

où $x = r/a_0$.

Il est possible d'obtenir des potentiels répulsifs plus précis en utilisant des méthodes de mécanique quantique [11].

Domages induits par une cascade de collisions

Dans la deuxième partie de sa trajectoire, la particule incidente transfère par des élastiques une grande quantité d'énergie aux ions de la cible. Lorsque les énergies transmises sont très supérieures aux énergies seuils de déplacement (de l'ordre de 10-50 eV), les atomes cibles vont alors pouvoir quitter leur site cristallin, et se comporter à leur tour comme des projectiles engendrant de nouvelles successions de collisions (déplacements secondaires). L'ensemble de ces collisions atomiques successives est appelé une cascade de collision (voir figure 1.4).

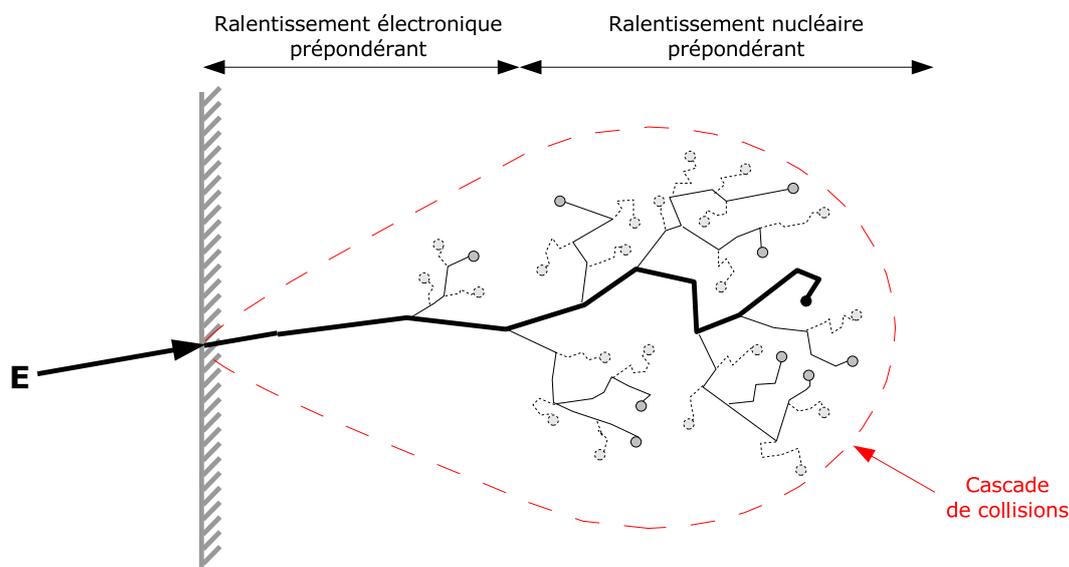


FIG. 1.4 – Illustration du ralentissement d'une particule dans un matériau.

D'une façon générale, une cascade de collision peut être décrite en trois phases successives :

- une phase de collision très courte (0.1 à 1 ps) pendant laquelle il y a formation de nombreux défauts. Le déplacement d'atomes a pour conséquence la production de défauts ponctuels (et aussi d'amas de défauts) de type lacunaires et auto-interstitiels. Puisque l'atome déplacé laisse derrière lui une lacune et va se positionner entre les sites de réseau. Le défaut d'irradiation élémentaire est donc la paire de Frenkel.

- une phase de relaxation (quelques ps) où de nombreuses paires de Frenkel se recombinaient, car les atomes ont conservé des vitesses importantes après les collisions. De fait, la température est localement élevée, avec des maxima possibles de l'ordre de 10^3 à 10^4 K.
- une phase de refroidissement pendant laquelle la température s'équilibre avec le milieu environnant par conduction thermique.

Ces deux dernières phases sont généralement qualifiées de pointe thermique. Quand le matériau se refroidit, il reste habituellement une grande quantité de défauts dans le cristal. Ces défauts sont de différentes natures. Ils peuvent être par exemple des lacunes ou des interstitiels (paires de Frenkel). Mais, suite à leur migration et leur agglomération, des défauts plus complexes peuvent également se former, comme des agrégats ou des boucles de dislocations. L'étude de la formation des défauts élémentaires induits dans le carbure de silicium par irradiation, ainsi que les énergies seuils de déplacement associées fera l'objet du chapitre 2 de cette thèse.

Le type des dommages produits par irradiation varie énormément en fonction de la nature des particules incidentes, de la nature du matériau, et de la température d'irradiation. Cependant, pour les métaux et les semiconducteurs, un comportement global peut être donné. Pour les faibles doses d'irradiation, des défauts isolés sont formés essentiellement. L'équation de Kinchin-Pease [12] permet d'estimer grossièrement leur concentration, en fonction de l'énergie déposée dans le matériau et de l'énergie seuil de déplacement du matériau. A partir d'une certaine dose, l'endommagement du matériau engendre un désordre qui peut aller jusqu'à l'amorphisation de celui-ci. Cette amorphisation se traduit par une forte augmentation du volume du matériau, qui peut s'avérer catastrophique pour l'application à laquelle il est destiné. Le matériau peut également recristalliser sous certaines conditions.

Pendant le bombardement, il peut se produire la diffusion et la recombinaison de ces défauts, ce phénomène dépendant très fortement de la température d'irradiation. Si cette dernière est élevée, la diffusion est favorisée, et le taux de recombinaison est donc plus important. La stabilité et les processus de recombinaison des paires de Frenkel induites par irradiation seront abordés au chapitre 3.

1.2.2 Effets d'irradiation dans le SiC

Ce chapitre dresse de façon non exhaustive un tableau des effets induits par l'irradiation dans le carbure de silicium. La force et la nature covalente des liaisons dans le carbure de silicium permettent de stabiliser un grand nombre de défauts induits par irradiation, et ce jusqu'à des températures élevées.

Expérimentalement, après irradiation et recuit, les défauts intrinsèques du SiC ont été étudiés par diverses techniques telles que la résonance paramagnétique des électrons (RPE), la spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS), la photoluminescence

(PL), et la spectroscopie d'annihilation de positons (SAP). Certains défauts ont pu être observés jusqu'à 1300 °C-1700 °C, comme par exemple les centres PL D_I [13–15] et D_{II} [16], ainsi que les centres DLTS Z_1/Z_2 et E_1/E_2 dans le 4H-SiC et le 6H-SiC [17] respectivement. Le centre PL D_I a été attribué à une paire d'antisites $C_{Si} - Si_C$ [18], tandis que le centre D_{II} a été relié à des interstitiels de carbone [19] ou des clusters d'interstitiels [20, 21]. En fonction des conditions expérimentales, certains centres augmentent en intensité pendant le traitement thermique entre 500 °C et 1200 °C, quand d'autres relatifs aux lacunes disparaissent progressivement [22, 23]. Les lacunes et les interstitiels jouent le rôle d'intermédiaire de diffusion pour d'autres défauts ponctuels beaucoup moins mobiles comme les clusters de défauts. Les défauts reliés aux lacunes ont été étudiés par SAP [24–26] et RPE [27–31] dans le SiC irradié. En SAP, les défauts reliés aux lacunes de carbone et de silicium peuvent être distingués au moyen d'une différence considérable dans les temps de vie de positons, comme prédit par la théorie [32]. Certains centres en RPE ont également été identifiés comme des lacunes isolées de silicium [27–29] et de carbone [30, 31], et leur attribution a été vérifiée théoriquement [33, 34].

Le carbure de silicium commence à s'amorphiser à partir d'une dose d'environ 0.3 dpa à basse température en fonction des conditions d'irradiation [35, 36]. Lorsque la température augmente, les doses nécessaires à l'amorphisation deviennent plus importantes, et celle-ci devient très difficile à partir de 500 K [37]. Bien que l'amorphisation du carbure de silicium ait été largement étudiée, il subsiste toujours une controverse sur l'ordre chimique à courte distance. Certaines études expérimentales ont montré que les réseaux de SiC amorphe possèdent un ordre chimique très important, consistant essentiellement en des liaisons hétéronucléaires $C - Si$ [38, 39]. D'un autre côté, il existe des évidences expérimentales et théoriques pour la formation de liaisons homonucléaires $Si - Si$ et $C - C$ à courte distance [40, 41]. Il semble que le désordre chimique à courte distance dans le SiC amorphe, décrit par le rapport entre le nombre de liaisons homonucléaires et hétéronucléaires, dépende des conditions d'irradiation et de l'historique thermique du matériau. D'un point de vue mécanique, la dureté du carbure de silicium augmente de 10 % avant amorphisation, mais chute de près de 50 une fois le SiC devenu totalement amorphe. De même le module élastique du matériau amorphe décroît de 25 à 50 % [37, 42, 43].

Bien qu'observés, de nombreux effets restent à expliquer. Le recours à des simulations numériques rend possible l'étude des mécanismes élémentaires d'irradiation sur des échelles de temps et d'espace inaccessibles expérimentalement.

1.2.3 Modélisation des effets d'irradiations

La modélisation numérique du comportement des matériaux sous irradiation est devenu un outil fiable pour étayer les investigations scientifiques et compléter les approches expérimentales. La modélisation est possible à plusieurs échelles en fonction du problème à traiter : de la description atomistique au continuum, avec des méthodes stochastiques et d'intégration. Il paraît évidemment inconcevable de vouloir traiter un système macroscopique.

rique avec une description atomistique (nombre d'atomes 10^{23}). De plus le passage d'une échelle de temps ou d'espace à une autre plus grande se fait toujours par une réduction du nombre de degrés de liberté du système, les modèles devenant de plus en plus grossiers. Les paramètres requis pour passer d'une échelle à une échelle supérieure doivent être correctement identifiés afin de conserver les informations pertinentes du modèle le plus précis.

Aux échelles fines se trouvent les méthodes de mécanique quantique permettant la description précise des phénomènes nanoscopiques. Ensuite les simulations atomistiques mettant en jeu des potentiels empiriques sont des outils pour explorer des systèmes pouvant atteindre désormais plusieurs millions d'atomes sur des échelles de temps de l'ordre de quelques nanosecondes. L'accès aux échelles supérieures de temps et d'espace est réalisable en utilisant des méthodes stochastiques de type Monte Carlo. Finalement le monde macroscopique peut se modéliser par des représentations aux dérivées partielles continues.

1.2.4 Les méthodes issues de la mécanique quantique

La mécanique quantique permet de décrire la structure électronique de la matière. Beaucoup de méthodes permettant de résoudre l'équation de Schrödinger en sont issues. Elles ne requièrent à priori que de spécifier les espèces atomiques en présence, sans introduire de paramètres issus de l'expérience. Ces méthodes sont couramment désignées sous le terme de méthodes *ab initio* (ou premiers principes).

La prédiction de la structure électronique et de la géométrie d'un système se fait en calculant l'énergie totale du système et en minimisant cette énergie par rapport aux coordonnées électroniques et atomiques. Comme il existe une grande différence de masse entre les électrons et les atomes, une approximation permet de découpler le mouvement de ces deux espèces, en considérant que les électrons répondent instantanément aux mouvements des atomes. De cette manière, les variables électroniques et atomiques peuvent être séparées dans la fonction d'onde du système

$$\Psi(\{\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i\}) = \Psi_{el}(\{\mathbf{R}_I\}; \{\mathbf{r}_i\}) \Psi_{at}(\{\mathbf{R}_I\}). \quad (1.5)$$

Cette approximation s'appelle l'approximation de Born-Oppenheimer. Elle réduit le problème de l'équation de Schrödinger à la structure électronique dans une configuration atomique fixée $\{\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i\}$. Malgré cette simplification la complexité du problème reste formidable. En particulier les interactions électron-électron restent un problème toujours difficile à traiter.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [44, 45] s'est révélée être une méthode très attractive pour traiter la structure électronique d'atomes, de molécules, ou de solides dans leur état fondamental (voir l'annexe A pour les concepts essentiels de cette méthode). La DFT autorise aujourd'hui d'aborder des systèmes contenant quelques centaines d'atomes, et des temps de simulation de quelques picosecondes sur un ordinateur

de bureau. Malheureusement le temps de calcul croît comme N^3 pour les algorithmes standards (N étant le nombre d'atomes du système), ce qui limite grandement son usage pour de larges systèmes. Des méthodes ont été récemment développées [46, 47] afin de pouvoir traiter un système avec un temps de calcul croissant linéairement avec le nombre d'atomes : ce sont les méthodes dites d'ordre N ($\mathcal{O}(N)$). Contrairement aux potentiels empiriques, l'utilisation des méthodes $\mathcal{O}(N)$ dans le cadre de la DFT n'est pas encore très répandue car elles souffrent encore de certains défauts.

Dans le carbure de silicium, la DFT a été utilisée pour étudier la stabilité et la migration de défauts intrinsèques, et de dopants qui peuvent être induits par des phénomènes d'irradiation [34]. Elle permet également l'attribution de certains signaux observés expérimentalement, comme par exemple en résonance paramagnétique des électrons [48]. La structure du SiC amorphe a aussi été étudié par Finocchi *et al.* par dynamique moléculaire Car-Parrinello [40].

1.2.5 Les potentiels empiriques

Les méthodes *ab initio* présentées dans la section précédente sont assez précises mais limitées au plus à quelques centaines d'atomes. Pour déterminer les propriétés d'un ensemble plus large d'atomes, la description des interactions atomiques doit être simplifiée. La dynamique moléculaire classique a été développée pour permettre l'étude des propriétés de matériaux contenant jusqu'à plusieurs millions d'atomes à l'aide de potentiels interatomiques.

L'idée de base est de ne pas calculer explicitement la structure électronique. Ainsi l'interaction entre deux atomes est représentée par une fonction qui dépend des positions atomique. L'évolution du système est entièrement déterminée en intégrant numériquement les équations de la mécanique classique newtonienne. Une description plus exhaustive de la méthode est exposée en annexe B. Les potentiels interatomiques sont des formes mathématiques basées bien souvent sur des considérations théoriques. Ils sont la plupart du temps empiriques, c'est à dire qu'ils requièrent des paramètres qui sont en général ajustés sur des propriétés expérimentales ou issues de calcul *ab initio*. Il est bon de préciser qu'un potentiel empirique donné s'applique généralement à la classe de matériaux et aux situations pour lesquels il a été conçu. Il est donc très important de disposer de potentiels empiriques adaptés aux problèmes étudiés et d'en connaître les limites.

Parmi les potentiels empiriques disponibles pour SiC, moins nombreux que pour le silicium, le potentiel le plus connu est de loin celui de Tersoff [49]. Le chapitre 4 de cette thèse s'intéresse au développement d'un nouveau potentiel pour le SiC.

Une des applications de dynamique moléculaire les plus répandues pour simuler les effets d'irradiation dans le carbure de silicium est la modélisation de cascades de déplacement et la guérison subséquente du matériau [50, 51]. La modification des propriétés mécaniques

et des constantes élastiques due à l'accumulation de dommage et l'amorphisation du SiC a ont également étudiées par cette méthode [52]. De nombreuses études ont eu pour objectif de déterminer les énergies seuils de déplacement du SiC [53–56].

1.2.6 Méhodes Monte Carlo

Les méthodes Monte Carlo sont une large classe d'algorithmes permettant de simuler le comportement de systèmes physiques ou mathématiques. Les domaines d'applications sont très variés. Ces méthodes sont à distinguer des autres méthodes, comme la dynamique moléculaire, car elles sont de nature stochastique, et donc par essence non déterministes. Elles impliquent l'utilisation d'un générateur de nombres aléatoires.

Parmi les applications des méthodes Monte Carlo, l'exploration d'une surface d'énergie potentielle obtenue par des potentiels empiriques ou bien par des méthodes *ab initio* est d'un usage courant.

Parmi les méthodes Monte Carlo utilisées en physique des matériaux, on peut citer la méthode de Monte Carlo cinétique (*Kinetic Monte Carlo* ou KMC en anglais) qui permet de simuler l'évolution dans le temps de processus. Typiquement, on définit des éléments qui vont pouvoir survenir avec des fréquences plus moins élevés. Il est important de comprendre que ces éléments et les fréquences correspondantes sont des variables d'entrée pour la KMC. Elle a été appliquée notamment à l'étude de la mobilité de défauts.

Un type de simulation Monte Carlo très répandu dans le domaine de l'irradiation est basé sur le calcul du ralentissement de particules énergétiques dans un matériau cible. Ces méthodes sont basées sur l'approximation des collisions binaires (BCA) [57]. Les mouvements des atomes sont traités comme des successions de collisions individuelles entre les particules incidentes et les atomes de la cible. Le calcul est réalisé en utilisant un algorithme stochastique qui autorise les atomes à effectuer des sauts entre les collisions calculées. Les énergies seuils de déplacement des matériaux considérés servent, entre autres, de paramètres de calcul. Le programme de simulation BCA le plus connu est SRIM/TRIM, tenant compte de l'arrêt électronique et utilisant le potentiel interatomique ZBL [9], décrit précédemment. D'autres programmes existants peuvent considérer la structure cristalline des matériaux, comme par exemple le code MARLOWE [58].

1.3 Conclusion

Dans ce chapitre introductif, l'intérêt d'utiliser le carbure de silicium pour des applications nucléaires a été souligné. Les effets d'irradiation dans le SiC doivent donc être clairement déterminés. Même si ces effets sont de mieux en mieux compris, beaucoup de mécanismes fondamentaux restent à élucider. La simulation permet d'obtenir des informa-

tions inaccessibles expérimentalement et s'avère alors très utile pour étayer et compléter les observations. En particulier, l'étude en DFT des mécanismes fondamentaux de formation (avec les énergies seuils de déplacement associées) et de recombinaison des paires de Frenkel induites par irradiation dans le SiC restent à élucider. Leur étude par la DFT fera l'objet, respectivement, des chapitres 2 et 3 de cette thèse. Comme les méthodes *ab initio* se limitent à l'étude de petits systèmes, l'utilisation de potentiels empiriques pour la dynamique moléculaire permet d'étendre le champ des investigations théoriques. Néanmoins, la qualité de ces simulations dépend essentiellement de la qualité du potentiel empirique utilisé. Le chapitre 4 s'intéresse ainsi au développement d'un nouveau potentiel pour le SiC.

Chapitre 2

Détermination des énergies seuils de déplacement

Dans le chapitre précédent, le matériau SiC et sa modélisation sous irradiation, ont été présentés à différentes échelles en terme d'espace et de temps. A l'échelle nanoscopique, l'irradiation génère un grand nombre de défauts. D'un point de vue fondamental, il est intéressant d'étudier les mécanismes de formation de ces défauts, ainsi que les énergies mises en jeu lors de ces processus dynamiques. Ce chapitre est donc dédié à la modélisation des énergies seuil de déplacement dans le SiC par l'intermédiaire de la dynamique moléculaire, classique dans un premier temps, et *ab initio* ensuite. Cette étude a permis de montrer que l'utilisation des potentiels semi-empiriques n'apporte pas d'informations suffisamment précises pour conforter les mesures expérimentales d'énergies seuils. La faisabilité d'une détermination *ab initio* a ensuite été démontrée, et les valeurs d'énergies seuils du 3C-SiC ont ainsi été calculées pour les directions cristallographiques principales.

2.1 Définition

L'énergie seuil de déplacement est une quantité essentielle et fondamentale pour décrire les processus d'irradiation dans les matériaux. Elle peut être définie comme l'énergie cinétique minimale à transférer à un atome d'un réseau cristallin pour créer une paire de Frenkel, c'est-à-dire une lacune et un interstitiel. Autrement dit, il s'agit de l'énergie nécessaire pour déplacer cet atome de sa position initiale vers une position interstitielle stable située en dehors du volume de recombinaison spontanée, qui inclut donc l'énergie nécessaire pour briser les liaisons de l'atome déplacé avec ses voisins, franchir l'état de transition l'amenant vers le site interstitiel, et distordre le réseau dans cette position. La figure 2.1 illustre le concept : si un atome reçoit une énergie cinétique E (cet atome est généralement appelé *Primary Knock-on Atom* ou PKA) supérieure au seuil

de déplacement E_d , alors il peut se former une paire de Frenkel. En effet, du fait de la nature stochastique des phénomènes d'interaction rayonnement-matière, l'énergie seuil de déplacement E_d doit donc être considérée comme l'énergie à partir de laquelle la probabilité de former une paire de Frenkel est non nulle. Il va de soit que plus l'énergie transférée E est élevée par rapport E_d , plus la probabilité de former une paire de Frenkel est grande. Quand l'énergie transférée n'est pas suffisante pour déplacer l'atome de son site, celui-ci est simplement mis en mouvement, mais ne peut quitter son site et l'énergie est, dans ce cas, transmise au réseau sous forme de phonons et participe alors à l'élévation de la température.

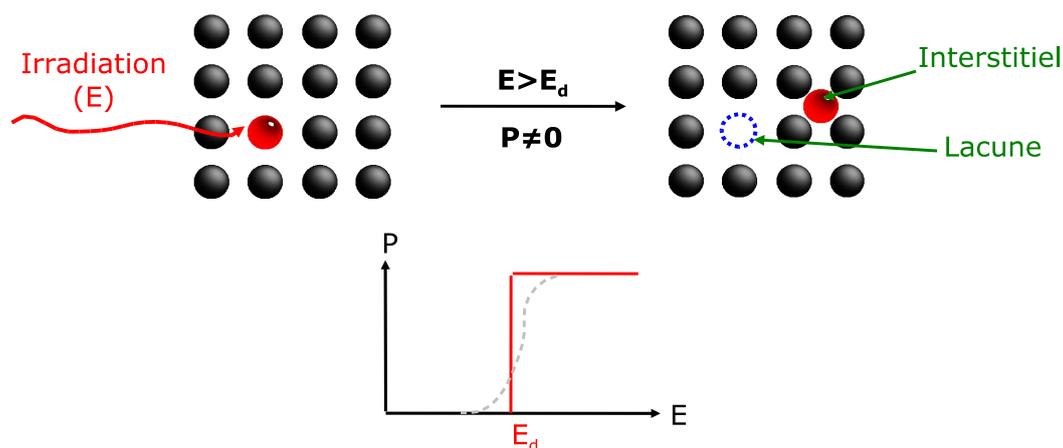


FIG. 2.1 – Définition de l'énergie seuil de déplacement. L'irradiation (neutrons, ions, électrons,...) amène le transfert d'une énergie E à un atome du réseau (en rouge). Si cet atome, également appelé *Primary Knock-on Atom* ou PKA, reçoit une énergie supérieure à l'énergie seuil de déplacement E_d , il se peut alors qu'une paire de Frenkel se forme, c'est-à-dire une lacune et un interstitiel. Pour $E > E_d$, la probabilité de formation P d'une paire de Frenkel devient non nulle.

L'énergie seuil de déplacement dépend de l'orientation cristallographique, car bien souvent il existe dans les matériaux des directions favorable au déplacement du PKA, et d'autres pour lesquelles le PKA se déplace plus librement. Si pour un matériau, E_d varie peu selon les directions, le matériau est isotrope. Mais dans le cas contraire, il y a anisotropie et on parlera des énergies seuils de déplacement. Dans le cas d'un composé binaire ou ternaire, il existe une énergie seuil de déplacement associée à chacun des sous-réseaux.

Une détermination complète de l'énergie seuil de déplacement requiert donc a priori d'évaluer une gamme de valeurs d'énergies seuils sur un ensemble continu de directions de l'espace, et ce, pour chacun des éléments d'un système. D'un point de vue théorique, cette détermination mériterait également une étude statistique complète pour répondre à la nature stochastique du processus de création de paires de Frenkel. Aussi bien expérimentalement que théoriquement cette détermination est indirecte, et d'une façon générale, il est raisonnable de déterminer seulement les valeurs extrêmes, c'est-à-dire celles associées aux

directions les plus denses, et les moins denses. Bien souvent, seules des valeurs effectives de déplacement sont données dans la littérature, elles correspondent à des valeurs moyennes d'énergie seuil de déplacement.

Dans le cas du SiC, il est donc nécessaire de s'intéresser à chacun des sous-réseaux, celui de carbone et celui de silicium, mais également à un certain nombre de directions bien distinctes. En principe les directions cristallographiques principales du SiC ([100], [110], [111], et $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ pour le 3C-SiC) doivent suffire pour déterminer les valeurs minimales et maximales de E_d . La moyenne de E_d est obtenue simplement en pondérant chaque valeur par le nombre de directions équivalentes.

2.2 Détermination expérimentale

2.2.1 Moyens expérimentaux

De nombreuses méthodes permettent d'aboutir à la détermination des énergies seuils de déplacement des matériaux, parmi lesquelles la photoluminescence (PL) [59–62], la microscopie électronique à transmission (MET) [63, 64], la spectroscopie d'annihilation de positons (SAP) [65], la résonance paramagnétique des électrons (RPE) [66], ou bien encore la rétrodiffusion élastique des ions (RBS, ou *Rutherford backscattering spectrometry*) [67]. Certaines de ces techniques, telles que la PL, la SAP, ou la RPE, permettent de fournir des informations sur la nature des défauts observés et sur leur état de charge par exemple. Néanmoins l'identification indiscutable d'un défaut est une tâche difficile, et la nature exacte des signaux mesurés reste souvent inconnue ou sujet à polémique. En toute rigueur, les expériences doivent être effectuées à basse température, en dessous de la température de migration des défauts les plus mobiles.

La plupart des mesures sont effectuées après irradiation d'échantillons par une source d'électrons. E_d est alors déterminée à partir de l'énergie minimale du faisceau d'électrons incident E_e permettant de produire des défauts ponctuels. Dans l'hypothèse, d'une collision élastique, E_e est reliée à l'énergie seuil de déplacement E_d par l'équation 2.1, où m_e est la masse de l'électron, M la masse de l'atome déplacé et c la vitesse de la lumière.

$$E_d = \frac{2E_{min}(E_{min} + 2m_e c^2)}{2Mc^2} \quad (2.1)$$

Alternativement, il est possible d'estimer E_d en réalisant des irradiations au-delà des valeurs seuils, et en comparant la concentration de défauts ponctuels avec la concentration théorique suivant le modèle de Kinchin-Pease [12]. Les collisions sont traitées comme des systèmes à deux corps (approximation BCA : *Binary Collision Approximation*). Après un choc les atomes peuvent bien entendu subir d'autres collisions, mais la cascade éventuelle est toujours traitée dans l'approche BCA. Le modèle suppose implicitement qu'aucune

énergie n'est transférée aux électrons, plus généralement il ignore toutes les diffusions inélastiques. On trouve alors le nombre d'atomes déplacée N_d pour un choc initial d'énergie E :

$$\begin{cases} N_d = 0, & E < E_d \\ N_d = 1, & E_d < E < 2E_d \\ N_d = \frac{E}{2E_d}, & 2E_d < E \end{cases} \quad (2.2)$$

On peut retrouver ces résultats avec des arguments simples. Le fait qu'aucun atome ne soit déplacé pour $E < E_d$ est évident. Pour des énergies comprises entre E_d et $2E_d$, le choc peut déplacer un atome de la cible, mais l'atome déplacé ne pourra pas être à l'origine d'une cascade, il ne pourra y avoir que des échanges de sites mais globalement il n'y a pas de nouvel atome déplacé. Pour des énergies plus importantes, le résultat peut se justifier ainsi : le nombre d'atomes déplacé N_d correspond au nombre de chocs où une énergie comprise entre E_d et $2E_d$ a été transférée (autrement il n'y a pas de déplacement). Or le transfert d'énergie est équiprobable entre 0 et $2E_d$, et l'énergie moyenne transférée est E_d . Cela donne $\frac{E}{E_d}$ chocs causés par des atomes d'énergie supérieure à $2E_d$ et transférant entre 0 et $2E_d$, et donc $\frac{E}{2E_d}$ chocs causés par des atomes d'énergie supérieure à $2E_d$ et transférant entre E_d et $2E_d$, d'où le résultat obtenu.

Avec cette approximation, en ne considérant que des défauts ponctuels et en négligeant toute recombinaison, il est ainsi possible d'estimer le nombre de défauts créés. De nombreux travaux ont suivi l'article de Kinchin et Pease, on parle alors de modèles de Kinchin-Pease modifiés [68, 69], où le potentiel introduit est plus complexe pour prendre compte la perte d'énergie inélastique. L'estimation du nombre d'atomes déplacé est alors légèrement inférieure à $\frac{E}{2E_d}$.

Si le nombre de déplacements est connu par une autre méthode, l'énergie seuil de déplacement peut alors être déterminée par la relation 2.3, où K est un facteur qui varie entre 0.4 pour les modèles de Kinchin-Pease modifiés et 0.5 pour le modèle de Kinchin-Pease original.

$$E_d = K \frac{E}{N_d} \quad (2.3)$$

Une complication possible apparaît dans le cas de composés binaires, lorsque l'énergie de déplacement pour le sous-réseau de faible masse est inférieure ou égale à l'énergie de déplacement du sous-réseau de forte masse. En fonction des énergies spécifiques de déplacement et de la masse des atomes, il est possible d'induire des déplacements des atomes les plus lourds par un processus de collision à deux étapes impliquant des collisions entre les électrons et les atomes de plus faible masse à des énergies d'irradiation plus faibles que dans le cas d'une séquence de collision directe entre un électron et un atome lourd. Ceci a pour conséquence de produire des valeurs de E_d apparentes plus faibles pour l'atome lourd. La quantité maximum d'énergie E_2 qui peut être transférée d'un atome léger de masse A_1 et d'énergie cinétique E_1 vers un atome lourd de masse A_2 est donnée

par

$$E_2 = \frac{4A_1A_2E_1}{(A_1 + A_2)^2} \quad (2.4)$$

En fonction de la séquence de collision choisie, les valeurs des E_d mesurées peuvent varier significativement. Par exemple dans le cas du carbure de silicium, si on considère que l'énergie seuil de déplacement du carbone est inférieure à celle du silicium et que l'on observe la formation de paires de Frenkel impliquant le sous-réseau de silicium pour un faisceau d'électrons ayant une énergie de 200 keV. L'énergie seuil de déplacement calculée pour le sous-réseau de silicium dans le cas d'une collision directe électron-Si serait alors d'environ 19 eV, contre 37 eV dans le cas d'une collision indirecte électron-C-Si. Compte tenu des différences de masse entre le carbone et le silicium, l'atome de carbone reçoit de la part des électrons plus d'énergie que l'atome de silicium (environ 44 eV dans cet exemple). Cette énergie est normalement suffisante pour le déplacer, et l'atome de carbone pourra alors transférer son énergie à un atome de silicium. La collision directe peut donc aboutir à une E_d apparente plus basse pour l'atome lourd.

2.2.2 Données expérimentales pour le SiC

Expérimentalement, les valeurs des énergies seuils de déplacement ne sont pas connues précisément pour le SiC. Le tableau 2.1 regroupe les mesures d'énergies seuils de déplacement effectuées dans le SiC 3C, 4H, et 6H. Par convention nous avons choisi de prendre le carbone à l'origine de la maille; dans tout le reste du manuscrit les directions cristallographiques seront donc données comme indiquées sur la figure 1.3. Aussi, toutes les références expérimentales et théoriques seront redonnées par rapport à cette convention.

Compte tenu des similarités entre les structures cristallines 3C, 4H, et 6H, tout du moins au niveau de l'environnement local tétraédrique de chaque atome, il est raisonnable de penser que les énergies seuils de déplacement varient peu d'un polytype à l'autre si l'on considère des directions sensiblement équivalentes comme par exemple la direction $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ du 3C et celles $\langle 000\bar{1} \rangle$ du 4H ou du 6H. Néanmoins, les valeurs expérimentales sont très disparates. Ainsi les valeurs s'étalent, tous polytypes confondus, de 18 à 58 eV pour le sous-réseau de carbone et de 18 à 110 eV pour le sous-réseau de silicium, et ce pour plusieurs raisons. Comme la nature des défauts n'est pas toujours clairement identifiée, les valeurs publiées reposent souvent sur des suppositions quant à l'origine des signaux mesurés par les diverses techniques expérimentales. De plus les valeurs observées devrait dépendre dans le cas de monocristaux, malgré la diffusion angulaire, de l'orientation choisie pour irradier le SiC (certaines études n'explicitent d'ailleurs pas toujours cette orientation). Or, les valeurs de E_d sont très anisotropes et il n'est donc pas étonnant de trouver des valeurs différentes en fonction de la direction cristallographique étudiée. Ensuite pour le sous-réseau de silicium, les valeurs déterminées peuvent changer selon que l'on considère une collision directe du silicium (e^- -Si) ou bien alors une collision indirecte (e^- -C-Si). Par exemple si les données de Hønsvet *et al.* [63] sont attribuées au déplacement

direct du silicium par des électrons, alors les énergies seuils de déplacement pour le Si seraient comprises entre 23 et 38 eV en fonction de l'orientation, et alternativement si elles sont reliées au déplacement indirect du Si, elles seraient comprises entre 45 et 77 eV. Finalement, la plus grande valeur (110 eV), obtenue par Hudson *et al.* [70], s'explique car l'étude a été réalisée à 890 K, température pour laquelle le taux de recombinaison des paires de Frenkel est important, aboutissant ainsi à une énergie seuil de déplacement effective élevée.

Polytype	Sous-réseau	Direction	E_d (eV)	Méthode	Référence
6H-SiC	Si	moyenne	$<43^a, <85^b$	PL	[61]
6H-SiC	Si	[000 $\bar{1}$]	$<30^a, <60^b$	MET	[64]
6H-SiC	Si	moyenne	30-35	RBS	[67]
6H-SiC	Si	?	$51 < E_d < 71$	SAP	[65]
6H-SiC	C	?	<58	SAP	[65]
6H-SiC	Si	[000 $\bar{1}$]	19	PL	[62]
6H-SiC	C	[000 $\bar{1}$]	18	PL	[62]
6H-SiC	C	moyenne	22	PL	[60]
4H-SiC	Si	[000 $\bar{1}$]	21	PL	[62]
4H-SiC	C	[000 $\bar{1}$]	18	PL	[62]
3C-SiC	Si	moyenne	110 (890 K)	MET	[70]
3C-SiC	Si	[001]	$23^a, 45^b$	MET	[63]
3C-SiC	Si	[011]	$23^a, 45^b$	MET	[63]
3C-SiC	Si	[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	$38^a, 75^b$	MET	[63]
3C-SiC	Si	[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	$18^a, 35^b$	PL	[59]
3C-SiC	C	[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	22	PL	[59]
3C-SiC	C	?	<20	RPE	[66]

^a Collision directe électron-Si

^b Collision indirecte électron-C-Si

TAB. 2.1 – Récapitulatifs des données expérimentales sur les énergies seuils de déplacement dans le carbure de silicium (3C, 4H, et 6H). Quand disponibles, les orientations considérées dans ces études sont indiquées. Les abréviations correspondantes aux différentes techniques expérimentales sont les suivantes : PL (Photoluminescence), MET (Microscopie Électronique à Transmission), SAP (Spectroscopie d'Annihilation de Positons), RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), RPE (Résonance Paramagnétique des électrons).

Il subsiste toujours aujourd'hui une polémique quant aux valeurs de E_d , en particulier les divergences trouvées pour le 6H-SiC entre l'étude de Steeds *et al.* en photoluminescence à basse température [62] et celle de Rempel *et al.* en spectroscopie d'annihilation de positons [65, 71–73]. Finalement, malgré toutes les disparités et les désaccords apparents entre les valeurs de E_d , des valeurs moyennes d'énergies seuils de déplacement ont cependant été suggérées par Zinkle et Kinoshita [74]. Ces valeurs sont de 20 eV pour le sous-réseau de carbone et de 35 eV pour le sous-réseau de silicium. Ce sont ces valeurs qui

sont actuellement communément admises par la communauté de l'irradiation, et très largement utilisées pour les calculs de profil d'endommagement avec le logiciel SRIM/TRIM [10].

2.3 Détermination théorique

2.3.1 Procédure

Comme pour les expérimentations, la détermination théorique des énergies seuils de déplacement se fait grâce à méthode indirecte. Il s'agit de trouver l'énergie minimale permettant la formation d'une paire de Frenkel, généralement au cours de simulations de dynamique moléculaire. Ainsi, après une période de thermalisation du système, l'énergie seuil de déplacement est obtenue en examinant la réponse d'un cristal parfait quand une énergie cinétique est initialement donnée à un des atomes de la simulation. Consécutivement à ce transfert d'énergie, l'atome se déplace dans la direction de l'impulsion initiale. On laisse ensuite le système se relaxer pendant un temps suffisamment long (typiquement de l'ordre de quelques ps) pour créer (ou non) un défaut et pour s'assurer de sa relative stabilité c'est-à-dire s'il ne se recombine pas instantanément. Au cours des runs successifs, la quantité initiale d'énergie transférée à l'atome est progressivement augmentée jusqu'à ce qu'une paire de Frenkel soit formée (voir figure 2.2. Cette paire de Frenkel n'implique pas nécessairement le PKA. C'est-à-dire, la formation de la paire de Frenkel peut être la conséquence d'une séquence de collisions et éventuellement de recombinaisons. Ainsi, il est par exemple possible d'envisager la formation d'un paire de Frenkel impliquant une lacune et un interstitiel de carbone après avoir donnée une impulsion à un atome de silicium.

Il est également possible d'estimer les énergies seuils de déplacement de manière statique dans le cadre de la *Sudden Approximation* [75], au moins pour les cas les plus simples. La base de cette approximation repose sur l'idée que le PKA peut être déplacé suffisamment vite pour quitter sa position d'équilibre sans perturber les atomes environnants sur son chemin. Un certain nombre d'hypothèses rend ces calculs possibles : notamment la vitesse intrinsèque des atomes doit être beaucoup plus faible que celle du PKA et la trajectoire du PKA doit être rectiligne. Cette méthode sera discutée un peu plus en détail dans la section 2.5.1.

2.3.2 Etudes précédentes en dynamique moléculaire classique

Plusieurs études théoriques ont déjà eu pour but de déterminer les énergies seuils de déplacement du SiC par dynamique moléculaire, la plupart utilisant un potentiel semi-empirique de type Tersoff. Perlado a réalisé une étude en utilisant le potentiel de Tersoff original [53]. Windl *et al.* ont aussi employé le potentiel de Tersoff original, mais ont

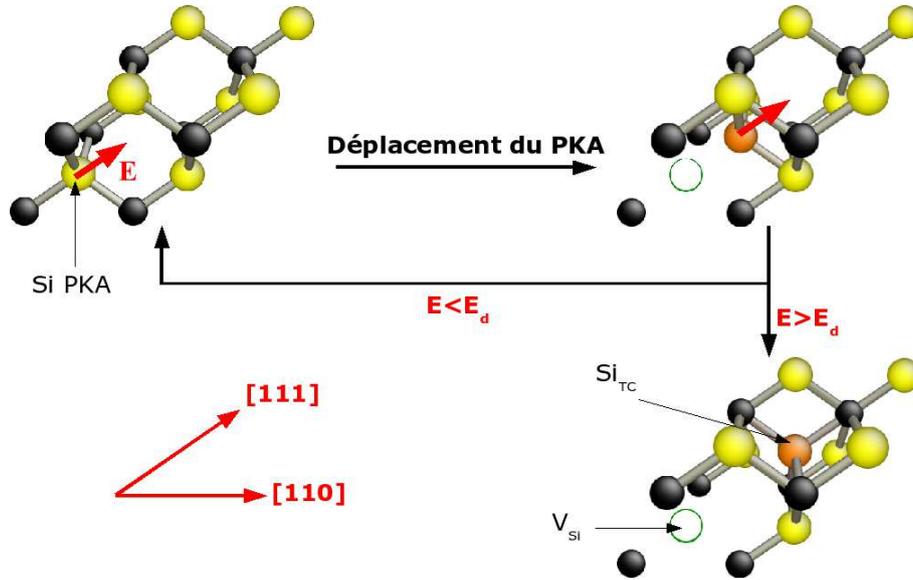


FIG. 2.2 – Si PKA selon la direction $\langle 111 \rangle$. Le PKA reçoit un énergie cinétique E et se déplace initialement dans la direction de l'impulsion. Si $E < E_d$, le PKA revient à sa position initiale. Si $E > E_d$, il y a formation d'une paire de Frenkel. Dans le cas présenté, il se forme une lacune de silicium V_{Si} et un interstitiel en site tétraédrique entouré de quatre atomes de carbone Si_{TC} .

également effectué au cours de la même étude des calculs *ab initio* pour quelques directions, utilisant une base minimale avec la méthode *Fireball96* [76]. Hensel *et al.* [55] ont utilisé un potentiel de Tersoff avec les interactions répulsives modélisées par un terme à deux corps proche du potentiel de Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) [9]. D'autres études ont utilisé un potentiel de Tersoff avec une partie répulsive dérivée de calculs *ab initio* [54, 56, 77, 78]. Ces dernières diffèrent seulement au niveau des jeux de paramètres. Le tableau 2.2 résume les énergies seuils de déplacement calculées et les défauts associés pour l'ensemble de ces études, selon les directions cristallographiques principales. Seules ces directions ont été considérées puisque ces études ont montrées que les valeurs de E_d calculées pour des directions quelconques demeuraient dans l'intervalle de valeurs fournies par les calculs sur les directions principales.

Au premier abord, une grande disparité des résultats apparaît entre les différentes études, aussi bien en terme de valeurs d'énergie seuils de déplacement qu'en terme de défauts formés. Les valeurs moyennes (pondérées par le nombre de directions équivalentes) sont comprises ainsi de 17 et 40 eV pour le sous-réseau de carbone, et entre 42 et 57 eV pour le sous-réseau de silicium. De plus les valeurs extrêmes sont très différentes d'une étude à l'autre. Certaines disparités peuvent s'expliquer par la définition utilisée pour l'énergie seuil de déplacement. La plupart des études utilisent la même définition que celle donnée à la section 2.1, au début de ce chapitre. Par contre Devanathan *et al.* [54] considèrent que la paire de Frenkel doit impliquer nécessairement le PKA, ce qui explique notamment la valeur très élevée de 113 eV qu'ils trouvent pour un PKA de silicium déplacé selon la direction $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$: dans ce cas il est en effet plus facile de déplacer le

Potentiel de Tersoff original						
Direction	Perlado <i>et al.</i> [53]		Windl <i>et al.</i> [79]			
C[100]	35-40	<i>CC</i>	13.5	<i>C_{TSi}</i>		
C[110]	30	<i>CC</i>	30.5			
C[111]						
C[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	20-25	<i>C_{TSi}</i>	22.0			
Si[100]	30-35	<i>SiSi</i>	45.5	<i>SiSi</i>		
Si[110]	80-85		56.5			
Si[111]	35-40		46.5			
Si[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	35-40	<i>CC</i>				
Potentiel de Tersoff modifié						
	Hensel <i>et al.</i> [55]		Devanathan <i>et al.</i> [54, 77]		Malerba <i>et al.</i> [56, 78]	
C[100]	13.5	<i>C_{TSi}</i>	31.0	<i>CC</i>	30.0	<i>CC</i>
C[110]	17.5		38.0		26.0	<i>CSi</i>
C[111]			71.0		41.0	<i>CSi</i>
C[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	21.5		28.0		20.0	<i>CSi</i>
Si[100]	42.5		36.0	<i>SiSi</i>	35.0	<i>SiSi</i>
Si[110]	65.5		71.0		73.0	<i>SiSi</i>
Si[111]	46.5		39.0		38.0	<i>SiSi</i>
Si[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]			113.0		27.0	<i>C_{TSi}</i>

TAB. 2.2 – Energies seuils de déplacement calculées (en eV) et les défauts associés dans le 3C-SiC, quand disponible, selon les directions cristallographiques principales, pour les différentes études. *C_{TSi}*, *CC*, *SiSi*, *CSi* and *Si_{TC}* correspondent respectivement à un carbone en site tétraédrique entouré de quatre atomes de silicium, un dumbbell carbone-carbone, un dumbbell silicium-silicium, un dumbbell carbone-silicium et un silicium en site tétraédrique entouré de quatre atomes de carbone.

carbone directement lié au silicium, plutôt que le PKA lui même. Pour créer une paire de Frenkel impliquant uniquement le PKA de silicium, il faut alors fournir une énergie beaucoup plus importante. De plus Malerba *et al.* suggèrent qu'il y a une plage d'incertitude intrinsèque à la détermination de E_d , liée à l'apparition de défauts métastables [56]. Ainsi les valeurs d'énergies seuils de déplacement reportées dans le tableau 2.2 sont en fait les valeurs basses de la plage d'incertitude décrite dans cette étude.

D'une façon générale, il est possible de classer les résultats des différentes études selon deux catégories. La première comprend ceux obtenus à partir du potentiel de Tersoff original ou avec une partie répulsive de type ZBL. Ces études permettent de retrouver des valeurs d'énergies seuils de déplacement proches du consensus expérimental, c'est-à-dire aux alentours de 20 eV pour le sous-réseau de carbone et 35 eV pour celui de silicium. Cependant avec ces potentiels, plusieurs défauts formés apparaissent physiquement improbables. Par exemple, il se forme majoritairement des interstitiels en site tétraédrique C_{TSi} , lesquels ont été démontrés instables par des calculs DFT [80]. L'autre catégorie comprend les études de Devanathan *et al.* et de Malerba *et al.*, basées sur l'utilisation d'un potentiel de Tersoff dont la partie répulsive est ajustée sur des calculs *ab initio*. Dans ce cas, les défauts formés sont en bien meilleur accord avec les énergies de formation relatives des défauts trouvés en DFT, puisqu'il se forme essentiellement des interstitiels de type *dumbbells*. Néanmoins ces études aboutissent à des énergies seuils de déplacement apparemment surestimées par rapport aux valeurs acceptées par la communauté.

2.4 Calculs en dynamique moléculaire classique

Cette étude a pour but la compréhension des disparités constatées entre les différentes études en dynamique moléculaire classique, et également de déterminer quels sont les paramètres de simulation importants pour une future étude en dynamique moléculaire *ab initio*. Toutes les simulations ont été effectuées dans l'ensemble canonique (NVT), c'est-à-dire à volume, température, et nombre d'atomes constants. Ces calculs ont été réalisés avec des conditions aux limites périodiques. Le potentiel utilisé pour décrire les interactions interatomiques du SiC est le potentiel de Tersoff [49]. Il a déjà été utilisé pour modéliser un grand nombre de systèmes avec plus ou moins de succès. Ce potentiel est implémenté dans le code de dynamique moléculaire XMD [81]. Avant de présenter les résultats obtenus, les paramètres importants des simulations seront d'abord décrits, c'est-à-dire les conditions périodiques, le pas de temps optimal, l'influence du thermostat, ou bien encore la taille de la cellule de simulation.

2.4.1 Les conditions périodiques

Bien que la puissance des ordinateurs et l'efficacité des méthodes utilisées pour la modélisation des défauts progressent continuellement, le nombre d'atomes N qui peuvent

être traités par ces méthodes sont très loin de celui contenu dans un cristal macroscopique ($N \sim 10^{23}$). Et si l'on veut étudier un défaut isolé la simulation d'un cristal infiniment étendu autour de ce dernier n'est pas possible. La solution consiste à utiliser, soit un système fini suffisamment grand autour du défaut pour éviter des effets de surface (approche dite cluster), soit des conditions périodiques. Dans ce dernier cas, le concept de supercellule est alors appliqué, c'est-à-dire que tous les atomes en bord de cellule sont voisins avec les atomes situés au bord opposé de la cellule. De cette façon, les conditions aux limites sont respectées et il n'existe plus de surfaces artificielles. Néanmoins il faut bien prendre conscience qu'on ne se retrouve plus à simuler un défaut isolé mais un réseau de défauts périodiques, comme montré sur la figure 2.3. Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser une cellule de simulation suffisamment grande pour minimiser les interactions pouvant exister entre le défaut et ses images. Dans le cas de la dynamique moléculaire classique, une telle condition est aisée à réaliser.

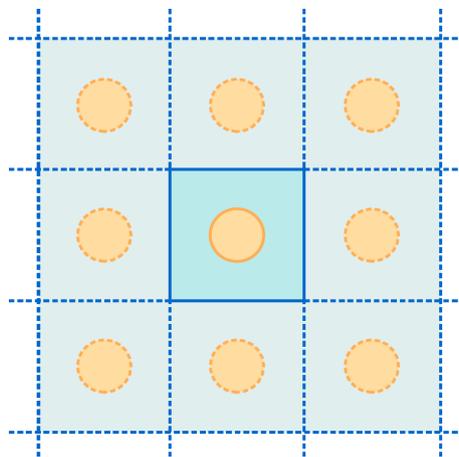


FIG. 2.3 – Défaut placé au centre de la cellule de simulation, et ses images générées par des conditions périodiques.

2.4.2 Pas de temps optimal

Il est important d'avoir un pas de temps suffisamment petit pour intégrer correctement les équations du mouvement lors d'une simulation de dynamique moléculaire. On assure ainsi la précision des trajectoires atomiques, plus particulièrement pendant la phase balistique de la simulation, c'est-à-dire la courte phase suivant l'impulsion initiale (environ 0.1 ps) pendant laquelle le PKA se déplace rapidement. Mais il s'agit également de choisir un pas de temps suffisamment grand pour garder un coût calculatoire raisonnable. Le pas de temps choisi ici est 0.5 fs, ce qui permet d'avoir un déplacement maximum inférieur à 0.1 Å au cours du premier pas de temps pour un PKA de silicium ayant reçu une énergie initiale de 50 eV, ce qui est conforme aux recommandations faites pour l'étude des cascades à basse énergie [82]. Un pas de temps variable est également envisageable pour se conformer à ces recommandations, mais celui-ci n'est pas indispensable du moment qu'on

utilise un pas de temps fixe suffisamment petit, en particulier dans les premiers pas de la simulation quand les vitesses sont élevées. Pour vérifier la précision sur les trajectoires et les vitesses, une comparaison entre le pas de temps choisi et un autre beaucoup plus petit a été faite. La figure 2.4 montre à la fois le déplacement et la vitesse au cours du temps d'un C PKA de 25 eV dans la direction [100] pour deux pas de temps, 0.01 fs et 0.5 fs. Cela permet de vérifier qu'un pas de temps de 0.5 fs est assez petit pour conserver une bonne description des trajectoires atomiques, tout en minimisant le temps de calcul.

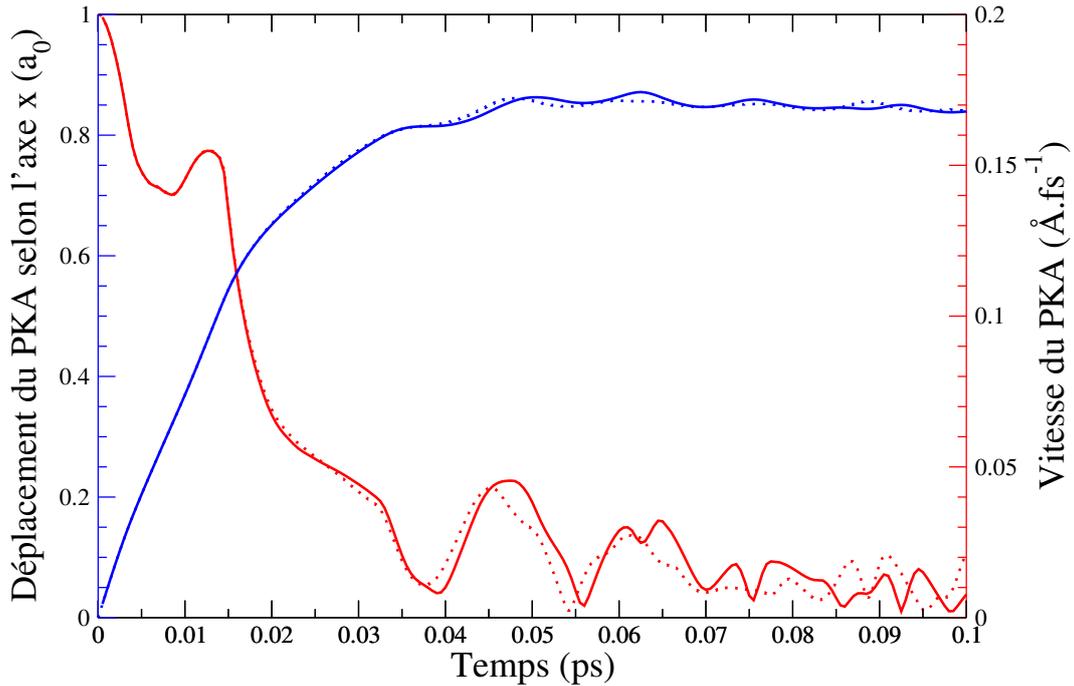


FIG. 2.4 – Déplacement (en bleu) dans la direction [100] et vitesse (en rouge) en fonction du temps, d'un C PKA de 25 eV selon la direction [100]. Le trait plein indique un pas de temps de 0.01 fs et le trait pointillé un pas de temps de 0.5 fs.

2.4.3 Influence de la taille de la boîte de simulation

Du fait des conditions aux limites périodiques, la taille de la cellule de simulation peut avoir une influence non négligeable sur le résultat des calculs de E_d . La taille de la cellule doit être suffisamment grande pour satisfaire certains critères :

- les interactions entre les défauts créés et leurs images doivent être minimisées, celles-ci sont d'autant plus faibles que la distance défauts-images est grande. La figure 2.5 illustre les problèmes d'interactions liés à l'utilisation d'une taille de boîte de simulation trop petite.
- le PKA ne doit pas non plus pouvoir sortir de la cellule de simulation, et interagir avec une lacune image. Dans nos simulations, le PKA ne se déplace pas très loin de sa position initiale avant de s'arrêter dans un site interstitiel. En effet, dans les

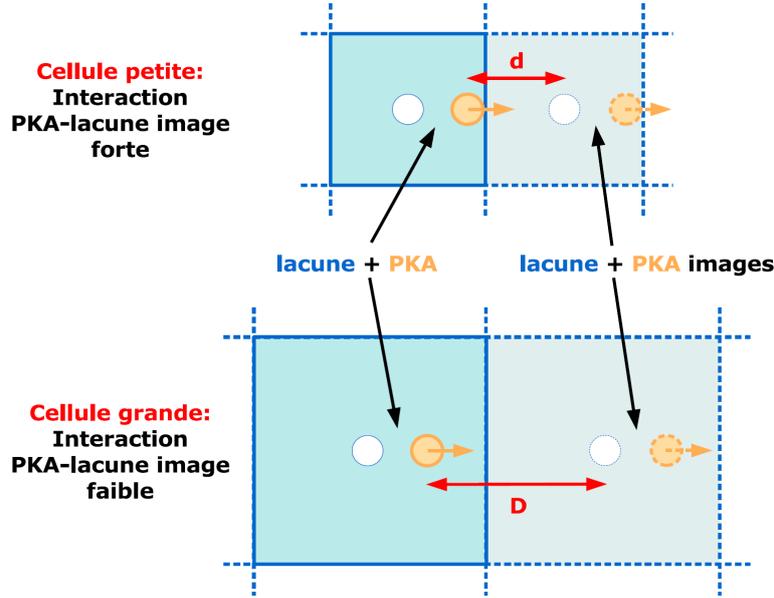


FIG. 2.5 – Interaction du PKA avec une lacune image en conditions aux limites périodiques. Quand la taille de cellule est petite, il existe des interactions non négligeables entre le PKA et sa lacune image car la distance d qui les sépare est trop faible. Pour réduire ses interactions il faut augmenter la taille de la cellule pour avoir une distance de séparation D entre le défaut et ses images suffisamment grande.

matériaux covalents, et en particulier dans les céramiques, la séparation lacune-interstitiel d_{FP} est très courte, souvent plus petite que le paramètre de maille a_0 . Ceci contraste avec les métaux, pour lesquels d_{FP} peut atteindre plusieurs a_0 . 64 atomes apparaît alors comme la plus petite taille de boîte de simulation utilisable pour le calcul de E_d dans le SiC (distance entre le centre de la cellule et le bord de la cellule $> a_0$).

- l'énergie cinétique fournie au PKA induit la formation d'une onde acoustique dans la cellule de simulation se propageant approximativement dans le SiC à la vitesse $v = \sqrt{\frac{B}{\rho}} \sim 0.08 \text{ \AA} \cdot \text{fs}^{-1}$, où B est le module de compressibilité et ρ la densité. L'influence de cette onde peut être considérée comme minime, si la paire de Frenkel se crée avant que l'onde ne revienne à son point d'origine à cause des conditions périodiques. Dans le cas d'une cellule de 64 atomes, l'onde traverse la cellule en 110 fs, alors que le temps nécessaire pour créer une paire de Frenkel est inférieure à 100 fs dans tous les cas.

En conséquence, une cellule de 64 atomes devrait être suffisamment grande pour éviter des interactions phonon-image gênantes. Plusieurs tests ont été réalisés sur des cellules allant de 64 atomes ($2a_0 \times 2a_0 \times 2a_0$) à 8000 atomes ($10a_0 \times 10a_0 \times 10a_0$), afin de vérifier l'influence de la taille de la cellule sur les calculs d'énergies seuils de déplacement. Les valeurs obtenues pour les directions C $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ et Si[111], sont présentées dans le tableau 2.3. Il illustre bien la faible dépendance des valeurs de E_d vis-à-vis de la taille de la boîte de simulation. La différence entre la plus petite et la plus grande valeur de E_d calculée pour les deux sous-réseaux est ainsi presque toujours inférieure à 5%.

Taille de la boîte	Sans thermostat	Avec thermostat ($r = a_0$)
C[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]		
64	20.0	21.0
216	20.0	20.5
512	21.5	21.0
8000	21.0	21.0
Si[111]		
64	40.5	40.5
216	42.0	42.0
512	42.0	42.0
8000	42.5	42.5

TAB. 2.3 – Effets de la taille de boîte et du thermostat sur les sous-réseaux de carbone et silicium. Les E_d sont données à ± 0.5 eV.

2.4.4 Influence du thermostat

Concernant le contrôle de la température, le thermostat utilisé dans cette étude est de type proportionnel (voir annexe B.2), également appelé *velocity rescaling*, c'est-à-dire que la vitesse de certains atomes est modifiée à chaque pas de la simulation, afin de satisfaire une consigne de température. Ce paramètre de simulation, important pour des simulations effectuées dans l'ensemble canonique (NVT), n'est pas toujours clairement défini dans les études visant à déterminer les énergies seuils de déplacement.

Il va de soi qu'il ne faudra pas appliquer le thermostat sur tous les atomes à la fois, car son action affecterait les calculs d'énergies seuils de déplacement : dans les premiers pas de la simulation, la vitesse du PKA serait artificiellement modifiée et par conséquent une impulsion plus importante serait requise pour créer une paire de Frenkel, avec une E_d trop grande. C'est pourquoi le thermostat n'est appliqué que sur une partie seulement de la boîte, afin d'agir comme un réservoir capable de dissiper ou de restituer de la chaleur au système. Afin de déterminer quelle est la manière la plus adaptée pour appliquer le thermostat, plusieurs tests ont été réalisés. Seule la manière dont le thermostat est appliqué change. Trois cas ont été considérés : le premier sans thermostat comme référence, le deuxième avec un thermostat appliqué sur les atomes en bords de cellule, et enfin le troisième avec un thermostat appliqué sur les atomes situés en dehors d'une sphère de rayon $r = a_0$ centrée autour du PKA comme illustré sur la figure 2.6. Ces tests ont montré qu'appliquer le thermostat sur les faces externes de la cellule ne donne pas de résultats significativement différents par rapport au thermostat appliqué en dehors d'une sphère centrée sur le PKA. Le tableau 2.3 illustre comment les E_d obtenues selon les directions C[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$] et Si[111] dépendent de la manière dont la température est contrôlée. La taille de la cellule varie ici de 64 à 8000 atomes avec l'utilisation ou non d'un thermostat (appliqué sur les atomes en dehors de la sphère de rayon $r = a_0$ centrée sur le PKA). Il est clair que les valeurs calculées sont très peu modifiées par la présence ou non d'un thermostat pour

les deux directions considérées.

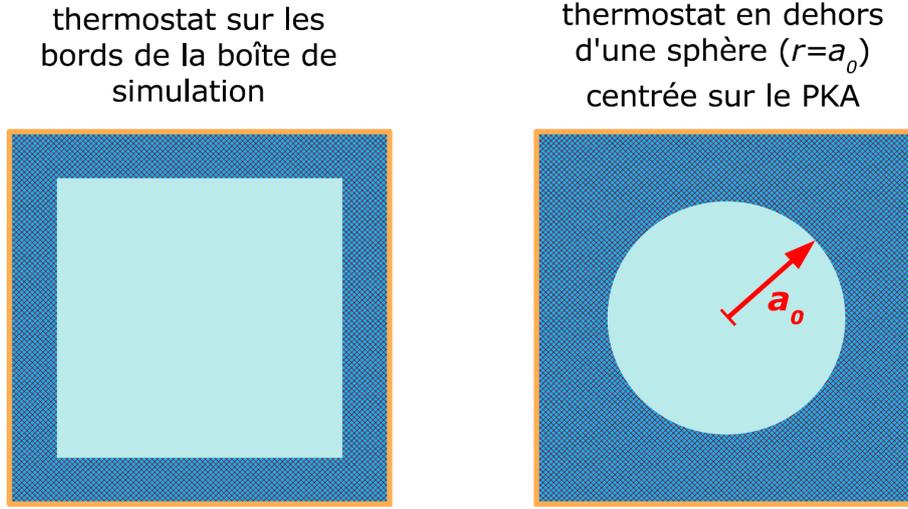


FIG. 2.6 – Deux manières différentes d’appliquer le thermostat velocity rescaling method sur une cellule de simulation.

Ces résultats peuvent paraître surprenants compte tenu de la grande quantité de chaleur qui doit être évacuée de la boîte de simulation, en particulier quand la cellule est petite. En effet lorsqu’un atome reçoit une impulsion cinétique de plusieurs dizaines d’eV, la température globale de la cellule augmente sachant la température est reliée aux vitesses des atomes par la relation suivante :

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2, \quad (2.5)$$

où N est le nombre d’atomes, k_B la constante Boltzmann, et m_i et v_i respectivement les masses et les vitesses des atomes. A titre indicatif, l’apport d’un eV élève ainsi la température d’une cellule de 64 atomes d’environ 120 K. Le PKA dont la vitesse initiale est très élevée se ralentit rapidement car il concède de l’énergie à ses voisins puis l’excédent est évacué le cas échéant par le thermostat. La figure 2.7 compare l’évolution de la température d’une cellule de 64 atomes, avec et sans thermostat, pour un C PKA de 25 eV selon la direction C $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Au cours des premiers pas de la simulation, la température monte à près de 3250 K. Cependant il ne se produit pas de fusion du cristal, même si la température expérimentale de fusion est environ 3100 K [83]. Une explication possible est l’utilisation du potentiel de Tersoff pour lequel la température de fusion calculée est d’environ 4900 K [54]. Plus certainement, l’explication la plus probable vient du fait que ces températures élevées ne sont présentes que localement et pendant seulement quelques pas de temps : le matériau n’a finalement pas le temps de rentrer en fusion. La température diminue très sensiblement après la création du défaut, car une partie de l’énergie apportée au système a servi à déplacer le PKA et à former la paire de Frenkel, l’autre partie étant perdue en vibrations de réseau. La température finale de la cellule de 64 atomes sans thermostat est évidemment très importante (environ 1500 K). Ceci indique la nécessité d’utiliser

un thermostat pour contrôler la température, en particulier pour étudier la stabilité des paires de Frenkel générées. De plus, quand on compare l'évolution de la température entre la cellule de 64 atomes avec thermostat et celle des 64 atomes entourant le PKA dans une cellule de 8000 atomes (sans thermostat), aucune différence significative n'est observée. Ainsi le comportement des atomes dans la cellule de 64 atomes avec thermostat est comparable à celui des atomes dans une grande cellule de simulation. Une cellule de 64 atomes peut donc être utilisée avec un thermostat pour déterminer E_d , tout en conservant une précision de l'ordre de 1 eV.

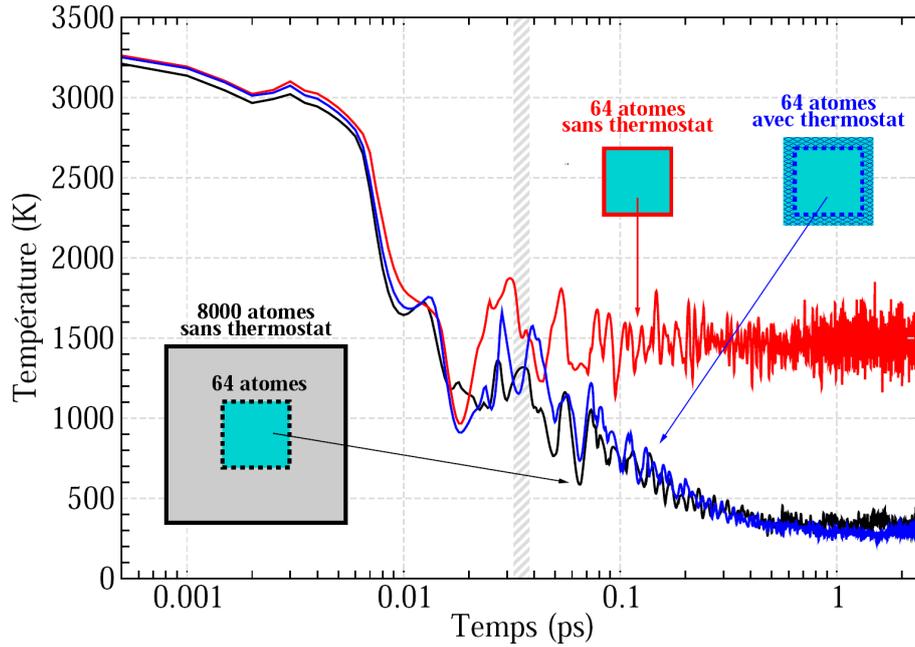


FIG. 2.7 – Température en fonction du temps pour un C PKA de 25 eV selon la direction $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. La température correspondant aux 64 atomes inclus dans une cellule de 8000 atomes sans thermostat est tracée en noir. La température pour une cellule de 64 atomes est tracée en rouge (sans thermostat) et en bleu (avec thermostat). La bande hachurée indique approximativement le moment où le défaut se forme.

2.4.5 Résultats obtenus

Les énergies seuils de déplacement déterminées dans le cadre de cette thèse ont été calculées avec le potentiel de Tersoff et une boîte de simulation de 512 atomes, en utilisant un thermostat de type *velocity rescaling* appliqué sur les atomes situés en dehors de la sphère de rayon $r = a_0$. Le système est initialement thermalisé à 300 K. Le pas de temps a été fixé à 0.5 fs. Entre chaque run, l'énergie donnée au PKA est graduellement augmentée de 0.1 eV, et l'évolution du système contrôlée pendant 20 ps afin de s'assurer de la stabilité des paires de Frenkel formées.

Les valeurs calculées sont reportées dans le tableau 2.4, avec les défauts associés. Le détail des résultats pour chacune des directions cristallographiques considérées, est donné ci-dessous :

- C[100]. Consécutivement à l'impulsion cinétique initiale, le PKA est propulsé vers le site tétraédrique C_{TSi} le plus proche pour $E_d = 13.5$ eV, avec une séparation de la paire de Frenkel d_{FP} entre la lacune et l'interstitiel égale à $0.5a_0$. Comme illustré sur la figure 2.8, si l'énergie du PKA devient plus importante, 23.0 eV, le PKA ne s'arrête plus dans le site tétraédrique mais un peu plus loin pour former un *dumbbell* CC orienté selon $\langle 100 \rangle$ avec $d_{FP} = 0.85a_0$.

Direction	E_d (eV)	défauts formés	d_{FP} (a_0)
C[100]	13.5	C_{TSi}	0.5
C[110]	16.0	C_{TSi}	0.5
C[111]	37.0	C_{TSi}	0.5
C[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	21.0	C_{TSi}	0.87
Si[100]	42.0	$SiSi$	0.65-0.80
Si[110]	50.0	divers	
Si[111]	42.0	Si_{TC}	0.87
Si[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	20.5	C_{TSi}	0.87

TAB. 2.4 – Energies seuils de déplacement calculées (en eV) dans le 3C-SiC avec les défauts et les séparations lacune-interstitiel d_{FP} associée, dans le cadre de l'étude en dynamique moléculaire avec le potentiel de Tersoff.

- C[110]. Le PKA percute l'atome de carbone le plus proche, et est ainsi fortement dévié de sa trajectoire initiale vers une direction $[00\bar{1}]$ ou équivalente pour former un interstitiel C_{TSi} . L'énergie seuil de déplacement E_d correspondante vaut 16.0 eV, et la séparation de la paire de Frenkel d_{FP} est d'environ $0.5a_0$.
- C[111]. Dans cette direction, l'atome de carbone rencontre directement un atome de silicium, et rebondit en arrière. A partir de 37.0 eV, la création d'un interstitiel C_{TSi} est possible avec une séparation interstitiel-lacune d'environ $0.5a_0$. Ce n'est qu'à partir de 61 eV que le déplacement de l'atome de silicium est observé.
- C[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]. Pour cette direction, le PKA fait face à un tétraèdre défini par quatre atomes de silicium, dont le centre se situe à $0.84a_0$ de la position initiale du PKA. Un interstitiel C_{TSi} est alors formé facilement pour une énergie seuil E_d égale à 21 eV.
- Si[100]. Le PKA ne s'arrête pas dans le site tétraédrique, et à partir de $E_d = 42$ eV, un *dumbell* $SiSi$ orienté selon $\langle 100 \rangle$ se forme, séparé de 0.65 à $0.8a_0$ avec la lacune selon les simulations.
- Si[110]. Il s'agit du cas le plus complexe, du fait des importantes énergies cinétiques nécessaire à fournir pour déplacer durablement le PKA. Dans cette étude, une grande variété de défauts ont été identifiés à partir de 50 eV : *dumbbells* CC et $SiSi$ d'orientations diverses, interstitiels C_{TSi} , et antisites C_{Si} et Si_C .
- Si[111]. La création d'un interstitiel Si_{TC} légèrement distordu est observé dans cette direction, pour une $E_d = 42$ eV.
- Si[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]. Le PKA frappe son premier voisin carbone, le déplace, et retourne à sa position initiale. Comme présenté dans la figure 2.8, c'est le carbone déplacé et non

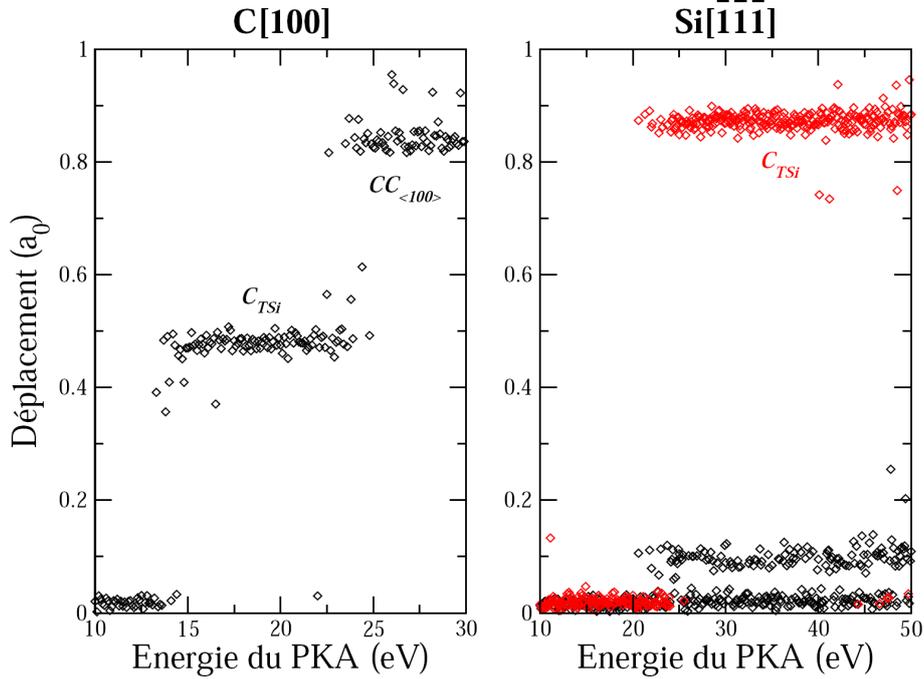


FIG. 2.8 – Déplacement du PKA (en noir), ou d’un atome secondaire (en rouge), en fonction de l’énergie initiale donnée au PKA, pour les directions C[100] (à gauche) et Si[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$] (à droite).

le PKA, qui va former une paire de Frenkel identique au cas C[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$], c’est-à-dire un interstitiel C_{TSi} avec une énergie seuil proche de 20.5 eV.

2.4.6 Discussion

Si on considère tous les résultats publiés précédemment, il apparaît clairement que les énergies seuils de déplacement et la nature des défauts diffèrent significativement d’une étude à une autre. Les investigations réalisées en DM classique dans le cadre de cette thèse montrent que la manière dont les simulations sont réalisées (taille de la cellule de simulation, contrôle de la température) a nettement moins d’importance que la nature du potentiel utilisé qui est donc le facteur prépondérant pour la détermination des E_d .

De fait, les calculs utilisant le même potentiel devraient donner des résultats similaires. En effet, si on compare l’étude réalisé par Windl *et al.* et les calculs présentés dans ce manuscrit, utilisant le potentiel de Tersoff original, les E_d calculées le long de chaque direction sont comparables excepté pour la direction C[110] (dans ce cas, la valeur donnée par Windl *et al.* correspond à l’énergie trouvée ici pour obtenir le deuxième type de défaut). Cependant, Perlado, qui a également utilisé le potentiel de Tersoff original, rapporte dans plusieurs directions des résultats différents en terme de E_d et de défauts [53], ce qui est difficilement explicable.

En utilisant des potentiels différents, une large gamme de E_d ainsi que des défauts variés sont obtenus. Même si deux études donnent approximativement la même E_d dans une direction particulière, le défaut associé n'est pas nécessairement le même. Ainsi, dans la direction $C[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, notre étude et celle de Malerba *et al.* déterminent une E_d d'environ 20 eV, mais les défauts formés sont différents, respectivement un *dumbbell* CSi et un interstitiel C_{TSi} . Ceci peut être expliqué facilement par le fait que les énergies de formation relatives des défauts sont très différentes d'un potentiel semi-empirique à l'autre [84–86]. En effet, d'un côté le potentiel de Tersoff original favorise la formation d'interstitiels C_{TSi} et de l'autre le potentiel de Tersoff modifié utilisé par exemple par Malerba et Perlado favorise la formation de *dumbbells*.

La différence entre les potentiels apparaît aussi dans les valeurs moyennes des énergies seuils de déplacement (moyennes pondérées par le nombre de directions équivalentes). En utilisant le potentiel de Tersoff original, nous avons trouvé 19 eV pour le sous-réseau de carbone et 42 eV pour le sous-réseau de silicium, proche donc des valeurs acceptées par la communauté (20 eV pour C et 35 eV pour Si). Cependant, elles correspondent essentiellement à la formation d'interstitiels C_{TSi} , qui s'avèrent être instables par rapport aux *dumbbells* selon plusieurs calculs *ab initio* [80, 87]. Avec les potentiels de Tersoff modifiés, les *dumbbells* plus stables sont obtenus, mais les valeurs moyennes pour E_d sont 10-20 eV plus grandes que les valeurs de références. Ceci suggère le besoin fort d'améliorer la détermination théorique des énergies seuils de déplacement.

Il a été proposé récemment que l'incertitude dans la détermination de E_d est reliée intrinsèquement au matériau, avec une gamme d'énergie où les défauts peuvent ou ne peuvent pas se former [56]. Avec le potentiel de Tersoff, nous n'avons pas identifié de paires de Frenkel métastables, même en suivant l'évolution des simulations jusqu'à 20 ps. Ceci souligne que l'actuelle incertitude dans la détermination de E_d n'est pas intrinsèque au SiC, mais est due à l'utilisation des potentiels semi-empiriques disponibles.

Plusieurs directions de recherche peuvent être envisagées pour obtenir plus précisément les valeurs de E_d . Tout d'abord, améliorer des potentiels existants ou en développer de nouveaux. C'est ce qui a été tenté dans les études de Hensel *et al.*, Devanathan *et al.* et Malerba *et al.*, où la partie répulsive du potentiel de Tersoff a été modifiée, ce qui a une importance certaine pour modéliser le transfert d'énergie lors de simulation de cascades. Mais il est difficile de conclure que cela améliore véritablement la détermination des énergies seuils de déplacement. En fait, la stabilité relative des différents défauts doit également être améliorée. Dans le chapitre 4, nous discuterons du développement d'un nouveau potentiel pour SiC, et de son éventuelle utilisation pour la détermination des énergies seuils de déplacement. Une autre possibilité est d'utiliser une méthode de détermination basée sur des calculs plus précis de mécanique quantique. C'est ce qui est présenté dans la section suivante.

2.5 Calculs en dynamique moléculaire *ab initio*

Comme il a été vu dans la section précédente, aucune des études en dynamique moléculaire classique n'a clairement confirmée les valeurs présumées des énergies seuils de déplacement dans le SiC. Nous avons montré que cette divergence de résultats est reliée à l'utilisation de différents potentiels empiriques. En fait, l'énergie cinétique requise pour former une paire de Frenkel est évidemment reliée à la barrière énergétique que le PKA doit franchir pour atteindre un site interstitiel. Les potentiels empiriques décrivent généralement mal les états de transition, en particulier quand ils nécessitent la rupture puis la formation de liaisons covalentes. Une détermination en DM *ab initio* des E_d et des paires de Frenkel associées serait donc très utile pour identifier les défauts formés sur les deux sous-réseaux.

A ce jour, une seule étude s'est intéressée à la détermination d'énergies seuils de déplacement en DM *ab initio* dans le silicium et le carbure de silicium, et ce pour quelques directions seulement [79]. Les résultats, obtenus avec des cellules de 64 atomes, sont répertoriés dans le tableau 2.5. Cette étude se base sur la méthode *Fireball* développée par Sankey *et al.* [88]. Il s'agit d'une méthode en liaisons fortes qui introduit le concept de *Fireball*, c'est-à-dire que les orbitales pseudo-atomiques s'annulent en dehors d'un certain rayon R_c ce qui permet d'accélérer énormément les calculs. De plus, cette étude utilise une base minimale. Ces approximations restent raisonnables pour le silicium, mais ainsi que les auteurs de l'étude le soulignent, la précision est limitée pour le carbure de silicium car les transferts de charge entre le carbone et le silicium sont imparfaitement décrits par la méthode *Fireball96*. Cette imprécision se voit déjà dans les valeurs d'énergie de formation des défauts ponctuels du SiC données dans cette étude, et de fait elle se répercute également sur les valeurs de E_d .

Direction	E_d	défaut
C[100]	28.5	CC
C[110]	38.5	
C[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	27.5	

TAB. 2.5 – E_d calculées (en eV) et défauts associés, déterminée par Windl *et al.* en DM *Fireball96*.

Après des calculs préliminaires statiques réalisés dans le cadre de la *Sudden Approximation*, nous démontrons la faisabilité d'une détermination *ab initio*, au moins pour les matériaux covalents pour lesquels la séparation entre la lacune et l'interstitiel de la paire de Frenkel est petite. Les résultats obtenus pour les directions de haute symétrie pour les deux sous-réseaux seront présentés de manière détaillée, en terme de E_d et de paires de Frenkel formées.

2.5.1 Calculs préliminaires en *Sudden Approximation*

L'hypothèse de la *Sudden Approximation* (SA) est de considérer que le déplacement du PKA de sa position d'origine à sa position finale est suffisamment rapide pour que le reste des atomes du système n'aient pas le temps de se relaxer le long de son chemin [75]. Le PKA est déplacé selon la direction désirée, de sa position initiale à la position d'interstitiel, tandis que tous les autres atomes sont gardés fixes. Cela revient finalement à effectuer une recherche de chemin de réaction sans relaxation. L'énergie totale est calculée le long du chemin et E_d est définie comme la différence entre l'énergie la plus haute du chemin et l'énergie du cristal parfait, comme illustré sur l'exemple de la figure 2.9.

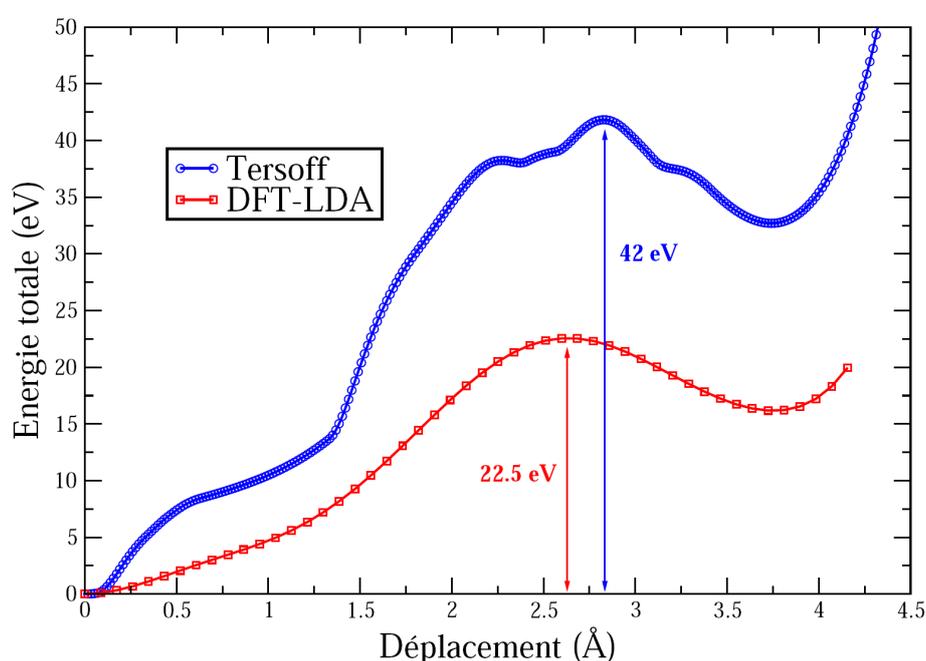


FIG. 2.9 – Détermination de E_d en *Sudden Approximation* (SA). La figure donne l'énergie d'un Si PKA selon la direction [111], obtenue avec le potentiel de Tersoff et en DFT-LDA.

Cette méthode permet une estimation rapide de E_d , car elle n'utilise que des calculs statiques, mais elle est limitée aux cas les plus simples, c'est-à-dire quand le chemin pour créer une paire de Frenkel est direct, sans collision ni échanges. Le tableau 2.6 rapporte nos résultats obtenus pour de tels cas avec le potentiel de Tersoff et la DFT-LDA en *Sudden Approximation*. Ces valeurs sont également comparées à celles calculées par Windl *et al.* avec la méthode *Fireball96* et DFT-LDA [79]. Pour le potentiel de Tersoff, les résultats basés sur la SA sont proches de ceux obtenus en DM (voir tableau 2.4, avec une différence toujours inférieure à 10%, sauf pour la direction Si[100] où le premier défaut rencontré (Si_{TC}) est trouvé stable.

Il est clair que les valeurs déterminées avec des calculs en DFT-LDA sont beaucoup plus basses que celle calculées avec Tersoff ou *Fireball96*. Par exemple le long de la direction

Direction	^a Tersoff	^a DFT-LDA	^b <i>Fireball96</i>	^b DFT-LDA
C[100]	12.5	10.5	14.5	
C[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	20.5	13.0	25.5	14.5
Si[100]	27.5	instable	instable	
Si[111]	42.0	22.5	37.0	

^aCe travail
^b[79]

TAB. 2.6 – Valeurs calculées de E_d (eV) dans le cadre de la Sudden Approximation avec le potentiel de Tersoff et des méthodes *ab initio*.

C[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$], la valeur trouvée pour E_d est de 13.0 eV ou 14.5 eV avec la DFT-LDA, à comparer avec 20.5 eV (Tersoff) et 25.5 eV (*Fireball96*). Ceci suggère que l'utilisation de potentiels semi-empiriques ou d'une méthode *ab initio* trop approximative pour la détermination d'énergies seuils de déplacement peut introduire de larges erreurs. Au regard des résultats en SA, il faut s'attendre à des valeurs de E_d considérablement abaissées lors de calculs en DM *ab initio*.

2.5.2 Faisabilité d'une détermination en dynamique moléculaire *ab initio*

Plusieurs raisons dissuadent de l'utilisation de la dynamique moléculaire *ab initio* pour la détermination des énergies seuils de déplacement. Tout d'abord, la taille du système à modéliser nécessite d'être suffisamment importante pour éviter les interactions entre une paire de Frenkel et ses images par les conditions périodiques (de l'ordre de la centaine d'atomes). Ensuite, la procédure de détermination requière un très grand nombre de simulations, car l'impulsion cinétique initiale est progressivement augmentée pour trouver le seuil. La procédure est stochastique du fait que les simulations sont généralement réalisées en température. Et finalement, il y a une valeur associée à chaque direction cristallographique et à chaque élément d'un système binaire tel que le SiC, ce qui augmente considérablement le nombre de simulations.

Ce type de détermination semble aujourd'hui à la portée des ressources de calcul disponibles. Les calculs en dynamique moléculaire *ab initio* ont été réalisés avec le code DFT *GP* [89], utilisant des bases d'ondes planes et des pseudopotentiels de type Hamann [90]. Il permet d'effectuer des dynamiques moléculaires de type Car-Parrinello [91] (voir annexe B.3. La particularité de la méthode de Car-Parinello est qu'elle résoud le problème électronique quantique en utilisant un algorithme de dynamique moléculaire classique. Cela introduit une dynamique fictive pour les fonctions d'onde électroniques de Kohn et Sham. Le code est originellement destiné à l'étude des systèmes de grandes tailles, et par conséquent il ne permet l'échantillonnage de la zone de Brillouin qu'au point Γ . La fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée est celle proposée par Ceperley et

Alder, et paramétrisée par Perdew et Zunger [92]. Le cutoff des ondes planes a été fixé à 35 Ry, ce qui est largement suffisant pour déterminer les énergies seuils de déplacement avec une précision de 1 eV. Avec ce cutoff, le paramètre de maille ($a_0 = 4.34 \text{ \AA}$) et le module de compressibilité ($B = 221 \text{ GPa}$) calculés reproduisent très bien les propriétés expérimentales du SiC massif, 4.36 \AA et 224 GPa respectivement.

Il a également vérifié que les cœurs des pseudopotentiels ne se superposent pas au cours des simulations. En effet, la vitesse initialement donnée au PKA est relativement élevée et laisse supposer que deux atomes de la simulation pourraient se rapprocher suffisamment pour avoir une interpénétration des cœurs des pseudopotentiels. Les pseudopotentiels utilisés pour le carbone et le silicium ont des rayons de coupure r_c de 0.72 bohrs et 1.27 bohrs respectivement. Au cours des simulations deux atomes de carbone ne devraient donc pas se rapprocher à moins de 1.44 bohrs, soit 0.76 \AA pour que l'approximation des pseudopotentiels reste valide. Un test systématique des distances interatomiques a été effectué pendant les simulations, et a montré que la distance minimale entre deux atomes de carbone ne descend pas en-dessous de 1.32 \AA . De même l'approximation est valide pour les atomes de silicium.

Taille de la cellule de simulation

Un des problèmes supposé empêcher la détermination de E_d par des méthodes *ab initio* est la taille de la cellule de simulation. En effet celle-ci doit être suffisamment grande pour éviter les interactions entre une paire de Frenkel et ses images par les conditions périodiques, et pour contenir le PKA pendant toute la simulation. Dans les matériaux covalents, et en particulier dans les céramiques, la séparation lacune-interstitiel d_{FP} est très faible, souvent plus petite que a_0 . Ceci contraste avec les métaux, pour lesquels d_{FP} peut atteindre plusieurs a_0 . Ici, toutes les simulations ont été réalisées avec un nombre constant de particules, avec des cellules de 64 atomes ($2a_0 \times 2a_0 \times 2a_0$), excepté pour le Si PKA dans la direction [100] pour laquelle une cellule de 96 atomes ($3a_0 \times 2a_0 \times 2a_0$) a été requise pour conserver le PKA à l'intérieur de la cellule.

Dans le cas de l'utilisation de conditions aux limites périodiques, un échantillonnage de la zone de Brillouin est nécessaire pour une bonne description de la structure électronique. Plus la supercellule est grande dans l'espace réel, moins il faut de points k pour échantillonner l'espace réciproque. Pour une grande supercellule, il est donc courant d'utiliser seulement le point Γ ($k = 0$). Avant d'entreprendre de calculer des énergies seuils de déplacement, compte tenu de la taille du système choisi de 64 atomes (éventuellement 96 atomes), et de l'échantillonnage de la zone de Brillouin uniquement au point Γ , il faut s'assurer dans un premier temps que la structure électronique des défauts possibles est correctement décrite. Pour cela, les énergies de formations des principaux défauts ponctuels formés dans SiC à leur état de charge neutre pour la stoechiométrie idéale ont été calculées (voir annexe C pour l'expression de l'énergie de formation). Le tableau 2.7 donne ces énergies de formation, ainsi qu'à titre de comparaison, celles obtenues dans le cadre

d'études précédentes également en DFT-LDA [93] et DFT-LSDA [18, 80, 94, 95], mais plus précises car considérant des tailles de système plus grandes et/ou un échantillonnage plus important de la zone de Brillouin. D'un point de vue structural, les longueurs et les angles décrivant les configurations relaxées des défauts ponctuels, obtenus ici, sont très proches des études précédentes [34]. Il semble clair également que nos énergies de formation relatives des différents défauts ponctuels sont qualitativement dans le même ordre que celles des autres études. En particulier, les interstitiels les plus stables sont bien les *dumbbells* CC et CSi (5.83 à 6.21 eV contre 6.3 à 6.7 eV), ainsi que l'interstitiel en site tétraédrique Si_{TC} (5.05 eV contre 6.0 à 7.02 eV). Les antisites C_{Si} et Si_C sont également bien décrits. D'un point de vue quantitatif, il semble que les énergies de formation soient sous-estimées de au plus 2 eV dans le cas de la lacune de carbone V_C , et d'une façon générale d'environ 1 eV dans la plupart des cas. Comme les énergies impliquées pour les seuils de déplacement sont beaucoup plus importantes que les énergies de formation (de 5 à 10 fois plus), les erreurs relatives à ces dernières semblent acceptables pour des calculs de E_d .

Défaut	<i>GP</i>	[93]	[94]	[18]	[95]	[80]
<i>lacunes</i>						
V_C	2.31	3.74	4.08	4.2	4.30	
V_{Si}	6.99	8.38	8.37	8.1	8.45	
<i>antisites</i>						
C_{Si}	2.99	3.28	3.52	3.4		
Si_C	4.39	4.43	4.29			
<i>interstitiels de carbone</i>						
C_{TC}	8.20	10.22				H_C
C_{TSi}	8.28	9.82				$CSi_{\langle 100 \rangle}$
$CC_{\langle 100 \rangle}$	5.83			6.9		W_C
$CC_{\langle 110 \rangle}$	5.95					6.7
$CSi_{\langle 100 \rangle}$	6.21					6.5
$CSi_{\langle 110 \rangle}$	5.91					W_C
<i>interstitiels de silicium</i>						
Si_{TC}	5.05	7.02				6.0
Si_{TSi}	7.16	9.13				8.4
$SiSi_{\langle 100 \rangle}$	8.32					Si_{TC}
$SiSi_{\langle 110 \rangle}$	6.28					7.4
$SiC_{\langle 100 \rangle}$	8.17					Si_{TC}
$SiC_{\langle 110 \rangle}$	Si_{TC}					Si_{TC}

TAB. 2.7 – *Energies de formation des ponctuels neutres pour une stœchiométrie idéale (en eV), calculées avec GP au point Γ avec une supercellule de 64 atomes. Comparaison avec les valeurs calculées dans le cadre d'études plus précises en DFT-LDA [93] et DFT-LSDA [18, 80, 94, 95]. Lorsqu'un défaut se convertit en un autre, ce dernier est indiqué en lieu et place de l'énergie de formation. H_C ($E_f = 7.6$ eV) correspond à un atome de carbone en site hexagonal et W_C ($E_f = 6.3$ eV) à un défaut intermédiaire entre $CSi_{\langle 110 \rangle}$ et $CC_{\langle 100 \rangle}$.*

Comme présenté dans l'étude en potentiel semi-empirique, les erreurs liées à la taille de la supercellule utilisée sont relativement faibles. Néanmoins il s'agit d'un point important, et un test additionnel avec une cellule plus grande de 216 atomes a été réalisé afin de vérifier cette hypothèse dans le cadre d'une dynamique moléculaire *ab initio*. La direction choisie pour le test est C[100]). Nous n'avons trouvé aucune différence avec la cellule de 64 atomes, c'est dire l'énergie seuil de déplacement E_d déterminée est la même, et la paire de Frenkel formée également (pas de différence géométrique notable).

Pas de temps

Comme dans le cas de la détermination des énergies seuils de déplacement par dynamique moléculaire classique, une attention particulière doit être portée au pas de temps de la simulation. Là encore, le pas de temps a été choisi suffisamment petit pour assurer la précision des trajectoire atomiques, mais également des fonctions d'ondes électroniques comme celles-ci varient dynamiquement avec le mouvement des atomes dans le formalisme de Car-Parrinello. Ainsi, le pas de temps a été fixé à 1 u.a., c'est-à-dire environ 0.0242 fs, pendant la phase ballistique de la simulation. Pendant cette phase les atomes se déplacent très vite, en particulier le PKA. Ici, le déplacement maximal d'un C PKA de 50 eV pendant un pas de temps est inférieur à 0.007 Å. Ce pas de temps est conservé 4000 u.a. (~ 0.1 ps), temps pendant lequel la paire de Frenkel se forme s'il y a lieu. Puis, comme la vitesse du PKA diminue de plus d'un ordre de grandeur après ce laps de temps, le pas de temps est augmenté à 2 u.a. pendant 36000 u.a. (~ 0.9 ps); la température du système décroît vers une température proche de 300 K. Finalement, une dernière période de 75000 u.a. (~ 1.8 ps) avec un pas de temps de 3 u.a, sert à vérifier la stabilité de l'éventuelle paire de Frenkel formée à une température proche de la température ambiante. Le temps total d'une simulation atteint ainsi 2.8 ps.

Thermostat

Pendant les simulations en dynamique moléculaire *ab initio*, le thermostat est appliqué de la façon suivante. La dynamique des atomes est modifiée en ajoutant un terme de friction (ou d'accélération) η aux équations du mouvement des atomes (voir équation 2.6. η est proportionnel à la différence entre la température instantanée T des atomes et la température requise T_0 (voir équation 2.7. Le terme de friction/accélération est calibré de telle sorte que le thermostat atteint la température requise sur une échelle de temps de l'ordre de t_0 .

$$\mathbf{R}(t + \delta t) = \mathbf{R}(t) + (1 - \eta\delta t)(\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(t - \delta t)) + \frac{\mathbf{F}(t)}{M}\delta t^2 \quad (2.6)$$

$$\eta = \frac{\tanh \frac{T-T_0}{100}}{t_0} \quad (2.7)$$

Comme les simulations sont réalisées à température ambiante, T_0 et t_0 ont été fixés respectivement à 300 K et 40000 u.a (~ 1 ps). De cet manière, le système atteint la température de consigne largement après la phase ballistique de la simulation, ne perturbant pas la trajectoire du PKA lors de la création d'une paire de Frenkel, et permettant également de contrôler la stabilité de cette dernière à 300 K jusqu'à la fin de la simulation.

Procédure de détermination

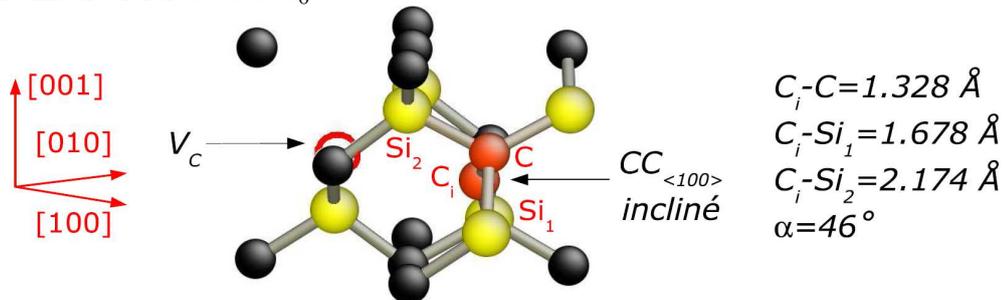
Du fait du temps de calcul nécessaire pour effectuer un run en dynamique moléculaire *ab initio* (~ 1 mois sur un processeur de PC actuel), le nombre de runs pour la détermination des E_d a été sensiblement réduit par rapport à la dynamique moléculaire classique. Ainsi, 10 simulations ont été nécessaire pour obtenir grossièrement E_d pour chaque direction cristallographique considérée. Ensuite 5 simulations ont été effectuées pour améliorer la précision à 1 eV. Et finalement, à cause du caractère stochastique intrinsèque du processus, 3 simulations additionnelles ont été réalisées pour confirmer la détermination de E_d et de la paire de Frenkel associée.

2.5.3 Résultats

Les résultats présentés dans cette thèse ont été obtenus en utilisant les paramètres de simulation et la procédure de détermination de E_d décrits précédemment. Le tableau 2.8 rapporte les E_d calculées et les paires de Frenkel associées pour des PKA sur les deux sous-réseaux dans les directions cristallographiques principales.

Globalement nos résultats montrent la formation essentiellement de *dumbbells* et d'interstitiels en site tétraédrique Si_{TC} . Pour chacune des directions considérées, l'énergie seuil de déplacement E_d et la paire de Frenkel associée sont données dans la suite.

- Pour la direction C[100], et une énergie seuil de 18 eV, le PKA recule à travers le site tétraédrique le plus proche, et se déplace ensuite un peu plus loin jusqu'à former un *dumbbell* $CC_{\langle 100 \rangle}$ incliné de 46° par rapport à son axe principal avec une séparation lacune-interstitiel de $0.87a_0$.

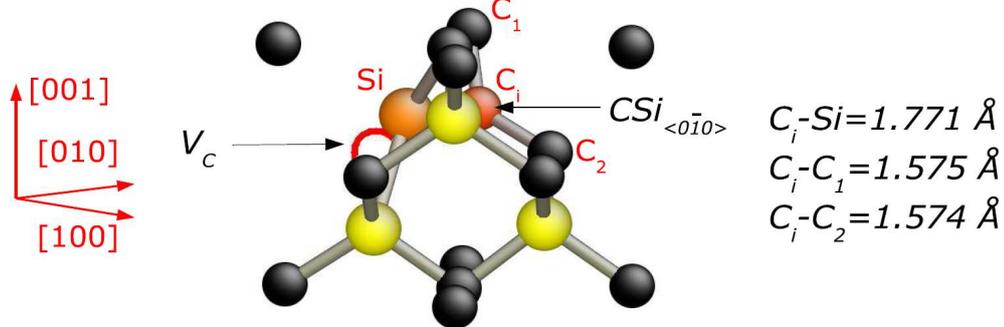


- Plusieurs *dumbbells* CSi ont également été identifiés. Pour C[110] et E_d égale à 14 eV, l'atome de carbone remplace son premier atome de carbone voisin, qui est

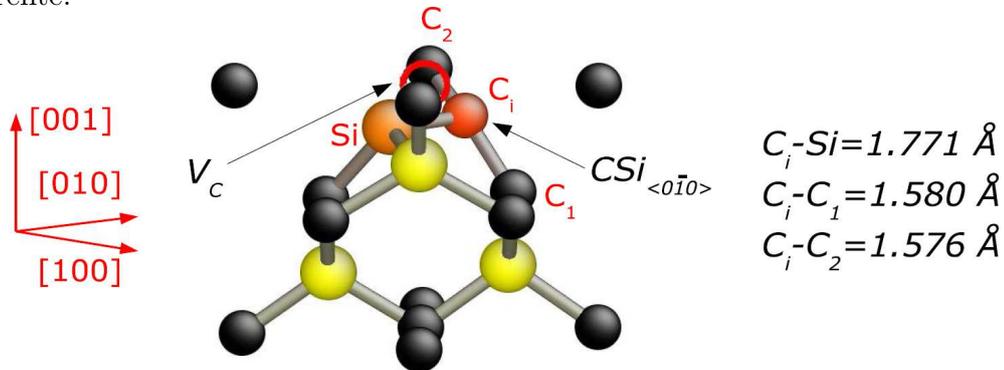
Direction	E_d (eV)	Défaut	d_{FP}
C[100]	18	$V_C + CC_{(100)}$ incliné	0.87
C[110]	14	$V_C + CSi_{\langle 0\bar{1}0 \rangle}$	0.48
C[111]	38	/	/
C[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	16	$V_C + CSi_{\langle 010 \rangle}$	0.95
sous-réseau de C, valeur moyenne : 19 eV			
Si[100]	46	$V_{Si} + Si_{TC}$	1.52
Si[110]	45	$V_C + CSi_{\langle 0\bar{1}0 \rangle}$	0.48
Si[111]	22	$V_{Si} + Si_{TC}$	0.87
Si[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	21	$V_C + CSi_{\langle 0\bar{1}0 \rangle}$	1.24
sous-réseau de Si, valeur moyenne : 38 eV			

TAB. 2.8 – Energies seuils de déplacement du 3C-SiC, calculées en dynamique moléculaire *ab initio* (DFT-LDA), selon les directions cristallographiques principales. Les défauts associés et la distance lacune-interstitiel d_{FP} des paires de Frenkel sont également ajoutés. Les valeurs moyennes données pour chaque sous-réseau sont pondérées par le nombre de directions équivalentes. Pour le cas C[111]; plusieurs configurations de défauts ont été observés pour la même énergie seuil de déplacement.

par la suite déplacé pour créer un $CSi_{\langle 0\bar{1}0 \rangle}$ avec $d_{FP} = 0.48a_0$.



- Cette configuration est également trouvée dans le cas d'un Si PKA selon la direction [110] pour une énergie au-delà de 45 eV, mais avec une séquence de collisions différente.



- Si on considère maintenant la direction C[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$], au-delà de 16 eV, l'atome de carbone se dirige vers le site tétraédrique défini par quatre atomes de silicium, mais ne forme

pas un interstitiel C_{TSi} mais plutôt un *dumbbell* $CSi_{\langle 010 \rangle}$ légèrement incliné avec un des atomes de silicium définissant le site tétraédrique. Ce défaut est illustré sur la figure 2.10. La séparation de la paire de Frenkel d_{FP} est $0.95a_0$ dans ce cas. Ceci est compatible avec les calculs *ab initio* effectués précédemment par Lento *et al.* précisant la conversion de l'interstitiel en site tétraédrique C_{TSi} en *dumbbell* $CSi_{\langle 100 \rangle}$ [80] (voir tableau 2.7).

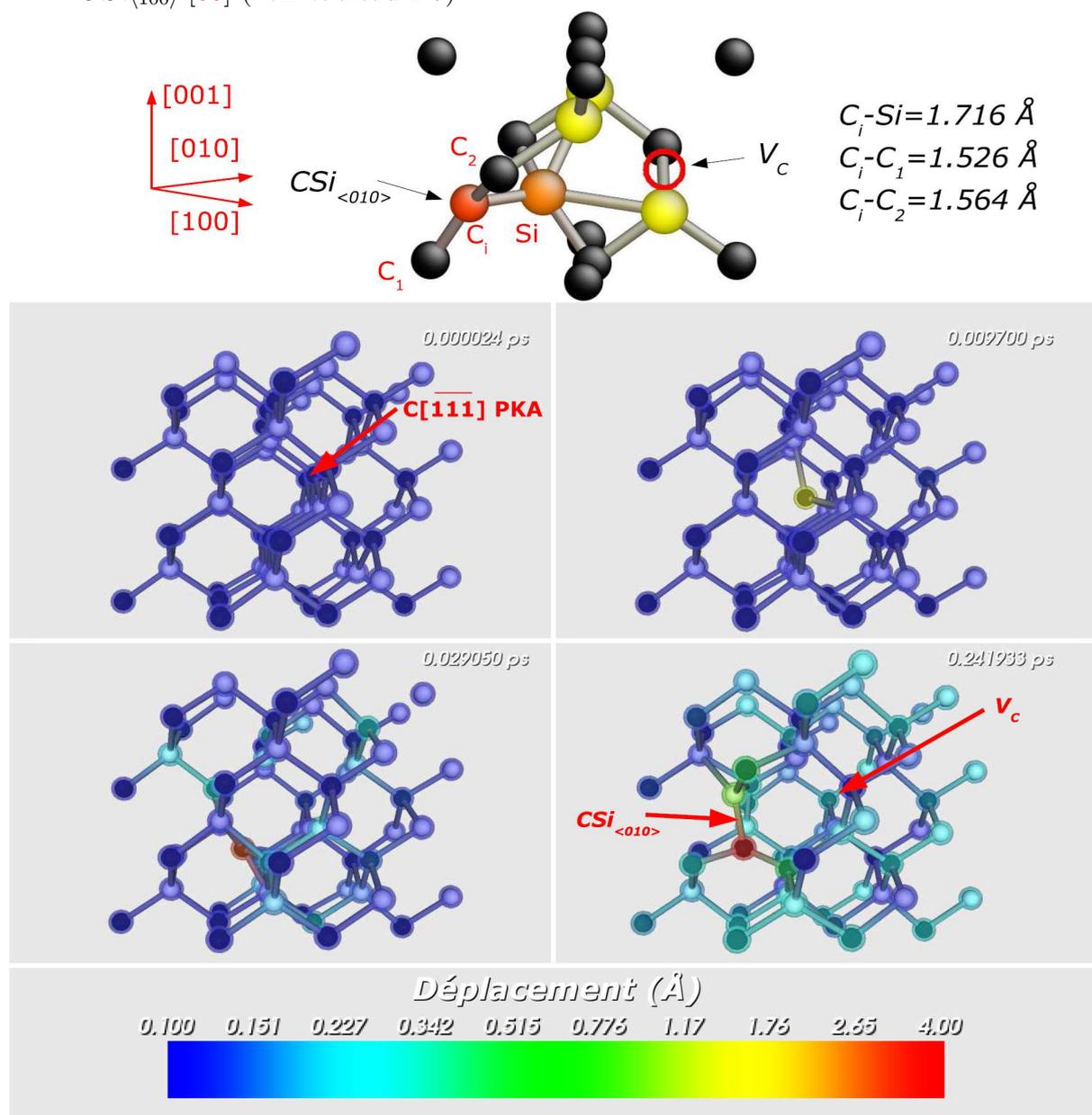
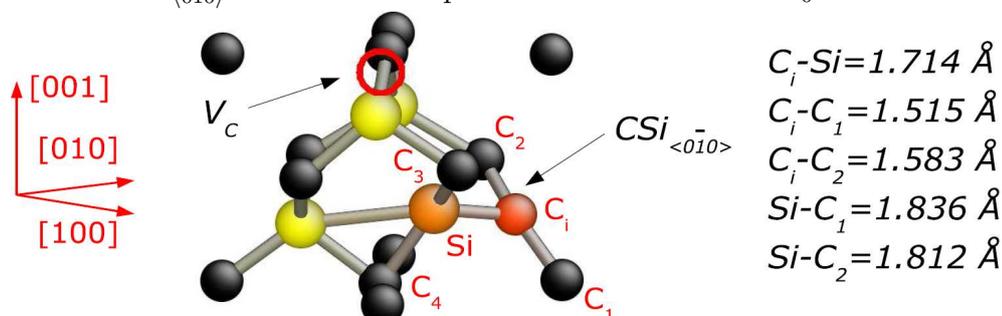
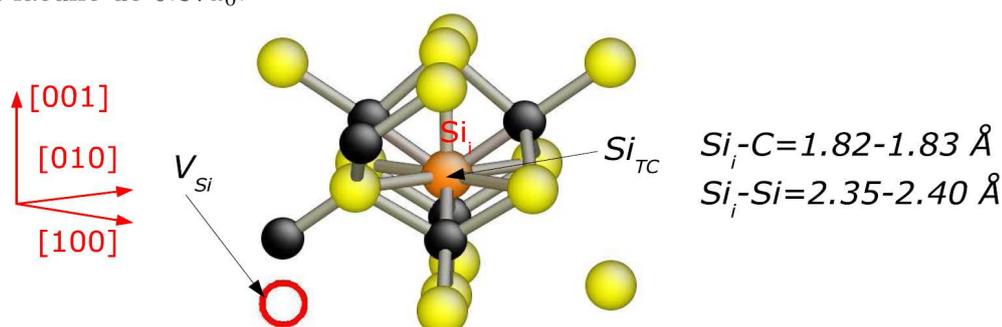


FIG. 2.10 – Instantané représentant le déplacement au cours du temps des atomes de la cellule de simulation lors d'un $C[111]$ PKA de 16 eV. La coloration est fonction du déplacement : plus un atome est déplacé au cours de la simulation par rapport à sa position d'équilibre, plus sa couleur tend vers le rouge. Ainsi, sur le dernier cliché le *dumbbell* $CSi_{\langle 100 \rangle}$ qui est formé apparaît en rouge (C PKA) et en vert (Si). Réalisé sous VTK [96].

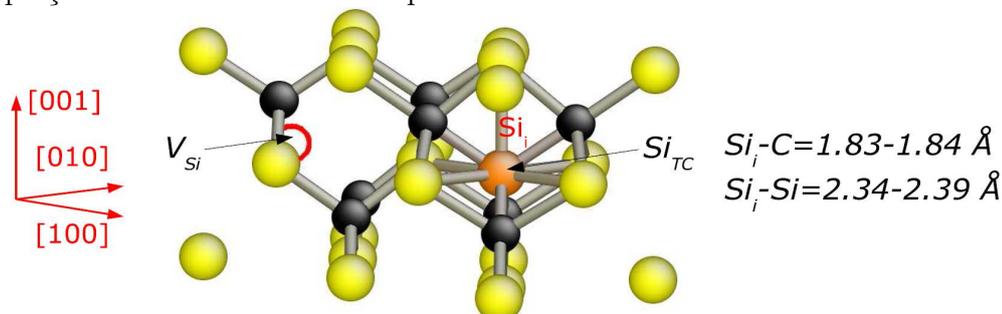
- Le dernier cas pour lequel un *dumbbell CSi* est obtenu est le Si PKA selon la direction $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ avec E_d égale à 21 eV. Ici, l'atome de silicium entre en collision avec son premier atome de carbone voisin, le déplace et retourne à sa position initiale. L'interstitiel $CSi_{\langle 0\bar{1}0 \rangle}$ résultant est séparé de la lacune de $1.24a_0$.



- Le silicium en site tétraédrique entouré de quatre atomes de carbone Si_{TC} , qui a été déterminé comme le plus stable des interstitiels tétraédriques [34, 80, 93], a également été créé lors des simulations. Le cas le plus simple est le Si PKA selon la direction $[111]$ décrit plus schématiquement sur la figure 2.2. Au-delà de 22 eV, le Si PKA se déplace directement vers le site tétraédrique et forme un Si_{TC} , distant de la lacune de $0.87a_0$.

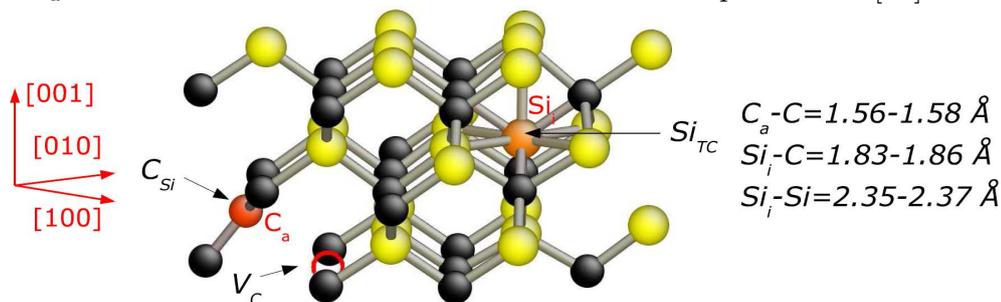


- Un Si PKA le long de la direction $[100]$, avec une énergie supérieure à 46 eV, mène à la formation d'un interstitiel Si_{TC} séparé de $1.51a_0$ de la lacune, après une courte séquence de collision où le Si PKA remplace un autre atome de silicium, ce dernier se déplaçant dans le site tétraédrique suivant.



- Pour le cas C[111] et une énergie supérieure à 38 eV, plusieurs mécanismes, ayant lieu pour des énergies similaires, ont été observés selon la manière dont le C PKA rebondit sur son plus proche voisin de silicium. Dans le premier mécanisme, le C PKA rebondit sans déplacer l'atome de silicium et forme un $Si_{\langle \bar{1}00 \rangle}$ identique aux cas C[110] et Si[110]. Dans les autres mécanismes, le C PKA percute son plus

proche voisin de silicium avec suffisamment d'énergie pour le déplacer vers le site tétraédrique suivant Si_{TC} . Après quoi, soit le C PKA retourne à sa position d'origine conduisant ainsi à une configuration similaire à Si[111], soit il revient en arrière et après quelques recombinaisons forme des défauts additionnels, par exemple un antisite C_{Si} et une lacune V_C , comme illustré sur la figure suivante. Dans ce cas particulier, il y a une incertitude sur les défauts créés, obtenus cependant pour une même E_d . Ces résultats sont assez différents des travaux précédents [56].



2.5.4 Discussion

Finalement, si l'on considère les différents PKA étudiés, les défauts créés sont toujours en très bon accord avec la stabilité relative des défauts déterminés par des calculs *ab initio* statiques. Par exemple, la formation de paires de Frenkel avec un interstitiel Si_{TC} directement à côté de la lacune n'a pas été observé dans cette étude, tandis que des paires de Frenkel impliquant une lacune V_C et un interstitiel de carbone ont été trouvées stables pour des séparations d_{FP} très petites, en accord avec les résultats de Bockstedte *et al.* [97].

Due à la haute anisotropie des valeurs de E_d , nous avons déterminé les valeurs moyennes de E_d sur chaque sous-réseau (C et Si), en moyennant chaque valeurs de E_d par le nombre de directions équivalentes. Nos valeurs de E_d sont en très bon accord avec les valeurs qui avait été suggérés de façon empirique : 19 eV contre 20 eV pour le sous-réseau de carbone, et 38 eV contre 35 eV pour le sous-réseau de silicium.

Même si la comparaison entre la théorie et l'expérience est difficile dans le cas des énergies seuils de déplacement, il est possible de remarquer plusieurs similitudes entre les mesures expérimentales et les calculs en dynamique moléculaire *ab initio* réalisés dans le cadre de cette thèse. Tout d'abord en ce qui concerne le 3C-SiC, les résultats présentés ici s'accordent bien avec ceux de Geiczy *et al.* obtenus en photoluminescence [59]. Dans la direction $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$, ces travaux ont permis de déterminer des énergies seuils de déplacement de 22 eV pour le sous-réseau de carbone et 18 eV pour le sous-réseau de silicium, comparables à celles que nous avons obtenues, c'est-à-dire respectivement 16 eV et 21 eV. Pour les autres polytypes 4H-SiC et 6H-SiC, si l'on considère la direction $\langle 000\bar{1} \rangle$, assez proche de la direction équivalente $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ du 3C-SiC, un bon accord a été trouvé avec l'étude réalisée par Steeds *et al.* [62], également en photoluminescence. Cette étude donne ainsi pour le

4H-SiC , 18 eV pour le sous-réseau de carbone et 21 eV pour le sous-réseau de silicium, et pour le 6H-SiC, respectivement 18 eV et 19 eV.

2.6 Conclusion

Nous avons donc réussi à déterminer les E_d du carbure de silicium en utilisant une méthode de dynamique moléculaire *ab initio*. Nous avons trouvé que l'énergie seuil de déplacement est une valeur fortement anisotrope. Nos valeurs moyennes calculées sont en très bon accord avec le consensus expérimental pour les deux sous-réseaux (C et Si), et les défauts créés se comparent raisonnablement bien avec les investigations théoriques précédentes sur les énergies de formation des défauts ponctuels dans le SiC. Un tel accord n'avait pas encore été obtenu avec des méthodes semi-empiriques ou de liaisons fortes. Nos analyses suggèrent également qu'une détermination *ab initio* pourrait être effectuée dans le cas du silicium ou d'autres matériaux covalents.

Chapitre 3

Etude de la stabilité des paires de Frenkel

Afin d'obtenir un tableau détaillé de la stabilité des paires de Frenkel dans le carbure de silicium, il est nécessaire de déterminer leurs énergies de formation, ainsi que les mécanismes et les énergies d'activation liés à la recombinaison des paires de Frenkel. Avec les mécanismes de migration, ces processus de recombinaison jouent un rôle essentiel lors d'un recuit du matériau ayant lieu pendant ou après l'irradiation. De fait, la compréhension des expériences de recuit en terme de mécanismes élémentaires apparaît fondamentale pour étudier la guérison du matériau. La température fournit l'énergie nécessaire à l'activation de ces mécanismes. Cependant l'interprétation de ces expériences est encore loin d'être complète. Même si des études visant à comprendre les mécanismes de migration des défauts ponctuels [87, 98] et de recombinaison des paires de Frenkel [97] dans le carbure de silicium ont déjà été réalisées, la connaissance des processus impliqués dans chacune des phases de recuit demeure partielle.

Ce chapitre traitera dans un premier temps de la stabilité thermodynamique des paires de Frenkel qui ont été générées au chapitre précédent. Les énergies de formation des défauts ponctuels intrinsèques du 3C-SiC et de ces paires de Frenkel ont ainsi été calculés. Ensuite la cinétique de recombinaison des paires de Frenkel a été étudiée par le calcul des énergies d'activation nécessaires à leur recombinaison.

3.1 Structure et stabilité

Il est important de caractériser complètement les paires de Frenkel obtenues au cours de la détermination des énergies seuils de déplacement du 3C-SiC. Notamment, il est intéressant de connaître la structure et l'énergie de formation des paires de Frenkel. Cette dernière peut être comparée aux énergies des défauts ponctuels isolés, fournissant ainsi

des informations sur leur stabilité relative. La précision des calculs d'énergie seuil de déplacement donnée au chapitre précédent est de l'ordre de 1 eV, ce qui est insuffisant pour calculer avec précision les énergies de formation des défauts ponctuels. C'est pourquoi les paires de Frenkel ont été relaxées dans des systèmes de simulation élargis. De plus l'approximation du gradient généralisé (GGA) a été utilisé pour examiner l'effet de la fonctionnelle d'échange-corrélation sur la stabilité comme les études disponibles sur le 3C-SiC sont habituellement réalisées dans le cadre de l'approximation locale de la densité (LDA).

Après une brève description de la méthode, les structures et les énergies de formation des défauts intrinsèques du 3C-SiC seront décrites. Puis il en sera de même pour les paires de Frenkel. Enfin ces résultats seront discutés.

3.1.1 Méthode de calcul

Les calculs d'énergie totale ont été réalisés dans le cadre de la DFT [44, 45], au moyen du code d'ondes planes *Quantum-ESPRESSO* [99]. L'expression de la GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) a été utilisée pour la fonctionnelle d'échange-corrélation [100].

Les défauts intrinsèques et les paires de Frenkel ont été modélisés en utilisant des supercellules périodiques de 216 atomes, dans le but de limiter les interactions artificielles défaut-défaut. Du fait de la grande taille de la boîte de simulation, un échantillonnage au point Γ de la zone de Brillouin est suffisant pour assurer la convergence des énergies de formation. Des pseudopotentiels *ultra-soft* de Vanderbilt [101] et une base d'ondes planes ont été employés pour décrire le carbone et le silicium. Avec ces pseudopotentiels et une base incluant des ondes planes jusqu'à une énergie cinétique de 25 Ry, la paramètre de maille a_0 du 3C-SiC est 4.38 Å et les énergies de formation ont été calculées avec une erreur de convergence inférieure à 0.01 eV. A titre de comparaison, les énergies de formation, obtenues avec une cellule plus petite de 64 atomes et un échantillonnage de la zone de Brillouin de type Monkhorst-Pack $4 \times 4 \times 4$ [102], sont également données.

Toutes les configurations de défauts ont été relaxées en utilisant l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [103]. Les énergies de formations ont été calculées selon le formalisme de Zhang et Northrup [104] explicité dans l'annexe C, avec les potentiels chimiques du silicium et du carbone calculés pour une phase diamant avec le paramètre de maille à l'équilibre théorique.

3.1.2 Défauts ponctuels

Des indices pertinents à propos de la formation de défauts ponctuels intrinsèques au cours de processus d'irradiation peuvent être obtenus en s'intéressant à leur stabi-

lité, qui est facilement déterminée en estimant les énergies de formation. Ces dernières dépendent évidemment des conditions dans lesquelles le carbure de silicium se trouve. Par exemple, un matériau dopé p favorise l'apparition de défauts chargé positivement, alors qu'un matériau dopé n favorise les défauts chargés négativement. De plus un matériau n'est pas forcément dans des conditions stœchiométriques, et les énergies de formation des défauts sont différentes selon que l'on se trouve dans des conditions riches en carbone (*carbon-rich*) ou riches en silicium (*silicon-rich*). Ainsi les défauts à base de carbone sont plus stables en conditions *silicon-rich*, et inversement.

Les défauts ponctuels intrinsèques incluent typiquement les lacunes, les antisites, et les auto-interstitiels. Les énergies de formation d'un grand nombre de défauts ponctuels, calculées à l'état de charge neutre dans des conditions stœchiométriques, sont présentés dans le tableau 3.1. Elles sont comparées avec les résultats d'études précédentes, toutes réalisées avec l'approximation LDA, avec ou sans polarisation de spin [18, 80, 93, 95].

Lacunes

Dans le carbure de silicium, un matériau beaucoup plus dur que le silicium, la mobilité des défauts ponctuels est clairement réduite. À cause des fortes liaisons covalentes, les lacunes sont stables à température ambiante et jusqu'à 500 °C dans le cas de la lacune de carbone [24, 30] et bien au-delà de 750 °C dans le cas de la lacune de silicium [27].

Pour la lacune de carbone, l'énergie de formation calculée dans nos calculs GGA est de 3.63 eV (4.21 eV avec une cellule de 64 atomes), légèrement plus basse que les valeurs déterminées en LDA. La symétrie locale reste T_d , en contradiction avec une étude précédente [95], où une distorsion Jahn-Teller augmente la stabilité de la lacune. Une explication possible de cette différence est l'absence de la polarisation de spin dans notre travail.

L'énergie de formation de la lacune de silicium est 7.48 eV (7.47 eV avec une cellule de 64 atomes), 0.5 à 1 eV plus petite que les valeurs LDA. Le système, conservant la symétrie T_d , gagne de l'énergie en raccourcissant les distances entre les atomes premiers et seconds voisins de la lacune. La distance entre deux atomes voisins de carbone près de la lacune est allongée à 3.41 Å, par rapport à la distance caractéristique de 3.10 Å dans le SiC massif.

Antisites

Dans ce travail comme dans toutes les autres études, l'antisite de carbone possède l'énergie de formation la plus basse de tous les défauts ponctuels intrinsèques, avec seulement 3.48 eV. Ce défaut a une symétrie T_d , et la relaxation raccourcit les longueurs de liaisons carbone-carbone autour de l'antisite à 1.68 Å. Des calculs LDA précédents ont

Défaut	GGA (216)	GGA (64)	[93]	[18]	[95]	[80]
<i>lacunes</i>						
V_C	3.63	4.21	3.74	4.2	4.30	
V_{Si}	7.48	7.47	8.38	8.1	8.45	
<i>antisites</i>						
C_{Si}	3.48	3.50	3.28	3.4		
Si_C	4.02	4.09	4.43			
<i>interstitiels de carbone</i>						
C_{TC}	$CC_{\langle 100 \rangle}$	$CC_{\langle 100 \rangle}$	10.22			H_C
C_{TSi}	$CC^*_{\langle 100 \rangle}$	$CC^*_{\langle 100 \rangle}$	9.82			$CSi_{\langle 100 \rangle}$
$CC_{\langle 100 \rangle}$	6.47	6.87		6.9		W_C
$CC^*_{\langle 100 \rangle}$	6.31	6.65				
$CC_{\langle 110 \rangle}$	6.65	7.13				6.7
$CSi_{\langle 100 \rangle}$	6.94	7.56				6.5
$CSi_{\langle 100 \rangle}$	$CC^*_{\langle 100 \rangle}$	$CC^*_{\langle 100 \rangle}$				W_C
H_C	8.21	9.15				7.6
<i>interstitiels de silicium</i>						
Si_{TC}	7.04	9.39	7.02			6.0
Si_{TSi}	9.23	$SiSi_{\langle 110 \rangle}$	9.13			8.4
$SiSi_{\langle 100 \rangle}$	9.32	10.10				Si_{TC}
$SiSi_{\langle 110 \rangle}$	8.11	9.01				7.4
$SiC_{\langle 100 \rangle}$	$SiSi_{\langle 110 \rangle}$	$SiSi_{\langle 110 \rangle}$				Si_{TC}
$SiC_{\langle 110 \rangle}$	Si_{TC}	Si_{TC}				Si_{TC}

TAB. 3.1 – Energies de formations calculées des défauts ponctuels intrinsèques du 3C-SiC dans leur état de charge neutre dans des conditions stœchiométriques (en eV). Nos résultats (GGA) sont comparés avec d'autres études effectuées en utilisant l'approximation LDA [93] ou LSDA [18, 80, 95]. Si un défaut se convertit en un autre au cours de la relaxation, ce dernier est indiqué à la place de l'énergie de formation. H_C correspond à un atome de carbone dans un site hexagonal, et W_C ($E_f = 6.3$ eV dans [80]) à un défaut intermédiaire entre $CSi_{\langle 110 \rangle}$ et $CC_{\langle 100 \rangle}$, en fait proche du $CC^*_{\langle 100 \rangle}$, la configuration $CC_{\langle 100 \rangle}$ inclinée.

mis en évidence que le complexe $V_C - C_{Si}$ est plus stable que la lacune de silicium V_{Si} de 1.1 eV [97] et 1.8 eV [8], du fait des faibles énergies de formation de l'antisite et de la lacune de carbone. La lacune de silicium V_{Si} devrait donc se dissocier en ce complexe à haute température. Dans notre travail, l'énergie cumulée de l'antisite et de la lacune de carbone est 0.37 eV inférieure à celle de la lacune de silicium. L'énergie du complexe est donc toujours plus basse, en accord avec les calculs LDA.

Pour l'antisite de silicium, notre valeur calculée de l'énergie de formation est 4.02 eV, proche du calcul LDA. Pendant la relaxation, les longueurs de liaisons avec les voisins silicium augmentent de 14% comparées à la longueur normale de la liaison premier voisin dans SiC.

Dans les deux cas, les calculs utilisant une plus petite supercellule donnent des résultats très similaires.

Interstitiels de carbone

D'une façon générale, nos énergies de formation calculées pour les interstitiels de carbone sont proches des résultats LDA. La stabilité relative est également inchangée, comme les *dumbbells* interstitiels (tri-coordonnés) sont plus stables que les interstitiels en site tétraédrique (tétra-coordonnés). De plus, dans nos calculs, les interstitiels tétraédriques ne sont pas stables et se convertissent en *dumbbells* $CC_{\langle 100 \rangle}$ lors de la relaxation. Nous avons trouvé que ce *dumbbell* dans sa configuration inclinée est la configuration la plus stable. Il a été montré que cette configuration est légèrement plus stable que l'interstitiel sans inclinaison pour pratiquement tous les états de charges [87]. Ici, l'angle de liaison entre la liaison du *dumbbell* et la direction $\langle 100 \rangle$ est 31° , c'est-à-dire très proche des résultats d'autres études [87]. Dans leurs calculs, Lento *et al.* ont trouvé que le plus stable des interstitiels de carbone est un défaut (noté W_C) intermédiaire entre les *dumbbells* $CSi_{\langle 110 \rangle}$ et $CC_{\langle 100 \rangle}$, semble-t-il très proche du *dumbbell* $CC_{\langle 100 \rangle}^*$ incliné. L'atome de carbone interstitiel C_i forme des liaisons avec deux atomes de silicium, une forte avec une longueur de 1.73 Å, et une plus faible avec une longueur de 1.97 Å. La longueur de la liaison $C_i - C$ est 1.35 Å, plus courte donc qu'une liaison double carbone-carbone, suggérant ainsi une très grande énergie de liaison. Les autres configurations stables sont les *dumbbells* CC avec d'autres orientations, et $CSi_{\langle 100 \rangle}$, avec des énergies de formation légèrement supérieures. L'utilisation d'une cellule de 64 atomes affecte les énergies de formation des interstitiels de carbone d'environ 0.5 eV, mais ne change pas la stabilité relative.

Interstitiels de silicium

Le plus stable des interstitiels de silicium est la configuration Si_{TC} , qui correspond à un atome de silicium en site tétraédrique entouré de quatre atomes de carbone. Ce résultat est en accord avec les calculs LDA. L'énergie de formation est de 7.04 eV, très proche

de la valeur de la référence [93], mais 1 eV plus haute que dans l'autre étude [80]. Les longueurs de liaison entre l'interstitiel de silicium et les atomes de carbone environnants sont 1.84 Å alors que celles entre l'interstitiel et les atomes de silicium les plus proches sont 2.40 Å. Les configurations suivantes les plus stables sont dans l'ordre $SiSi_{\langle 110 \rangle}$, Si_{TSi} , et $SiSi_{\langle 100 \rangle}$, en relativement bon accord avec les études précédentes. Dans le cas du $SiSi_{\langle 110 \rangle}$, la longueur de liaison $Si - Si$ est plutôt courte avec 2.15 Å. Chaque atome du *dumbbell* est séparé de 1.78 Å avec les premiers voisins de carbone et 1.99 Å avec les seconds de carbone. Les autres configurations ne sont pas stables, et relaxent en interstitiels Si_{TC} ou $SiSi_{\langle 110 \rangle}$. Une explication possible est que la distorsion du réseau ne peut être suffisante pour stabiliser ces configurations, car elles impliquent des liaisons $Si - Si$ trop comprimées.

Il semble également clair que dans une petite cellule de simulation, la distorsion du réseau autour de l'interstitiel de silicium ne peut se faire correctement, expliquant ainsi les énergies de formation calculées plus importantes.

3.1.3 Paires de Frenkel

Dans le chapitre précédent, des paires de Frenkels ont été obtenues à partir d'une détermination en dynamique moléculaire *ab initio* des énergies seuils de déplacement. L'analyse des différentes configurations indique qu'essentiellement des *dumbbells* CC et CSi , et des interstitiels tétraédriques Si_{TC} composent les paires de Frenkels, en bon accord avec la stabilité des défauts ponctuels présentés précédemment. Parmi les configurations créées, cinq paires de Frenkel ont été sélectionnées, et ensuite relaxées dans une cellule plus large (216 atomes) dans le but d'accroître la précision. La fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée ici est aussi différente (GGA au lieu de LDA), en accord avec notre étude des défauts ponctuels intrinsèques.

Les paires de Frenkel peuvent être classées selon deux catégories : la première impliquant une lacune et un interstitiel de carbone $V_C - C_i$, et la seconde impliquant une lacune et un interstitiel de silicium $V_{Si} - Si_i$. Les énergies de formation et la différence énergétique avec les défauts isolés les plus stables, dans leur état de charge neutre, ont été calculées (voir tableau 3.2).

Paires de Frenkel $V_C - C_i$

Trois paires de Frenkel combinant une lacune et un interstitiel de carbone sont considérées, une avec un *dumbbell* $CC_{\langle 100 \rangle}^*$, et deux autres avec un *dumbbell* $CSi_{\langle 100 \rangle}$. Ceci est en accord avec nos calculs sur les défauts ponctuels isolés montrant que ces interstitiels sont les plus stables dans le 3C-SiC. Rauls donne des énergies de formation pour les paires de type $V_C - CC$ comprises entre 10 et 11 eV en fonction de la séparation entre la lacune et l'interstitiel [8].

Paire de Frenkel	216 atomes		64 atomes	
	E_f (eV)	ΔE (eV)	E_f (eV)	ΔE (eV)
A : $V_C + CC_{\langle 100 \rangle}$	9.90	-0.03	10.69	-0.17
B : $V_C + CSi_{\langle 100 \rangle}$	6.69	-3.24	7.06	-3.80
C : $V_C + CC_{\langle 100 \rangle}$	9.96	0.03	10.86	0.00
D : $V_{Si} + Si_{TC}$	14.08	-0.44	14.92	-1.56
E : $V_{Si} + Si_{TC}$	13.46	-1.06	13.26	-3.22

TAB. 3.2 – Energies de formation E_f^{FP} des paires de Frenkel considérées. La différence énergétique ΔE entre la paire de Frenkel et les défauts isolés est également donnée : $\Delta E = E_f^{FP} - (E_f^V + E_f^I)$ avec E_f^I l'énergie de formation de l'interstitiel le plus stable, c'est-à-dire $CC_{\langle 100 \rangle}^*$ pour le carbone et Si_{TC} pour le silicium.

La première paire de Frenkel (A) est un *dumbbell* $CC_{\langle 100 \rangle}^*$ séparé de la lacune V_C par $0.85a_0$, comme montré sur la figure 3.1. Cette configuration a été trouvée dans les calculs d'énergie seuil de déplacement pour la direction C[100] avec une E_d de 18 eV. Elle possède une énergie de formation de 9.90 eV. La longueur de liaison entre l'atome de carbone interstitiel et l'autre atome de carbone du *dumbbell* mesure 1.35 Å, ce qui est environ 10% plus court que la longueur de liaison C – C dans le diamant. Comme pour l'interstitiel de carbone isolé, cette configuration *dumbbell* n'est pas strictement orientée selon la direction $\langle 100 \rangle$, mais possède un angle d'inclinaison de 34°. Les distances interatomiques entre l'interstitiel et les deux plus proches atomes de silicium sont $C_i - Si_1 = 1.72$ Å et $C_i - Si_2 = 2.02$ Å.

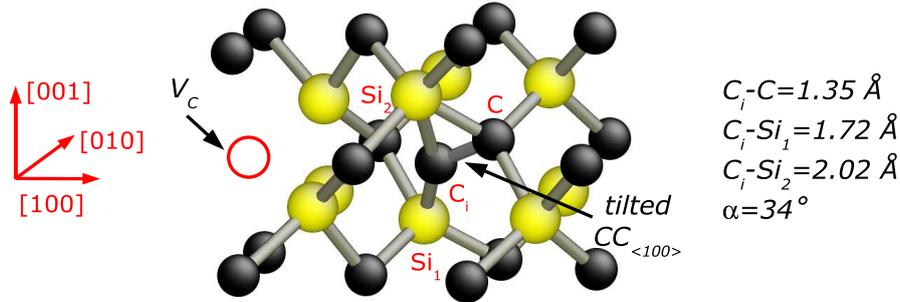


FIG. 3.1 – Paire de Frenkel A : configuration relaxée pour un *dumbbell* incliné $CC_{\langle 100 \rangle}^*$ avec une séparation lacune-interstitiel de $0.85a_0$. Les distances interatomiques intéressantes sont spécifiées.

La seconde paire de Frenkel (B), obtenues pour trois directions différentes (C[100], C[111], et Si[110]) avec des E_d comprises entre 14 et 45 eV, est un *dumbbell* $CSi_{\langle 100 \rangle}$ séparé de la lacune V_C par $0.5a_0$, comme montré sur la figure 3.2. Cette configuration est très stable en dépit de la courte séparation de la paire de Frenkel. En fait l'énergie de formation (6.69 eV) est même inférieure à celle d'un *dumbbell* interstitiel $CSi_{\langle 100 \rangle}$ isolé ce qui explique sa grande occurrence lors des calculs d'énergies seuils de déplacement.

Deux raisons expliquent cette remarquable stabilité. D'une part, en analysant la densité électronique de la paire de Frenkel, il apparaît qu'il y a disparition dans cette dernière de l'hybridation sp^2 du silicium, énergétiquement défavorable. En effet, comparé à l'interstitiel isolé, seul le carbone montre une hybridation sp^2 . Du fait des distorsions de réseau, l'atome de silicium du *dumbbell* reste dans un état d'hybridation sp^3 , avec quatre liaisons fortes, une avec l'atome de carbone interstitiel ($C_i - Si = 1.77 \text{ \AA}$ au lieu de $C_i - Si = 1.71 \text{ \AA}$ dans l'interstitiel $CSi_{\langle 100 \rangle}$ isolé, une avec un autre atome de carbone, et deux avec des atomes de silicium (avec des distances Si Si plus courtes que dans le silicium massif). D'autre part, du fait de l'hybridation sp^3 du silicium, il ne reste plus qu'une seule liaison pendante autour de la lacune de carbone V_C .

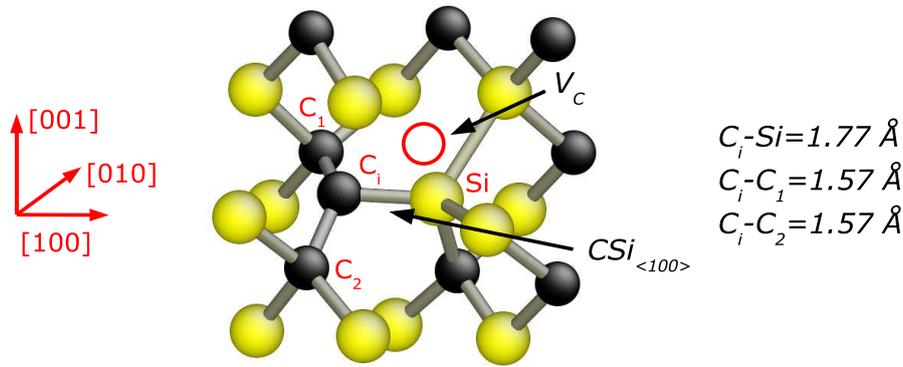


FIG. 3.2 – Paire de Frenkel B : configuration relaxée pour un *dumbbell* $CSi_{\langle 100 \rangle}$ avec une séparation lacune-interstitiel de $0.5a_0$.

L'autre paire de Frenkel impliquant un *dumbbell* interstitiel $CSi_{\langle 100 \rangle}$ est noté C et est représenté dans la figure 3.3. Elle a été obtenue pour la direction $C[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ avec une E_d de 16 eV. Dans cette configuration, la séparation lacune-interstitiel est environ $0.95a_0$. Malgré la distorsion du $CSi_{\langle 100 \rangle}$, l'atome de silicium reste hybride sp^2 . Par conséquent, l'énergie de formation est beaucoup plus haute que dans le cas B avec 9.96 eV. La liaison $C_i - Si$ mesure alors 1.73 \AA , et est inclinée de 16° par rapport à l'axe $\langle 100 \rangle$, c'est-à-dire proche de l'inclinaison de 15° trouvée pour l'interstitiel isolé.

Calculées avec une cellule de 64 atomes, les énergies de formation des paires de Frenkel sont légèrement plus élevées que celle calculées avec une cellule de 216 atomes, de l'ordre de 0.5 à 1 eV. Cet écart s'atténue pour la différence énergétique ΔE entre la paire de Frenkel et les défauts isolés les plus stables.

Paaires de Frenkel $V_{Si} - Si_i$

Deux paires de Frenkel combinant une lacune et un interstitiel de silicium sont décrites, toutes deux avec l'interstitiel en site tétraédrique Si_{TC} . Comme détaillé dans la section sur les énergies sur les énergies de formation des défauts ponctuels, ce dernier a été déterminé

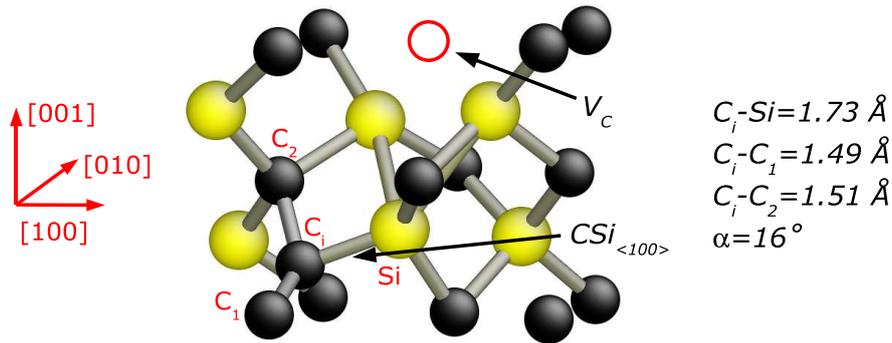


FIG. 3.3 – Paire de Frenkel C : configuration relaxée pour un dumbbell $CSi_{\langle 100 \rangle}$ avec une séparation lacune-interstitiel de $0.95a_0$.

comme le plus stable des interstitiels de silicium par toutes les études théoriques, 1.07 eV en-dessous du *dumbbell* interstitiel $SiSi_{\langle 110 \rangle}$, et 0.73 eV au-dessus du *dumbbell* interstitiel de carbone le plus stable $CC^*_{\langle 100 \rangle}$.

Dans la première paire de Frenkel (D), montrée sur la figure 3.4, la distance entre l'interstitiel Si_{TC} et la lacune est $1.5a_0$, et l'énergie de formation 14.08 eV. Dans ce cas la lacune et l'interstitiel sont alignés selon la direction $\langle 100 \rangle$. Lors des calculs d'énergies seuils de déplacement, cette configuration a été obtenue dans la direction Si[100] pour une $E_d = 46$ eV. La longueur de liaison entre l'interstitiel de silicium et les atomes de carbone environnants est 1.84 Å, tandis que les longueurs de liaisons avec les plus proches atomes de silicium mesurent ~ 2.40 Å.

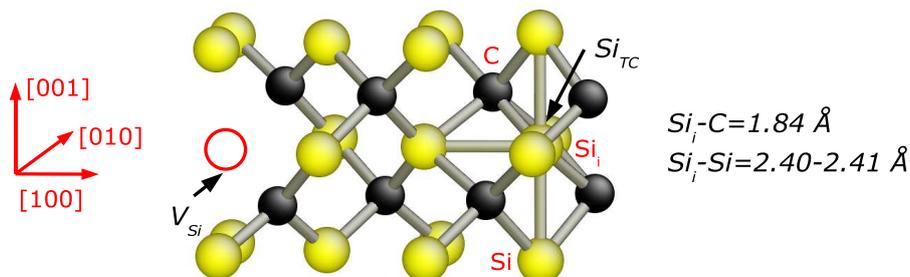


FIG. 3.4 – Paire de Frenkel D : configuration relaxée pour un interstitiel tétraédrique Si_{TC} avec une séparation lacune-interstitiel de $1.5a_0$.

La séparation entre l'interstitiel Si_{TC} et la lacune est légèrement plus petite pour l'autre paire de Frenkel (E), avec $0.9a_0$ (voir figure 3.5). Ici, la lacune et l'interstitiel sont situés selon la direction $\langle 111 \rangle$. Cette configuration a été retrouvée pour les directions C[111] et Si[111], avec des énergies seuils de déplacement respectives de 38 et 22 eV. L'énergie de formation est dans ce cas de 13.46 eV. Les longueurs de liaisons entre l'interstitiel de silicium et les plus proches atomes de carbone, ainsi que celles entre l'interstitiel et les plus proches atomes de silicium, sont similaires à la configuration D, avec 1.83-

1.84 Å et 2.41-2.42 Å respectivement. Malgré une séparation lacune-interstitiel plus courte dans E comparée à D, il apparaît que les deux configurations présentent une structure très proche.

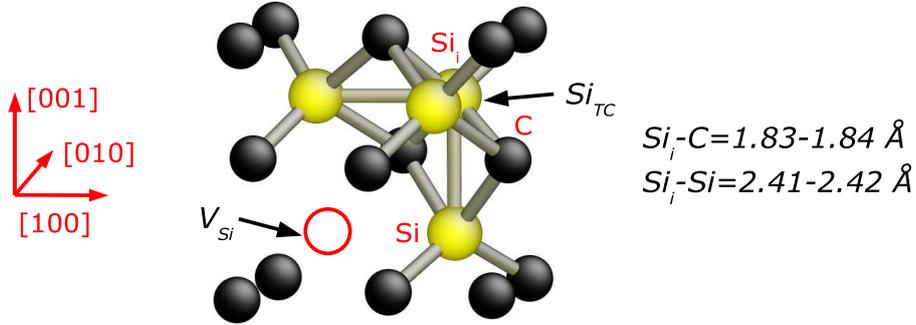


FIG. 3.5 – Paire de Frenkel E : configuration relaxée pour un interstitiel tétraédrique Si_{TC} avec une séparation lacune-interstitiel de $0.9a_0$.

L'utilisation d'une petite cellule de simulation tend à augmenter les énergies de formation des paires de Frenkel de type $V_{Si} - Si_i$ du même ordre de grandeur que pour les paires de Frenkel $V_C - C_i$.

3.1.4 Discussion

Les énergies de formation calculées pour les défauts ponctuels intrinsèques montrent édglobalement un bon accord avec les études précédentes réalisées en DFT-LDA. Il n'y pas d'influence notable de la fonctionnelle GGA sur la stabilité relative des défauts par rapport à la LDA. Il existe cependant des différences quantitatives, mais il très difficile d'expliquer ces différences (tout comme celles entre les études LDA disponibles). Par exemple, il est possible que le fait que l'énergie de formation de la lacune de silicium soit plus basse avec la GGA qu'avec la LDA (d'environ 1 eV) ait quelque chose à voir avec les forces de liaisons. Elles sont globalement surestimées en LDA et sous-estimées en GGA : rompre une liaison coûte donc moins d'énergie en GGA. Mais la véritable raison est sans doute plus complexe.

À cause du fort caractère covalent des liaisons dans le carbure de silicium, les paires de Frenkel sont stables même pour des séparations lacune-interstitiel très courtes. Ensuite, une forte interaction entre la lacune et l'interstitiel est attendue. Comme un interstitiel tend à déformer localement le réseau, et qu'une lacune fournit de l'espace pour compenser cette distorsion, il est espéré que cette interaction soit attractive. Dans ce travail, nous avons uniquement considéré les paires de Frenkel générées par les calculs d'énergies seuils de déplacement, et notre jeu de configurations est trop petit pour effectuer une étude exhaustive des interactions lacune-interstitiel. Cependant, un aperçu significatif peut être obtenu en comparant des configurations similaires avec des séparations lacune-interstitiel

différentes, comme B et C, ou D et E. Dans ce dernier cas, les séparations sont $1.5a_0$ (D) et $0.9a_0$ (E). Comme escompté, l'énergie de formation de E est plus basse que celle de D. Dans le cas B-C, les séparations sont $0.5a_0$ (B) et $0.95a_0$ (C). A nouveau, l'énergie de formation pour la plus courte séparation est la plus basse. Ceci confirme que l'interaction interstitiel-lacune est attractive, et permet de stabiliser les paires de Frenkel à courte distance de séparation.

Une autre façon d'appréhender l'interaction entre l'interstitiel et la lacune est d'étudier la stabilité des paires de Frenkel par rapport aux défauts ponctuels isolés. Ainsi, nous avons comparé leurs énergies de formation dans tous les cas, en calculant la différence énergétique $\Delta E = E_f^{FP} - (E_f^V + E_f^I)$. E_f^I est l'énergie de formation du plus stable des interstitiels, c'est-à-dire $CC_{\langle 100 \rangle}^*$ pour le carbone et Si_{TC} pour le silicium. Concernant les paires de Frenkel comprenant un interstitiel de carbone, il n'y a pas de différence significative pour A ($\Delta E = -0.03$ eV) et C ($\Delta E = +0.03$ eV), alors que la paire B est bien plus stable que les défauts isolés ($\Delta E = 3.24$ eV, proche de la valeur de ~ -4 eV trouvée par Bockstedte *et al.* [97]). Pour les interstitiels de silicium, les paires de Frenkel sont plus stables que les défauts isolés avec des différences énergétiques également significatives ($\Delta E = 0.44$ eV pour D, et $\Delta E = 1.06$ eV pour E). Dans l'ensemble, nos résultats suggèrent que les paires de Frenkel avec des séparations lacune-interstitiel courtes tendent à être plus stable que les défauts isolés, confirmant ainsi l'interaction attractive lacune-interstitiel. La forte stabilisation des paires de Frenkel par rapport aux défauts isolés correspondants a été également remarquée par Mazzarolo *et al.* [105] dans le silicium.

3.2 Recombinaison des paires de Frenkel

A partir d'expériences de recuit effectuées sur le 4H-SiC [106], le 6H-SiC [35], et le 3C-SiC [107], il a été possible d'extraire des énergies d'activation pour la guérison de ce matériau (voir le tableau 3.3). Ces énergies d'activation nous renseignent seulement de façon approximative sur le comportement du matériau lors du recuit, car elles concernent tous les mécanismes, c'est-à-dire aussi bien la migration des défauts, leur agrégation, ou leur annihilation lors de la recombinaison des paires de Frenkel. Dès lors, ces mesures donnent uniquement accès à la barrière d'activation du ou des mécanismes limitants. En fonction du domaine de température les énergies d'activation varient, et plusieurs phases de recuit peuvent être distingués. A faible température seuls les mécanismes ayant une faible barrière d'activation peuvent se produire. Ainsi une première phase entre 170 et 300 K est associée à une énergie d'activation de 0.3 eV. Ensuite quand la température augmente, la mobilité des atomes devient plus grande et les mécanismes précédemment non favorables peuvent se produire. Entre 350 et 550 K, la barrière d'activation observée pour la deuxième phase vaut environ 1.3 eV. Entre 570 et 700 K, elle vaut environ 1.5 eV. A plus haute température (1050 K), Itoh *et al.* ont reporté l'observation de l'annihilation de la lacune de silicium par RPE [107] avec une énergie d'activation de 2.2 eV.

Polytype	Température (K)	E_a (eV)	Référence
6H-SiC	170-300	0.3 ± 0.15	[35]
4H-SiC	350-450	1.3 ± 0.1	[106]
4H-SiC	420-550	1.3 ± 0.25	[35]
6H-SiC	570-700	1.5 ± 0.3	[35]
3C-SiC	1050	2.2 ± 0.3	[107]

TAB. 3.3 – *Energies d'activation expérimentales obtenues lors du recuit du SiC.*

Après un résumé de l'état de l'art théorique concernant les mécanismes de migration des défauts ponctuels dans le 3C-SiC, la recombinaison des paires de Frenkel décrites précédemment sera développée en détail. Les énergies d'activation pour leur recombinaison ont pu être déterminées au moyen de la méthode *Nudged Elastic Band* (NEB).

3.2.1 Méthode

La détermination des énergies d'activation pour la recombinaison des paires de Frenkel utilise le même formalisme que pour les énergies de formation des paires de Frenkel, c'est-à-dire l'utilisation de la DFT avec une fonctionnelle d'échange-corrélation GGA-PBE. Par contre, sauf indications contraires, les paires de Frenkel ont été modélisées en utilisant des supercellules périodiques de 64 (ou 96) atomes avec un échantillonnage de la zone de Brillouin de type Monkhorst-Pack $4 \times 4 \times 4$ (ou $2 \times 2 \times 2$). Malgré les différences observées sur les énergies de formation, ce choix a été nécessaire afin de conserver des temps de calculs raisonnables.

Les chemins de recombinaison et les barrières d'activation associées ont été déterminés au moyen de la méthode NEB, décrite en détail dans l'annexe E. L'énergie d'activation E_a est définie comme la différence entre l'énergie de formation de la paire de Frenkel et de l'état de transition permettant de retrouver le cristal parfait (voir figure 3.6). Comme la NEB suppose de disposer d'un chemin de recombinaison initial, qui est ensuite optimisé, il est en principe possible que les chemins choisis ne soient pas forcément ceux ayant la barrière la plus basse. Compte tenu du nombre de chemins de recombinaison qui pourrait aboutir à la recombinaison pour chacune des paires de Frenkel considérées, seuls ceux qui nous ont semblé les plus évidents ont été déterminés.

3.2.2 Migration des défauts ponctuels

Si pour une paire de Frenkel, la séparation entre la lacune et l'interstitiel est importante, ces défauts doivent nécessairement se rapprocher pour pouvoir se recombinaison. Cela implique tout d'abord des mécanismes de migration des défauts ponctuels. Le tableau

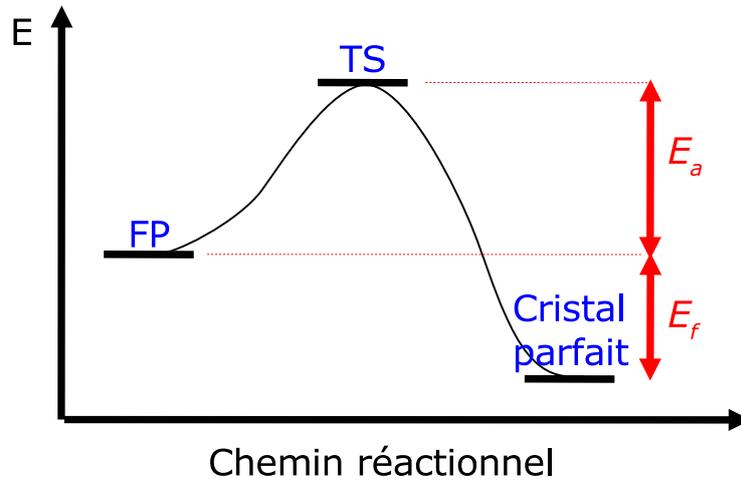


FIG. 3.6 – Chemin réactionnel de la recombinaison d'une paire de Frenkel. La différence énergétique entre la paire de Frenkel et le cristal parfait représente l'énergie de formation E_f de cette paire, alors que la différence entre l'énergie de l'état de transition et celle de la paire de Frenkel représente la barrière d'activation E_a pour la recombinaison.

3.4 donne les énergies de migration des lacunes et des interstitiels à leur état de charge neutre, reportées par des études en liaisons fortes SCC-DFTB (*Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding*) [8] et DFT-LDA [87].

Mécanisme de migration	[8]	[87]
$V_C \rightarrow V_C$	4.8	3.5
$V_{Si} \rightarrow V_{Si}$	3.9	3.4
$V_{Si} \rightarrow V_C - C_{Si}$	1.7	2.4
$V_C - C_{Si} \rightarrow V_{Si}$	3.5	3.5
$CC_{\langle 100 \rangle} \rightarrow C_{Si_{\langle 100 \rangle}}$		0.5
$C_{Si_{\langle 100 \rangle}} \rightarrow CC_{\langle 100 \rangle}$		0.2
$CC_{\langle 100 \rangle} \rightarrow CC_{\langle 100 \rangle}$		0.5
$SiSi_{\langle 110 \rangle} \rightarrow SiSi_{\langle 110 \rangle}$		1.4

TAB. 3.4 – Énergies d'activation théoriques (en eV) pour la migration de défauts ponctuels à l'état de charge neutre dans le 3C-SiC, obtenues par SCC-DFTB [8], et DFT-LDA [87].

Lacunes

Il apparaît clairement que les lacunes sont très peu mobiles. Dans le cas de la lacune de carbone V_C , la barrière d'activation est 3.5 eV selon Bockstedte *et al* [87] et 4.8 eV selon Rauls [8]. Toujours selon Bockstedte *et al.*, cette barrière atteint même 5.2 eV à l'état de charge doublement positif, c'est-à-dire dans les matériaux dopés *p*. La lacune de

silicium V_{Si} s'avère à peine plus mobile avec une barrière d'activation de 3.4-3.9 eV. A l'état de charge doublement négatif, elle s'abaisse à 2.4 eV. Cependant, il semble probable que la lacune de silicium se dissocie en un complexe lacune-antisite $V_C - C_{Si}$ plus stable que la lacune de silicium [87, 98], puisque l'énergie d'activation liée à sa formation est plus basse que celle liée à la diffusion de la lacune de silicium.

Interstitiels

Concernant les interstitiels de carbone, il a été montré que les *dumbbells* peuvent migrer par sauts successifs vers le premier ou le deuxième voisin dans une direction $\langle 110 \rangle$, avec des énergies d'activation relativement faibles aux alentours de 0.2-0.5 eV à l'état de charge neutre. Le changement de la charge de l'interstitiel conduit à une augmentation de l'énergie d'activation jusqu'à 1.7 eV pour les défauts chargés doublement positifs [87]. Ces défauts semblent donc mobiles même à basse température.

Les interstitiels de silicium migrent quant à eux plus difficilement et requièrent donc une température plus élevée pour activer leur diffusion. Ainsi l'énergie de migration d'un *dumbbell* interstitiel $SiSi_{\langle 110 \rangle}$ vaut 1.4 eV. Cette migration fait intervenir un mécanisme de *kick-out*, c'est-à-dire qu'un des atomes de silicium de l'interstitiel saute vers le site de silicium suivant et déplace l'atome de silicium dans la direction $\langle 110 \rangle$ correspondante pour former un nouvel interstitiel. Dans les matériaux dopés p , la migration de l'interstitiel tétraédrique Si_{TC}^{4+} se fait encore plus difficilement, du fait d'une énergie de migration de l'ordre de 3.5 eV [87].

En se basant sur ces études, il semble que seuls les interstitiels de carbone, très mobiles, peuvent migrer lors de la première phase de recuit à basse température. A partir de la deuxième phase de recuit, les interstitiels de silicium vont pouvoir se déplacer à leur tour et participer ainsi aux mécanismes de recombinaison. Ce n'est qu'à très haute température que la diffusion des lacunes devient possible.

3.2.3 Recombinaison des paires de Frenkel

Le tableau 3.5 donne les barrières d'activation théoriques pour la recombinaison de paires de Frenkel, disponibles dans la littérature. Gao et Weber [108] ont étudié la recombinaison des paires de Frenkel induites par des irradiations de faible énergie en utilisant la dynamique moléculaire classique. La plupart des interstitiels créés lors des cascades sont séparés de la lacune par de faibles distances (de $0.46a_0$ à $1.05a_0$). Les simulations ont abouti à des énergies d'activation comprises entre 0.24 et 1.6 eV, d'autant plus grandes que la séparation lacune-interstitiel est importante. Cependant, certains des interstitiels considérés dans cette étude, par exemple l'interstitiel de carbone en site tétraédrique C_{TSi} , ne sont pas stables selon les calculs *ab initio*, comme mentionné dans la section précédente.

Les calculs *ab initio* SCC-DFTB réalisés par Rauls [8] sur la recombinaison de *dumbbells* interstitiels $CC_{\langle 100 \rangle}$ prédisent une énergie d'activation comprise entre 0.15 et 0.34 eV pour une lacune située en second voisin ($d_{FP} = 0.7a_0$), et de 0.98 eV pour une lacune plus éloignée ($d_{FP} = 1.25a_0$). Bockstedte *et al.* [97] au moyen de calculs DFT-LDA donnent une énergie de recombinaison similaire pour l'interstitiel de carbone avec une lacune en second voisin de 0.4 eV (1.0 eV pour la paire de Frenkel doublement positive). De façon évidente, la séparation entre la lacune et l'interstitiel joue un rôle sur la facilité pour une lacune de piéger un interstitiel. Une paire de Frenkel avec un dumbbell interstitiel SiSi(no) est instable quand la lacune et l'interstitiel sont seconds voisins. Avec cet interstitiel, une barrière de recombinaison existe seulement pour des distances de séparation plus grandes, c'est-à-dire avec l'interstitiel en troisième ou quatrième voisin. La migration d'une telle paire est basée sur la migration de l'interstitiel vers la position instable en position de second voisin selon le mécanisme suivant : le silicium interstitiel saute vers son voisin silicium, qu'il a en commun avec la lacune, et l'expulse de son site pour qu'il se recombine avec la lacune. Le processus a une barrière de recombinaison de 0.2 eV. Comme l'interstitiel en second voisin de la lacune est instable, l'énergie d'activation est considérablement abaissée par rapport à celle liée à la migration de l'interstitiel $SiSi_{\langle 110 \rangle}$. La paire de Frenkel impliquant un *dumbbell* $CC_{\langle 100 \rangle}$ correspond à la configuration B présentée dans la section précédente. Malgré la courte distance qui sépare l'interstitiel de la lacune ($\sim 0.5a_0$), la barrière de recombinaison trouvée par Bockstedte *et al.* atteint 1.4 eV.

Paire de Frenkel	d_{FP} (a_0)	E_a (eV)	Référence
$V_C + CC_{\langle 100 \rangle}$	0.47	0.24	[108]
$V_C + C_{TSi}$	0.46	0.25	[108]
$V_C + C_{TSi}$	0.87	1.59	[108]
$V_C + CSi_{\langle 100 \rangle}$	0.66	0.38	[108]
$V_C + CSi_{\langle 110 \rangle}$	1.05	1.34	[108]
$V_{Si} + SiC_{\langle 100 \rangle}$	0.57	0.28	[108]
$V_{Si} + Si_{TC}$	0.70	0.90	[108]
$V_C + CC$	~ 0.7	0.0-0.34	[8]
$V_C + CC$	~ 1.25	0.98	[8]
$V_C + CC_{\langle 100 \rangle}$	~ 0.7	0.4	[97]
$V_C + CSi_{\langle 100 \rangle}$	~ 0.5	1.4	[97]
$V_{Si} + SiSi_{\langle 110 \rangle}$	~ 1.2	0.2	[97]

TAB. 3.5 – Energies d'activation théoriques pour la recombinaison de paires de Frenkel, obtenues par potentiel semi-empirique [108], SCC-DFTB [8], et DFT-LDA [97].

3.2.4 Paires de frenkel considérées dans ce travail

Comme pour les énergies de formation des paires de Frenkel, les paires impliquant une lacune et un interstitiel de carbone $V_C - C_i$ (configurations A, B, et C) seront distinguées

de celles impliquant une lacune et un interstitiel de silicium $V_{Si} - Si_i$ (configurations D et E). Le tableau 3.6 rapporte les barrières d'activation relatives aux mécanismes de recombinaison considérés pour chacune des configurations de paires de Frenkel.

Paire de Frenkel	Chemin contraint	<i>Nudged Elastic Band</i> (NEB)
A : $V_C + CC_{\langle 100 \rangle}$	2.83 (direct)	1.43 (direct)
B : $V_C + CSi_{\langle 100 \rangle}$		1.24 (concerté)
C : $V_C + CSi_{\langle 100 \rangle}$		0.65 (échange)
D : $V_C + Si_{TC}$	2.55 (direct)	1.84 (échange)
E : $V_C + Si_{TC}$	1.18 (direct)	1.03 (direct)
		2.37 (échange)

TAB. 3.6 – *Energies d'activation calculées (en eV) pour la recombinaison des différentes paires de Frenkel. Les barrières de recombinaison ont été obtenues soit par une méthode de chemin contraint, soit par la méthode Nudged Elastic Band (NEB). La nature du mécanisme associé est indiquée entre parenthèse.*

Paires de Frenkel $V_C - C_i$

La première paire de Frenkel considérée (configuration A) est celle impliquant un interstitiel $CC_{\langle 100 \rangle}^*$ aligné avec une lacune de carbone selon un axe $\langle 100 \rangle$, les deux étant séparés de $0.85a_0$. Dans ce cas, le mécanisme trouvé fait intervenir la recombinaison directe de l'interstitiel de carbone avec la lacune (voir figure 3.7). L'état de transition correspond au passage de l'interstitiel par le site tétraédrique le plus proche de la lacune. La barrière d'activation associée à ce mécanisme a été déterminée à 1.43 eV. Cependant, compte tenu des énergies de migration des interstitiels $CC_{\langle 100 \rangle}$ et $CSi_{\langle 100 \rangle}$ (~ 0.5 eV), il est probable que la recombinaison de cette paire se fait par l'intermédiaire d'un mécanisme plus complexe faisant intervenir plusieurs migrations successives de l'interstitiel dans des directions de type $\langle 110 \rangle$, avant sa recombinaison avec la lacune.

Dans le cas de la recombinaison de la paire de Frenkel B, pour laquelle la séparation entre l'interstitiel $CSi_{\langle 100 \rangle}$ et la lacune V_C est très courte ($0.5a_0$), la barrière d'activation a été évaluée à 1.24 eV. Cette valeur est proche de la valeur de 1.4 eV trouvée par Bockstedte *et al.* pour la même configuration, et confirme la remarquable stabilité de cette paire de Frenkel possédant déjà la plus faible énergie de formation. Comme présenté sur la figure 3.8, l'interstitiel se recombine en effectuant une rotation concerté avec l'atome de silicium du *dumbbell* par rapport à un axe perpendiculaire à l'axe de liaison. L'état de transition correspond approximativement au *dumbbell* interstitiel $CSi_{\langle 110 \rangle}$ qui a été démontré instable lors de sa relaxation. La recombinaison se poursuit en passant par un autre interstitiel $CSi_{\langle 100 \rangle}$ beaucoup plus proche maintenant de la lacune, et qui va donc être finalement piégé par cette dernière.

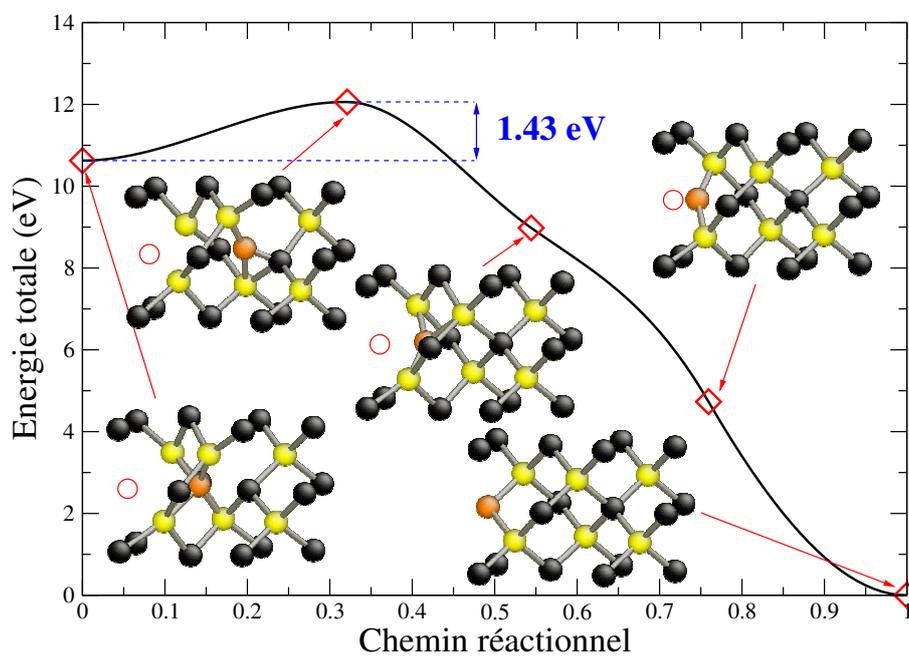


FIG. 3.7 – Recombinaison de la paire de Frenkel A selon un mécanisme direct. La position de la lacune est indiquée par un cercle rouge sur chaque image.

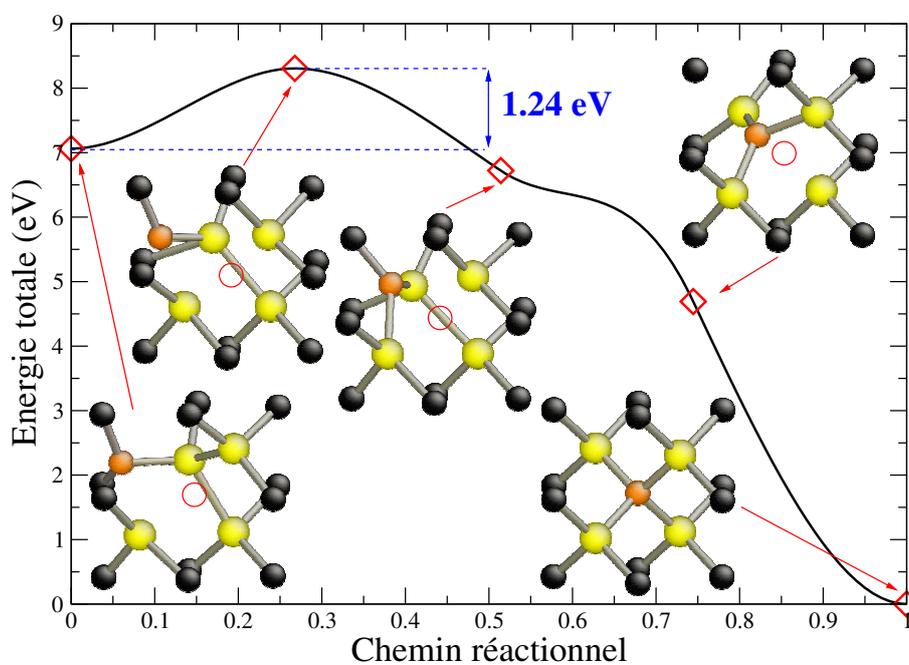


FIG. 3.8 – Recombinaison de la paire de Frenkel B selon un mécanisme concerté. La position de la lacune est indiquée par un cercle rouge sur chaque image.

La dernière paire de Frenkel impliquant une lacune et un interstitiel de carbone $CSi_{(100)}$ est la configuration C, avec une séparation lacune-interstitiel de $0.95a_0$. Ici la recombinaison se fait plus facilement que pour la configuration B. Elle s'effectue après que l'interstitiel de carbone forme un *dumbbell* CC avec son plus proche voisin de carbone en direction de la lacune (voir figure 3.9). Ce dernier, situé en second voisin de la lacune, va ensuite se recombinaison très facilement conformément aux prédictions de Bockstedt *et al.* [97]. La barrière d'activation associée à ce mécanisme vaut 0.65 eV selon nos calculs.

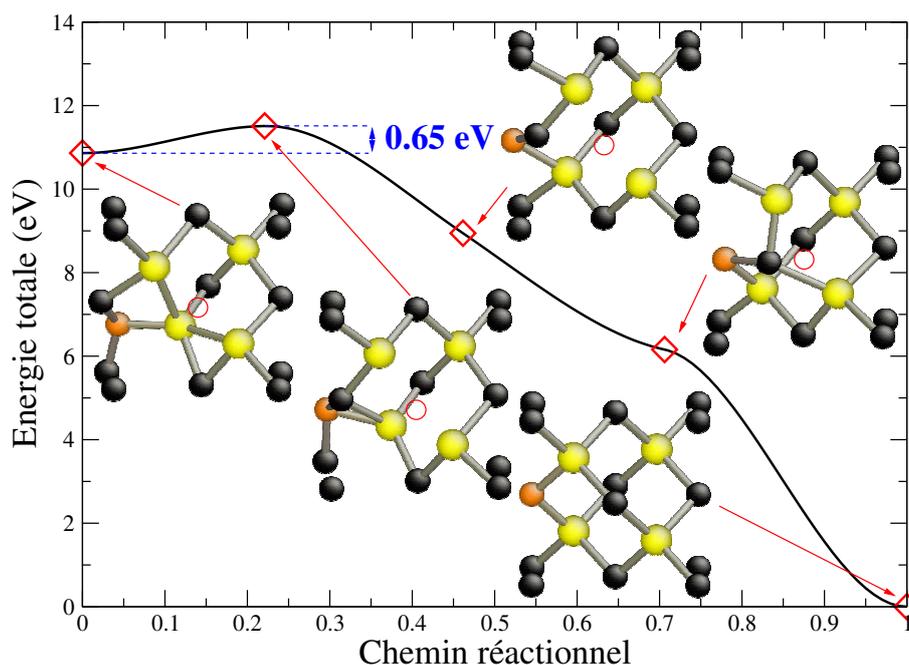


FIG. 3.9 – Recombinaison de la paire de Frenkel C selon un mécanisme d'échange. La position de la lacune est indiquée par un cercle rouge sur chaque image.

Paires de Frenkel $V_{Si}Si_i$

La paire de Frenkel D, présentant un interstitiel tétraédrique Si_{TC} et une lacune V_{Si} distante de $1.5a_0$ alignée selon la direction $\langle 100 \rangle$, pourrait se recombinaison avec un mécanisme d'échange (voir figure 3.10). Au cours de ce mécanisme, l'interstitiel va prendre la place de son plus proche voisin silicium dans la direction de la lacune, et c'est ce dernier qui va se recombinaison avec la lacune. L'énergie d'activation mise en jeu est assez importante avec 1.84 eV. Par rapport au mécanisme de recombinaison de l'interstitiel $SiSi_{(110)}$ en quatrième voisin d'une lacune dans la direction $\langle 110 \rangle$, cette énergie d'activation est considérable. Il est fort probable que l'interstitiel se recombinaison en suivant un mécanisme beaucoup plus complexe, sans doute en quittant d'abord sa position tétraédrique pour former un *dumbbell* $SiSi_{(110)}$ (énergie d'activation calculée ici de 1.38 eV) qui va ensuite migrer selon des directions de type $\langle 110 \rangle$. La barrière d'activation ne devrait donc pas

dans ce cas dépasser l'énergie d'activation liée à la migration de l'interstitiel $SiSi_{\langle 110 \rangle}$, c'est-à-dire 1.4 eV.

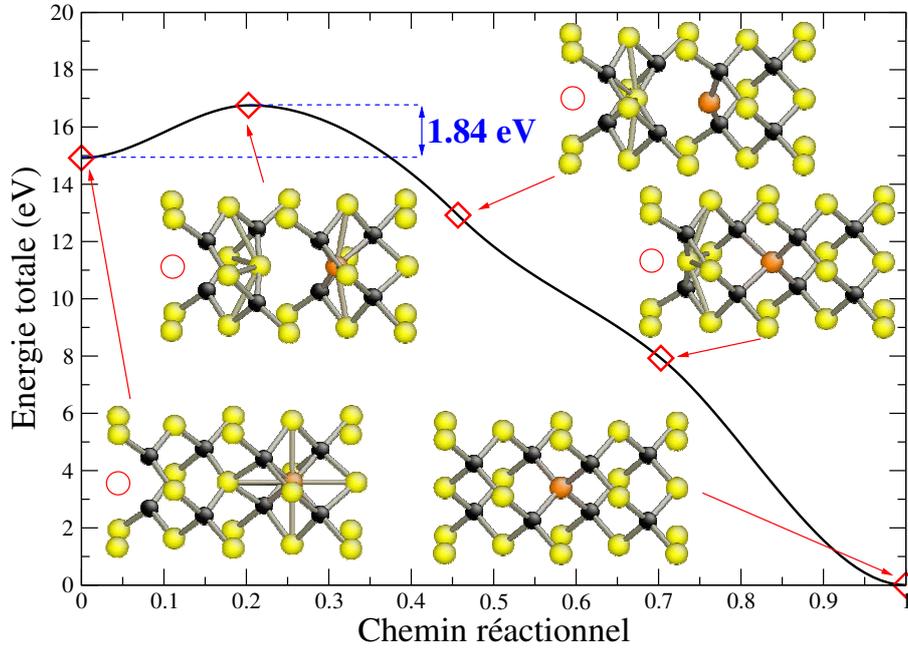


FIG. 3.10 – Recombinaison de la paire de Frenkel D selon un mécanisme d'échange. La position de la lacune est indiquée par un cercle rouge sur chaque image.

La dernière recombinaison étudiée concerne la paire de Frenkel E constituée d'une lacune V_{Si} et d'un interstitiel tétraédrique Si_{TC} aligné selon une direction $\langle 111 \rangle$. Dans ce cas la recombinaison directe est envisageable. Comme présenté sur la figure 3.11, l'interstitiel passe par un état de transition hexagonal sur le chemin de recombinaison. La barrière d'activation vaut alors 1.03 eV. Dans le cas d'un mécanisme où l'interstitiel s'échange avec son premier voisin silicium situé en-dessous sur la figure, l'énergie d'activation est beaucoup plus élevée avec 2.37 eV, rendant ce chemin de migration improbable pour la recombinaison.

3.2.5 Estimation du temps de vie

Nous avons estimé le temps de vie de cette dernière paire de Frenkel. Le temps de vie moyen τ d'une paire de Frenkel est défini par une loi de type Arrhénius :

$$\tau = \frac{1}{\nu_0} e^{\frac{-\Delta G}{k_B T}}, \quad (3.1)$$

où $\Delta G = E_a + dU_{vib} - TdS_{vib}$, la variation d'énergie libre entre la paire de Frenkel et l'état de transition, et le préfacteur ν_0 la fréquence de saut de l'interstitiel de sa position d'équilibre vers l'état de transition. Les contributions vibrationnelles $dU_{vib} - TdS_{vib}$ à la

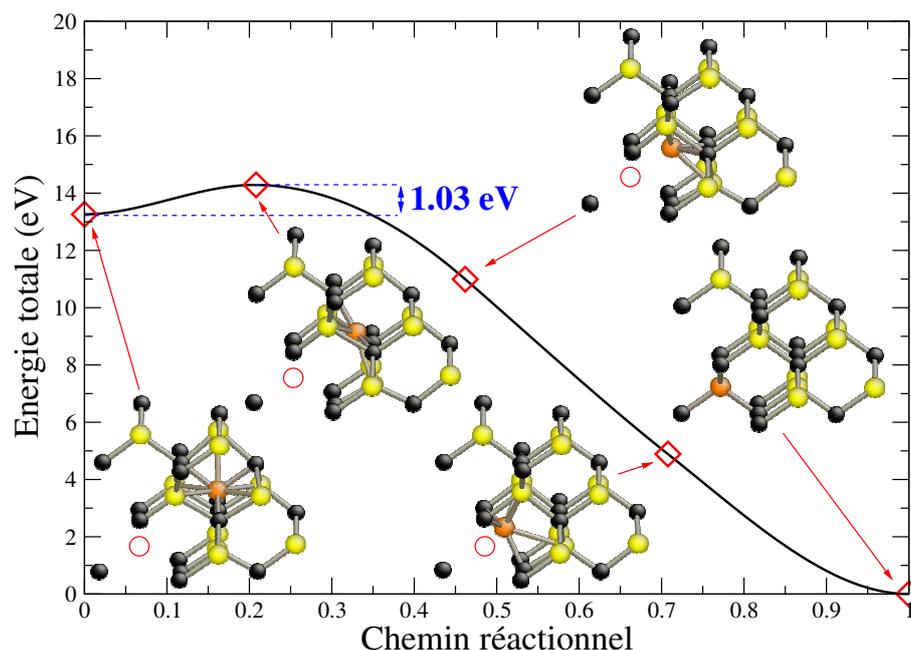


FIG. 3.11 – Recombinaison de la paire de Frenkel E selon un mécanisme direct. La position de la lacune est indiquée par un cercle rouge sur chaque image.

barrière d'activation pour la recombinaison ont été déterminées en calculant les spectres de phonons de la paire de Frenkel et de l'état de l'état de transition présentés sur la figure 3.12 (voir l'annexe D pour les détails de calculs). L'énergie d'activation pour la recombinaison de cette paire de Frenkel est augmentée d'environ 0.1 eV à 2000 K. L'état de transition apparaît donc un peu plus ordonné et donc plus rigide que la paire de Frenkel. Néanmoins l'entropie de vibration a peu d'influence sur ce processus de recombinaison même à haute température. Le calcul des fréquences de vibration de la paire de Frenkel et de l'état de transition a également permis de déterminer le préfacteur ν_0 en faisant le rapport des fréquences propres de vibration ω_i de la paire de Frenkel sur celles de l'état de transition :

$$\nu_0 = \frac{\prod_{i=1}^{3N} w_i^{FP}}{\prod_{i=1}^{3N-1} w_i^{TS}}. \quad (3.2)$$

De cette manière, on trouve un préfacteur $\nu_0 = 298.6 \text{ cm}^{-1} 8.95 \times 10^{12} \text{ Hz}$, de l'ordre de grandeur de la fréquence de Debye dans le carbure de silicium ($\sim 2.5 \times 10^{13} \text{ Hz}$). Le temps de vie moyen de la paire de Frenkel E est alors de l'ordre de quelques heures à 300 K, et seulement quelques μs à 600 K, montrant ainsi bien que ce type de paire ne peut se recombiner qu'à partir de la température ambiante.

3.2.6 Bilan sur les mécanismes de recombinaison

Cette section dresse un bilan sur les mécanismes de recombinaison en fonction de la température, à partir des connaissances actuelles sur les énergies de migration et de

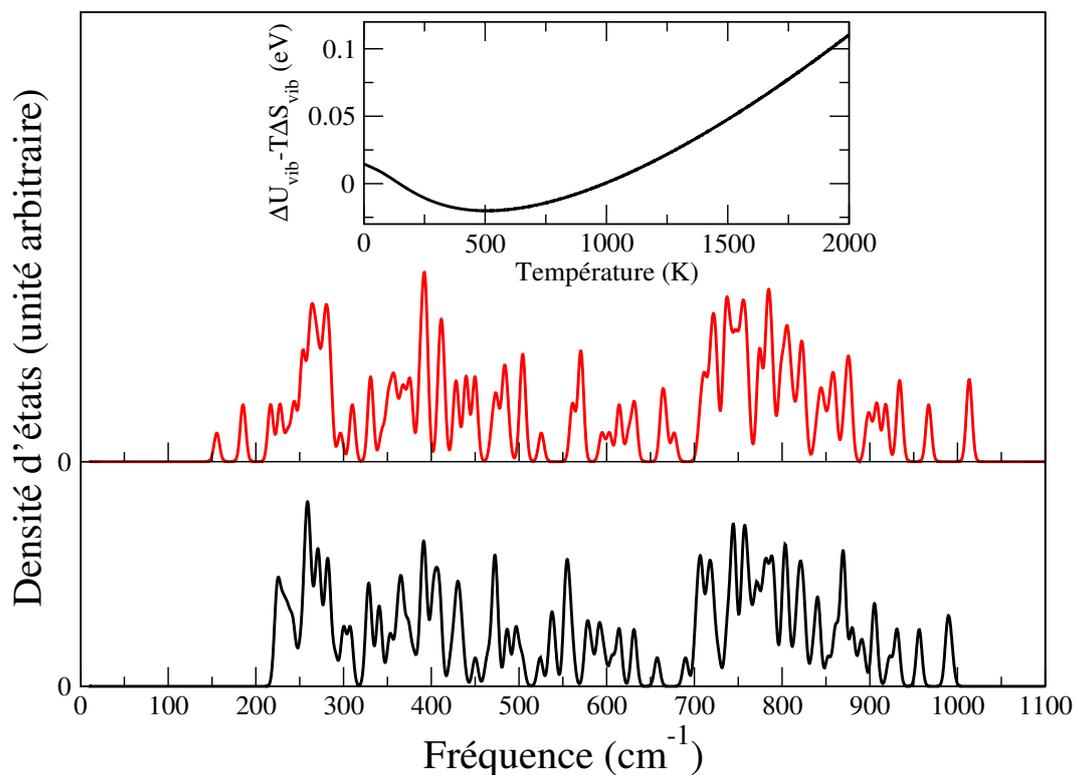


FIG. 3.12 – Spectres de phonons associés à la paire de Frenkel D (en bas en noir) et à l'état de transition pour sa recombinaison (en haut en rouge). L'encart présente les contributions vibrationnelles à l'énergie d'activation en fonction de la température selon le modèle d'Einstein.

recombinaison trouvées dans la littérature ou déterminées dans le cadre de cette thèse. Ce bilan est présenté sur la figure 3.13.

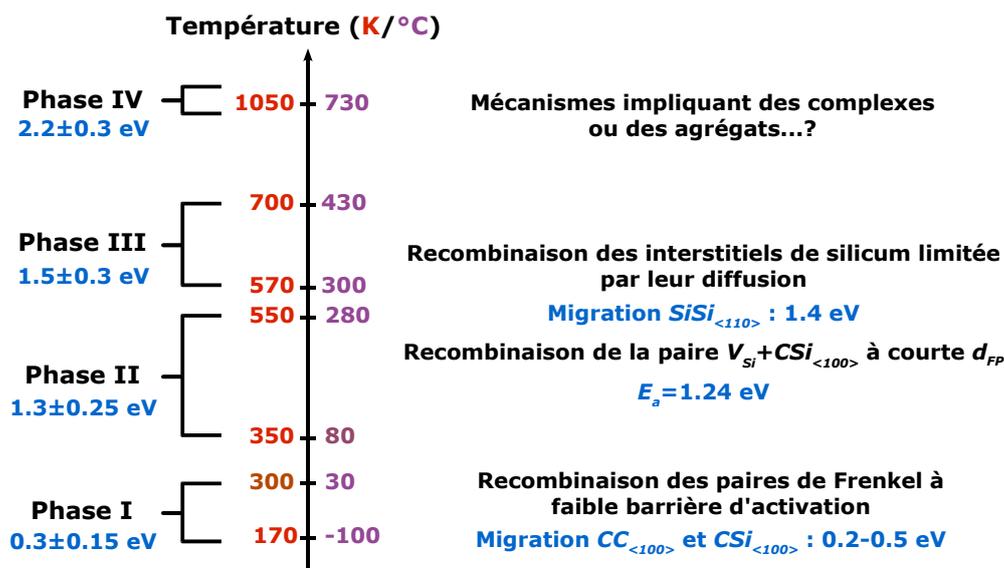


FIG. 3.13 – Bilan sur les recombinaison des paires de Frenkel.

A basse température (-100 à 30 °C), uniquement les interstitiels $CC_{\langle 100 \rangle}$ et $CSi_{\langle 100 \rangle}$ sont mobiles. La barrière d'activation pour leur migration est de l'ordre de 0.2 à 0.5 eV. A cette température, seules les paires de Frenkel à faible barrière de recombinaison sont susceptibles de s'annihiler.

Entre 80 et 430°, températures qui correspondent aux phases de recuit II et II, les interstitiels de silicium vont pouvoir migrer à leur tour. L'énergie d'activation pour la migration d'un interstitiel $SiSi_{\langle 110 \rangle}$ dans les directions de type $\langle 100 \rangle$ est de 1.4 eV. C'est le mécanisme de diffusion de ces interstitiels qui va limiter la recombinaison des paires de Frenkel. A ces températures, la paire de Frenkel B à faible séparation lacune-interstitiel peut se recombiner compte tenu de sa barrière d'activation de 1.24 eV.

A plus haute température, au-delà de 730°, il est probable que des phénomènes impliquant des agrégats ou des complexes soient responsables de la barrière d'activation expérimentale de 2.2 eV.

3.3 Conclusion

La stabilité et les mécanismes fondamentaux de recombinaison des paires de Frenkel induites par irradiation ont été abordés dans ce chapitre grâce à une méthode DFT.

Tout d'abord la stabilité des paires de Frenkel générées lors de la détermination des énergies seuils de déplacement a été considérée d'un point thermodynamique. Il apparaît que les paires de Frenkel sont toujours plus stables que les défauts isolés correspondants, soulignant ainsi la nature attractive de l'interaction entre la lacune et l'interstitiel. La paire de Frenkel la plus fréquemment rencontrée lors des calculs de E_d (la configuration B, $d_{FP} = 0.5a_0$) est remarquablement plus stable que toutes les autres configurations, car dans ce cas une seule liaison pendante subsiste autour de la lacune.

En ce qui concerne l'aspect dynamique de la recombinaison des paires de Frenkel, nous avons établi plusieurs chemins possibles au moyen de la méthode NEB. Ces calculs ont permis de déterminer des énergies d'activation associées à la recombinaison de ces paires. Ces dernières s'échelonnent entre 0.65 et 1.84 eV ce qui est en accord avec les observations expérimentales qui donnent des valeurs comprises entre 0.3 et 2.2 eV en fonction de la température. En analysant nos résultats, il ressort qu'il est plus facile de recombiner un interstitiel de carbone avec sa lacune qu'un interstitiel de silicium, et que le processus limitant la recombinaison des paires de Frenkel est l'étape de migration de l'interstitiel vers la lacune.

Chapitre 4

Développement d'un potentiel SiC basé sur EDIP

Dans les chapitres précédents, des méthodes *ab initio* ont été utilisées pour étudier la formation et la recombinaison des paires de Frenkel dans le SiC irradié. Ces méthodes permettent, certes, d'obtenir un haut degré de précision sans introduire de paramètres issus de l'expérience, mais leur usage reste limitée à des systèmes contenant finalement peu d'atomes (au plus 1000 actuellement) et à des échelles de temps restreintes (quelques ps). C'est pourquoi pour de nombreuses applications, il est nécessaire d'avoir recours aux potentiels empiriques.

Dans le cas du carbure de silicium, les potentiels empiriques les plus largement utilisés sont le potentiel de Tersoff [49] et les potentiels dérivant de ce dernier. Ce potentiel a été employé avec succès sur des systèmes divers, comme par exemple pour la simulation de cascades de collisions [52] qui requièrent plusieurs dizaines de milliers d'atomes. Cependant modéliser les liaisons covalentes au moyen de potentiels empiriques est une tâche difficile, et les formations et les ruptures de liaisons occasionnées par la formation des défauts sont globalement assez mal décrites par les potentiels empiriques. Le potentiel de Tersoff ne déroge pas à la règle, et cette lacune se fait ressentir notamment sur les énergies de formation des défauts ponctuels et sur les énergies seuils de déplacement dans le SiC.

Le développement d'un nouveau potentiel pour le carbure de silicium pourrait apporter quelques améliorations sur la description de ce matériau. Nous avons donc décidé de développer un potentiel empirique basé sur le potentiel EDIP [109] (*Environment-Dependent Interatomic Potential*). Ce dernier a été développé pour le silicium dans le but d'étudier les défauts ponctuels et étendus. Nous espérons que la généralisation de ce potentiel au SiC permettra d'aboutir à un potentiel performant, apte à décrire la plupart des défauts présents dans le SiC.

Dans un premier temps l'état de l'art des potentiels empiriques pour le SiC sera dis-

cuté. Après la description du potentiel EDIP, la généralisation de celui-ci à un composé binaire sera explicitée ainsi que la méthode d'ajustement des paramètres du modèle par l'algorithme de recuit simulé Enfin, de façon non exhaustive, un certain nombre de propriétés (paramètres de maille et constantes élastiques de phases cristallines, dimères) du carbone et du carbure de silicium seront testées au moyen du meilleur jeu de paramètres obtenus. Le potentiel sera ensuite appliqué à l'étude des défauts ponctuels dans le SiC, des cœurs de dislocation dans le diamant et le SiC, et du SiC amorphe. Finalement, les énergies seuils de déplacement du SiC seront déterminées au moyen de ce potentiel.

4.1 Etat de l'art des potentiels SiC

Dans le passé, des potentiels pour les semi-conducteurs ont été proposés comme les potentiels de Stillinger-Weber (SW) [110], de Tersoff [49], ou encore de Brenner [111], mais aucun d'entre eux ne semble clairement supérieur.

Le potentiel de Tersoff, qui dépend de l'ordre de liaison est de loin le plus largement utilisé pour le carbure de silicium. Les paramètres de paire sont obtenus en moyennant les paramètres des atomes liés, et les paramètres à trois corps dépendent seulement de l'atome central. Plus récemment Dyson et Smith [112] ont utilisé le potentiel de Brenner pour obtenir un jeu de paramètres pour reproduire de petites molécules et des surfaces. Des version modifiées du potentiels de Tersoff et de Brenner qui ont été optimisées pour des applications spécifiques ont également été publiée, par Devanathan *et al.* [77], et Gao et Weber [113]. Bien qu'assez précis pour certaines applications, tous ces potentiels semblent malheureusement restreints aux domaines d'application pour lesquels ils ont été développés. Très récemment Erhart et Albe ont proposé un potentiel empirique basé sur le potentiel de Brenner qui apparaît performant sur un grand nombre de propriétés du carbure de silicium [114]. Il n'y a pour le moment dans la littérature pas d'étude utilisant ce potentiel.

4.2 Le potentiel EDIP original

Dans le potentiel EDIP pour le silicium, développé par Bazant *et al.* [109, 115, 116], l'énergie totale d'une configuration $\{\vec{R}_i\}$ est exprimée comme une somme d'énergies individuelles, $E = \sum_i E_i$, contenant des termes à deux et à trois corps,

$$E_i = \sum_{j \neq i} V_2(r_{ij}, Z_i) \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, k > i} V_3(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}, Z_i) \quad (4.1)$$

où $V(r_{ij}, Z_i)$ est une interaction entre les atomes i et j , représentant les forces de liaison, et $V_3(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}, Z_i)$ est une interaction entre les atomes i , j , et k centrée sur l'atome i ,

représentant les forces angulaires. Ces deux types d'interactions dépendent de l'environnement local de l'atome i à travers le nombre de coordination effectif, défini par

$$Z_i = \sum_{m \neq i} f(r_{im}) \quad (4.2)$$

où $f(r_{im})$ est une fonction de cutoff qui mesure la contribution du voisin m à la coordination de l'atome i par rapport à la séparation r_{im} . Cette fonction est unitaire pour $r < c$, décroît doucement vers 0 quand r augmente, et vaut 0 pour $r > a$:

$$f(r) = \begin{cases} 1, & r < c \\ e^{\frac{\alpha}{1-x^{-3}}}, & c < r < a \\ 0, & r > a \end{cases} \quad (4.3)$$

où $x = (r - c)/(a - c)$. Un voisin de l'atome i à une distance $r < c$ est considéré comme entièrement voisin, alors que les autres situés à des distances comprises entre c et a ne contribuent que partiellement à Z . Les cutoffs sont choisis pour reproduire la coordination de la structure diamant du silicium ($Z_i = 4$).

Le terme à deux corps inclut les interactions répulsives et attractives,

$$V_2(r, Z) = A \left[\left(\frac{B}{r} \right)^\rho - p(Z) \right] e^{\frac{\sigma}{r-a}}, \quad (4.4)$$

et tend vers 0 à la distance $r = a$ avec toutes les dérivées continues. Il se réduit au terme à deux corps du potentiel de Stillinger-Weber pour de faibles distorsions de la structure diamant. Mais la force de liaison est ici modifiée en fonction de l'environnement local. Cette dépendance a été motivée par des calculs théoriques [117, 118] qui ont montré l'affaiblissement de l'interaction attractive $p(Z)$ et l'allongement des longueurs de liaison avec l'augmentation de la coordination. Cette dépendance peut être reproduite assez précisément avec une fonction gaussienne [116] :

$$p(Z) = e^{-\beta Z^2} \quad (4.5)$$

Le terme à trois corps contient des facteurs radiaux et angulaires,

$$V_3(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}, Z_i) = g(r_{ij})g(r_{ik})h(l_{ijk}, Z_i), \quad (4.6)$$

où $l_{ijk} = \cos \theta_{ijk} = \vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik} / r_{ij} r_{ik}$. La forme de la fonction radiale choisie pour est celle de Stillinger-Weber,

$$g(r) = e^{\frac{\gamma}{r-a}}, \quad (4.7)$$

et décroît doucement vers 0 à la distance de cutoff a . La fonction angulaire $h(l, Z)$ dépend fortement de la coordination locale au travers des deux fonctions $\tau(Z)$ et $w(Z)$ qui contrôlent l'angle d'équilibre et la force de l'interaction respectivement. La forme de la fonctionnelle a été postulée suite à des considérations théoriques [116] :

$$h(l, Z) = H \left(\frac{l + \tau(Z)}{w(Z)} \right) \quad (4.8)$$

où $H(x)$ est une fonction qui satisfait les contraintes, $H(x) > 0$, $H(0) = 0$, $H'(0) = 0$, et $H''(0) > 0$. Bazant *et al.* se sont finalement décidés sur le choix suivant :

$$h(l, Z) = \lambda \left[(1 - e^{-Q(Z)(l+\tau(Z))^2}) + \eta Q(Z)(l + \tau(Z))^2 \right], \quad (4.9)$$

où $w(Z)^{-2} = Q(Z) = Q_0 e^{-\mu Z}$ contrôle la force des interactions angulaires. Le terme angulaire à trois corps devient plus faible à mesure que la coordination augmente, représentant ainsi la transition entre les liaisons covalentes et les liaisons métalliques. Il comporte deux contributions. La première, $H_1(x) \propto 1 - e^{-x^2}$, est symétrique autour du minimum et faible pour les petits angles. Cette forme a été également utilisée par Mistriotis *et al.* [119]. Cependant ici, elle contient une dépendance avec l'environnement local. La deuxième contribution, rendant la fonction angulaire asymétrique, est suggérée par des approximations de modèles de mécanique quantique (liaisons fortes) et par l'inversion exacte de courbes d'énergie de cohésion *ab initio* : $H_2(x) \propto x^2$. Elle est identique à la forme de Stillinger-Weber mais avec une dépendance avec l'environnement local, avec une interaction plus fortes pour les petits angles.

La fonction $\tau(Z) = -l_0(Z) = -\cos \theta_0(Z)$ contrôle l'angle d'équilibre $\theta_0(Z)$ de l'interaction à trois corps comme une fonction de la coordination. Cette spécificité du potentiel EDIP rend possible de modéliser l'hybridation des atomes dans différents environnements. Si un atome de silicium est tri-ou tétra-coordonné, ses liaisons préféreront être hybridées sp^2 ou sp^3 avec des angles d'équilibre $\theta_0(3) = 120^\circ$ et $\theta_0(4) = 109.471^\circ$ respectivement. Au contraire, les atomes possédant une coordination 2 ou 6 seront pénalisés. La fonction $\tau(Z)$ a été construite pour interpoler doucement les points donnés précédemment ($Z = 2, 3, 4, 6$) avec la forme suivante :

$$\tau(Z) = u_1 + u_2(u_3 e^{-u_4 Z} - e^{-2u_4 Z}), \quad (4.10)$$

avec les paramètres choisis $u_1 = -0.165799$, $u_2 = 32.557$, $u_3 = 0.286198$, et $u_4 = 0.66$. Au total le potentiel EDIP comporte 13 paramètres ajustables, donnés dans le tableau 4.1 : $A, B, \rho, \beta, \sigma, a, c, \delta, \eta, \gamma, Q_0, \mu$, et α . Ces paramètres ont été ajustés par Bazant *et al.* sur une base de données incluant des résultats expérimentaux et *ab initio* (DFT-LDA), dont des propriétés du silicium massif (énergie de cohésion, paramètre de maille de la structure diamant, constantes élastiques), des énergies de formations de défauts ponctuels (non relaxés), des énergies de migration, et des énergies de fautes d'empilement [109]. Pour l'ajustement des paramètres, un algorithme de recuit simulé a été utilisé. Ce dernier est développé en détail dans l'annexe F.

4.3 Généralisation du potentiel EDIP au carbure de silicium

L'objectif est d'obtenir un potentiel empirique pour le carbure de silicium. Il a été nécessaire de conserver les paramètres originaux du potentiel EDIP pour le silicium. L'idée

	Si	C
	paramètres de cutoff	
a (Å)	3.1213820	2.2918049
c (Å)	2.5609104	1.5698566
α	3.1083847	1.1268088
	V_2	
A (eV)	7.982173	11.6773355
B (Å)	1.5075463	0.9612016
ρ	1.2085196	2.8779528
β	0.0070975	0.0255960
σ (Å)	0.5774108	0.7103453
	V_3	
γ (Å)	1.1247945	1.2258251
λ (eV)	1.4533108	1.7800184
η	0.2523244	0.8115872
Q_0	312.1341346	417.5476826
μ	0.6966326	0.6122148
	$\delta = 0.3$ Å	

TAB. 4.1 – Paramètres du potentiel EDIP généralisé. Les paramètres pour le silicium sont inchangé par rapport au potentiel EDIP original [109].

est d’obtenir un jeu de paramètres pour le carbone, et de déterminer les termes croisés SiC en utilisant des moyennes. Le but n’est toutefois pas d’avoir des paramètres optimaux pour le carbone, mais bel et bien pour le SiC. Il existe d’ailleurs une version modifiée du potentiel EDIP très performante pour le carbone [120]. Dans le présent travail, la conservation des paramètres originaux pour le silicium a conduit à introduire un terme correctif supplémentaire au potentiel.

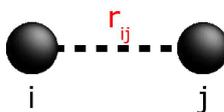
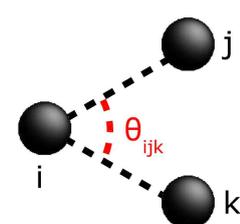
4.3.1 Obtention des paramètres

La généralisation du potentiel EDIP a été réalisée afin de conserver les paramètres originaux du potentiel EDIP pour le silicium : d’une part pour conserver un jeu de paramètres déjà testé et éprouvé pour un grand nombre d’applications, et d’autre part pour limiter le nombre de nouveaux paramètres à déterminer.

Dans la mesure du possible, les paramètres du potentiel EDIP généralisé sont déterminés à partir des seuls paramètres relatifs au carbone et au silicium. Tous les autres paramètres sont des termes croisés qui vont donc dépendre de la nature des atomes mis en jeu lors d’une interaction. Ainsi, de façon analogue au potentiel de Tersoff, des moyennes arithmétiques ou géométriques ont été utilisées pour définir les paramètres croisés entre le silicium et le carbone. L’utilisation de ces moyennes permet de réduire considérablement

le nombre de paramètres et de conserver un caractère général au potentiel en considérant que les paramètres décrivant les interactions $C - Si$ doivent être intermédiaires entre ceux décrivant les interactions $C - C$ et $Si - Si$. Au point de vue de la fonction de coordination et de la fonction de paire, les paramètres adimensionnels (ceux qui varient le plus entre le carbone et silicium) sont déterminés grâce aux moyennes arithmétiques, et tous les autres par des moyennes géométriques. Les paramètres λ, η, Q_0, μ de la fonction angulaire $h(l, Z)$ sont également obtenus au moyen d'une moyenne arithmétique pondérée privilégiant la nature de l'atome central.

Le tableau 4.2 suivant résume les choix réalisés pour la détermination des paramètres croisés. Au final, il reste ainsi 13 paramètres à ajuster pour obtenir le potentiel empirique EDIP pour le SiC, soit un total de 26 paramètres (en incluant ceux du silicium) pour décrire l'ensemble des interactions possibles entre des atomes de carbones et de silicium.

Interaction à 2 corps	Interaction à 3 corps
	
$p_{ij} = \frac{p_i + p_j}{2}$ $p_{ij} = \sqrt{p_i p_j}$	$p_{ijk} = \frac{2p_i + p_j + p_k}{4}$
ρ, β, α $A, B, a, c, \sigma, \gamma$	λ, η, Q_0, μ

TAB. 4.2 – Détermination des paramètres croisés pour le potentiel EDIP généralisé. Les paramètres sont déterminés soit à partir d'une moyenne arithmétique, soit à partir d'une moyenne géométrique.

4.3.2 Terme correctif

Afin de pouvoir conserver les paramètres originaux du potentiel EDIP pour le silicium, il a été nécessaire de modifier les interactions $Si - Si$ présentes dans le carbure de silicium. En effet le cutoff extérieur pour les interactions $Si - Si$ est de 3.12 Å. Or dans le carbure de silicium, la distance entre un atome de silicium et son second voisin silicium est d'environ 3.08 Å. Cela signifie qu'aux alentours de la distance d'équilibre

du SiC, un atome de silicium va ressentir non seulement son premier voisin de carbone, mais également son second voisin de silicium. Par conséquent, la coordination effective de l'atome de silicium central sera supérieure à la coordination tétraédrique escomptée. Des interactions non physiques surviennent alors sur la courbe d'énergie de cohésion très proche de la distance d'équilibre du carbure de silicium (voir figure 4.1), car on a alors une coordination différente de quatre avec des angles tétraédriques, ce qui est fortement défavorisé.

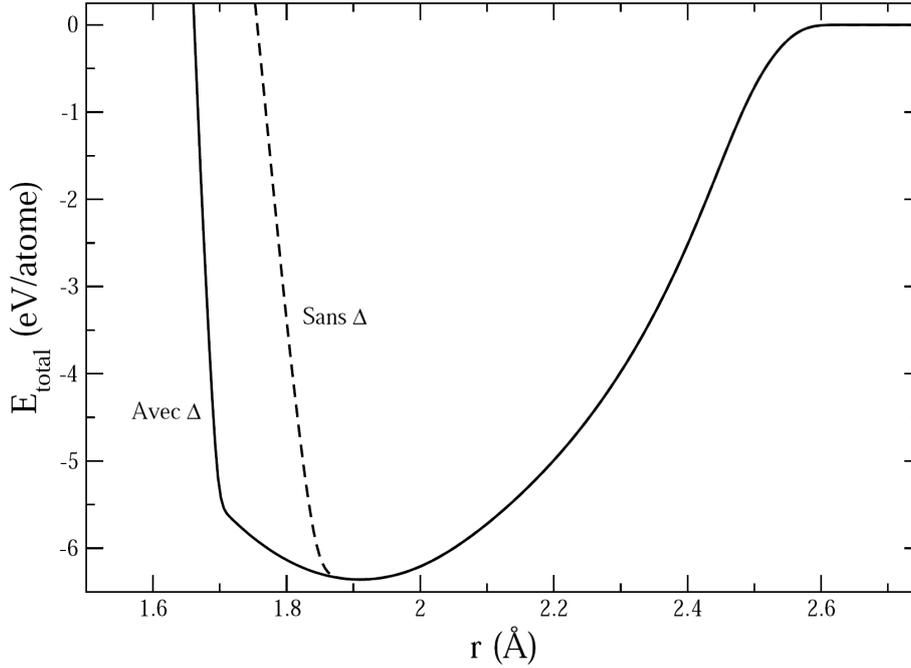


FIG. 4.1 – Courbe d'énergie de cohésion du SiC avec (trait plein) ou sans (trait pointillé) la fonction Δ . Cette fonction permet de repousser la discontinuité à une distance interatomique plus faible, loin de la distance d'équilibre des liaisons dans le carbure de silicium.

Afin de contourner ce problème, une nouvelle fonction corrective $\Delta(r_{ij})$ a été introduite dans le potentiel. Elle a pour but de modifier les interactions $Si - Si$ dans un environnement mixte carbone et silicium en réduisant le cutoff extérieur, tout en maintenant l'énergie et la distance d'équilibre associées à ces interactions. Cette fonction modifie doucement les différents termes du potentiel EDIP en évitant les discontinuités. Elle nécessite le calcul des coordinations partielles Z_{C-C} , Z_{C-Si} , et Z_{Si-Si} . Elle vaut l'unité si les deux atomes considérés ne sont pas des atomes de silicium ou si l'atome central de silicium n'est pas coordonné avec un atome de carbone (Z_{C-Si}). Sa forme est similaire à celle donnée par l'équation 4.3, et en conserve une partie des paramètres :

$$\Delta(r) = \begin{cases} 1, & r < c \\ e^{\frac{\alpha}{1-x^{-3}}}, & c < r < a - \delta \\ 0, & r > a - \delta \end{cases} \quad (4.11)$$

où $x = (r - c)/(a - \delta - c)$ avec δ le modificateur de cutoff. Elle s'applique sur la fonction de coordination $f(r)$, la fonction de paire V_2 , et la fonction angulaire V_3 :

$$f(r) = e^{\frac{\alpha}{1-x^3}} \Delta(r), \quad (4.12)$$

$$V_2(r, Z) = A \left[\left(\frac{B}{r} \right)^\rho - p(Z) \right] e^{\frac{\sigma}{r-a}} \Delta(r), \quad (4.13)$$

$$V_3(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}, Z_i) = g(r_{ij})\Delta(r_{ij})g(r_{ik})\Delta(r_{ik})h(l_{ijk}, Z_i). \quad (4.14)$$

Le paramètre δ modifiant la valeur du cutoff a été fixé à 0.3 Å. Ce choix permet d'éviter le problème des coordinations inadéquates et de conserver l'allure générale de l'interaction $Si - Si$ du potentiel EDIP original (voir figure 4.2).

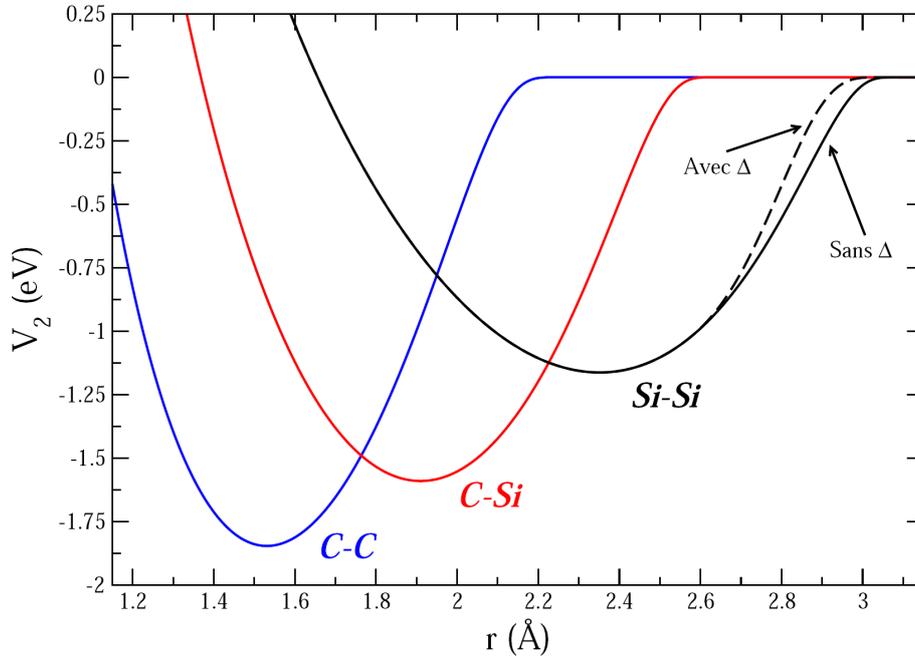


FIG. 4.2 – Interaction de paire V_2 en fonction de la distance interatomique pour les interactions $C - C$, $C - Si$, et $Si - Si$ (avec et sans la fonction Δ). La coordination Z a été fixée à 4.

4.4 Paramétrisation du potentiel

La paramétrisation du potentiel EDIP généralisé au carbure de silicium a été réalisée avec un algorithme de recuit simulé [121, 122] (voir l'annexe F). Il s'agit d'une technique de convergence permettant d'optimiser simultanément un grand nombre de paramètres en minimisant une fonction de moindres carrés, appelée fonction de coût. Cette fonction

évalue arbitrairement l'écart entre les valeurs des propriétés de la base de données, et celles prédites par un jeu de paramètres, en donnant un poids plus ou moins important aux différentes propriétés.

4.4.1 Base de données

Le choix des propriétés de la base de données entrant dans la fonction de coût s'est porté sur les paramètres de maille à l'équilibre, les propriétés élastiques, et des points des courbes d'énergie de cohésion *ab initio* du diamant, du graphite, et du 3C-SiC. Cette sélection est importante, car elle permet d'assurer que le potentiel reproduit les propriétés structurales et élastiques de ces matériaux.

De plus, nous avons cherché à orienter la paramétrisation afin de privilégier les énergies de formation de certains défauts : l'objectif étant de produire un jeu de paramètres permettant d'étudier les défauts dans le SiC. Les interstitiels C_{TSi} , $CC_{\langle 100 \rangle}$ et $SiSi_{\langle 110 \rangle}$ ont ainsi été ajoutés à la base de données. Des tentatives d'inclure l'interstitiel Si_{TC} ont été effectuées, mais elles n'ont pas permis d'améliorer la qualité de l'ajustement.

La base de donnée n'inclut pas de données sur des phases de plus haute coordination, car ces dernières, de nature parfois métalliques, ont des énergies suffisamment élevées par rapport aux phases covalentes pour être considérées comme ayant peu d'intérêt.

Toutes ces propriétés (avec leur poids respectif), répertoriées dans le tableau 4.3, constituent un ensemble d'environ 150 points qui vont servir à ajuster les 13 paramètres supplémentaires du potentiel EDIP généralisé.

4.4.2 Jeu de paramètres optimal

Le meilleur jeu de paramètres obtenus par le recuit simulé est présenté dans le tableau 4.1. Le jeu de paramètres pour le potentiel EDIP généralisé se compose donc des paramètres pour le silicium, inchangés par rapport au potentiel EDIP original, et des paramètres pour le carbone. Les paramètres pour le carbone qui ont été déterminés restent du même ordre de grandeur que ceux du silicium, ce qui valide l'utilisation des moyennes pour les termes croisés.

4.4.3 Description du potentiel

La figure 4.2 donne le terme V_2 pour les interactions $C - C$, $C - Si$, et $Si - Si$ en fonction de la distance interatomique pour une coordination fixée à $Z = 4$. Pour les

Propriétés	Poids
<i>diamant</i>	
Paramètre de maille a	important
Energie de cohésion E_c	important
Points de la courbe d'énergie de cohésion	faible
Module de compressibilité B	important
Constante élastique C_{11} et C_{12}	important
<i>graphite</i>	
Paramètre de maille a	faible
Energie de cohésion E_c	important
Points de la courbe d'énergie de cohésion	faible
Module de compressibilité B	faible
<i>3C-SiC</i>	
Paramètre de maille a	important
Energie de cohésion E_c	important
Points de la courbe d'énergie de cohésion	moyen
Module de compressibilité B	important
Constante élastique C_{11} et C_{12}	important
C_{TSi}	moyen
$CC_{\langle 100 \rangle}$	moyen
$SiSi_{\langle 110 \rangle}$	moyen

TAB. 4.3 – Propriétés de la base de données choisies pour l'ajustement des paramètres.

interactions $Si - Si$, deux cas de figure sont considérés : avec ou sans la modification du cutoff avec la fonction Δ correspondant respectivement aux interactions rencontrées dans un massif de carbure de silicium et de silicium. Comme expliqué précédemment la fonction Δ modifie seulement les interactions $Si - Si$ (dans un environnement contenant des atomes de carbone). Seule la partie concernant les distances interatomiques supérieures à 2.56 Å est modifiée, laissant le minimum de la courbe V_2 inchangé par rapport au potentiel EDIP original.

Le terme à trois corps va en augmentant du silicium vers le carbone comme indiqué sur la figure 4.3, ce qui exprime naturellement la plus grande rigidité des angles des liaisons impliquant des atomes de carbone. L'énergie nécessaire pour distordre l'angle formé par des liaisons $C - Si$ par rapport à sa valeur à l'équilibre est intermédiaire entre le carbone et le silicium. Cet angle d'équilibre pour lequel le terme V_3 est nul dépend en fait de la coordination de l'atome central. Comme illustré dans l'encart pour un angle entre des liaisons $C - Si$, cet angle d'équilibre vaut 120° pour $Z = 3$, 109.471° pour $Z = 4$, et 90° pour $Z = 6$ ou 8. Il est d'autant plus facile de modifier l'angle de liaison que la coordination est élevée.

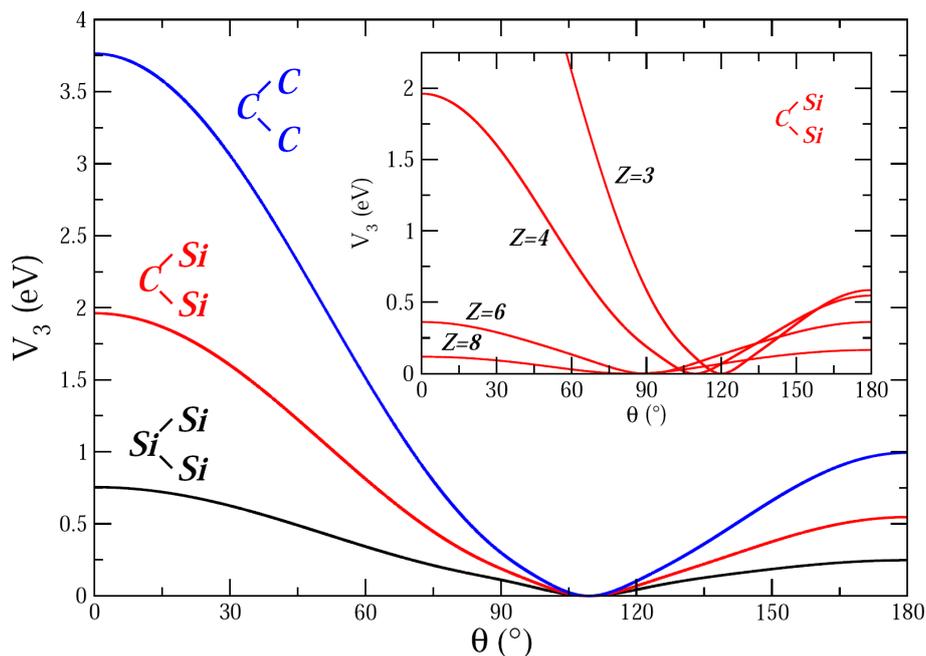


FIG. 4.3 – Interaction angulaire V_3 en fonction de la nature des liaisons mises en jeu. La coordination Z a été fixée à 4 et r à la distance d'équilibre, c'est-à-dire 1.531 Å, 1.910 Å, et 2.351 Å, respectivement pour les liaisons $C - C$, $C - Si$, et $Si - Si$. En encart, la variation du terme V_3 en fonction de l'angle formé par des liaisons $C - Si$ pour différentes valeurs de la coordination Z (3, 4, 6, et 8).

4.5 Tests

Les résultats du meilleur jeu de paramètres obtenu sont présentés dans cette section. La phase de test du potentiel est très importante car elle permet de vérifier la transférabilité du potentiel, qui a été ajusté sur un nombre restreint de propriétés. Le domaine d'application du potentiel sera testée sur les propriétés du carbone et du carbure de silicium, incluant entre autres les énergies de cohésion, les paramètres de mailles, et les constantes élastiques de diverses phases de ces deux matériaux. Les dimères de carbone et de carbure de silicium ont également été considérés. Les résultats obtenus avec ce potentiel seront comparés avec les résultats expérimentaux, et ceux obtenus avec des méthodes basées sur la DFT, ou avec les potentiels empiriques existants.

4.5.1 Propriétés du carbone

Même si le but premier est de développer un potentiel empirique pour le carbure de silicium, il est important de vérifier comment ce potentiel se comporte dans le cas du carbone pur. Si le potentiel reproduit correctement les propriétés du carbone, il sera possible d'étudier des phénomènes impliquant plusieurs phases distinctes comme par exemple des phénomènes de ségrégation.

Propriétés du carbone massif

Tout d'abord, intéressons nous aux propriétés qui ont été incluses dans la base de données pour ajuster le potentiel. Comme chacun sait, le carbone se présente naturellement avec une structure graphite ou diamant, dans lesquelles les atomes sont hybrides respectivement sp^2 et sp^3 . Un bon potentiel doit pouvoir différencier ces deux structures. A température ambiante le graphite est légèrement plus stable que le diamant avec une différence énergétique de l'ordre de quelques meV. Dans le cas du graphite les feuillets sont maintenus ensemble par des interactions à longue portée de type Van der Waals qui ne sont pas reproduites par ce potentiel. Les propriétés calculées pour le graphite ont donc été réalisées en fixant la séparation inter-feuillet à sa valeur expérimentale. Comme montré dans le tableau 4.4, le potentiel reproduit relativement bien l'énergie de cohésion de la structure graphite. Le paramètre de maille calculé a , bien que légèrement trop élevé est en bon accord avec le paramètre de maille expérimental avec 2.57 Å au lieu de 2.46 Å. La structure diamant est également trouvée légèrement plus haute en énergie que la structure graphite d'environ 0.0005 eV, et le paramètre de maille est proche de la valeur expérimentale avec 3.535 Å au lieu de 3.567 Å. Toutes ces propriétés incluses dans la base d'ajustement sont donc bien reproduites par le potentiel. Les propriétés élastiques sont également en bon accord avec l'expérience et les calculs DFT, à l'exception de la constante C_{44} qui est sous-estimée (mais cette dernière n'a pas été incluse dans la base). D'une façon générale il n'y pas de différence fondamentale sur les propriétés considérées du graphite et

du diamant entre le potentiel EDIP et les autres potentiels (sauf le potentiel de Brenner (B90) donnant des propriétés élastiques pour le diamant assez médiocres).

	Exp.	DFT	Ce travail	EA05	B90	T89
Graphite ($Z = 3$)						
a (Å)	2.46	2.440	2.57*	2.555	2.513	2.530
E_c (eV/atome)	-7.374	-9.030	-7.382*	-7.374	-7.376	-7.396
B (GPa)	286-319	286	204*	232	258	225
Diamant ($Z = 4$)						
a (Å)	3.567	3.528	3.535*	3.566	3.558	3.566
ΔE_c (eV/atome)		0.0004	0.0005*	0.0009	0.0524	0.0250
B (GPa)	444	460	438*	445	484	425
C_{11} (GPa)	1081	1100	1076*	1082	621	1067
C_{12} (GPa)	125	143	119*	127	415	104
C_{44} (GPa)	579	587	485	635	393	636
C_{44}^0 (GPa)			543	673	642	671
BC8 ($Z = 4$)						
a (Å)		4.419	4.395	4.429	4.351	4.437
x		0.09425	0.0969	0.0963	0.1019	0.0965
ΔE_c (eV/atome)		0.693	0.495	0.722	0.446	0.775
Cubique simple ($Z = 6$)						
a (Å)		1.744	1.825	1.783	1.744	1.802
ΔE_c (eV/atome)		2.637	3.433	3.297	2.133	2.974
Cubique centré ($Z = 8$)						
a (Å)		2.326	2.298	2.160	2.093	2.152
ΔE_c (eV/atome)		4.355	5.055	3.964	3.037	3.771
Cubique face centrée ($Z = 8$)						
a (Å)		3.021	2.954	2.859	1.863	2.728
ΔE_c (eV/atome)		4.652	6.238	4.483	3.713	4.411

TAB. 4.4 – Propriétés du carbone avec le potentiel EDIP. Les résultats sont comparées avec l'expérience [123], des calculs théoriques en DFT-LDA [124] et des calculs réalisés avec le potentiel de Erhart et Albe (EA05) [114], de Brenner (B90) [111] et de Tersoff (T89) [49]. Les énergies des différentes structures sont données relativement au graphite. L'astérisque signale les données incluses dans la base de données d'ajustement du potentiel.

En dehors de la base de données d'ajustement, le potentiel a également été testé sur des phases possédant des coordinations variées allant jusqu'à $Z = 8$. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus par des calculs DFT réalisés par Furthmüller *et al.* [124]. Globalement le potentiel donne une bonne description des propriétés structurales de ces différentes phases hypothétiques avec des paramètres de maille proches des calculs DFT. D'un point de vue énergétique, le potentiel a toutefois tendance à sous-estimer les énergies de cohésion pour les coordination élevées ($Z = 8$). Quoiqu'il en soit l'ordre de stabilité de ces différentes phases reste cohérent avec celui établi par les calculs DFT. Le potentiel

de Erhart et Albe donne de bons résultats sur les énergies des différentes phases mais ces dernières ont été incluses dans la bases de données qui a servi à ajuster ce potentiel.

Energies de formation de défauts

Les énergies de formation des défauts ponctuels dans le diamant obtenues avec le potentiel sont comparées à des calculs DFT réalisés par Zywietz *et al.* [125] sur la lacune et par Breuer *et al.* [126] sur les interstitiels (voir tableau 4.5. En ce qui concerne la lacune, la valeur calculée est considérablement plus basse que la valeur *ab initio*, 1.52 eV au lieu de 6.98 eV. Ce problème est lié au changement de coordination des premiers voisins entourant la lacune, ces derniers se stabilisant beaucoup trop. De même le potentiel de Tersoff sous-estime cette valeur. Seul les potentiels de Erhart et Albe, et de Brenner donnent des énergies de formations élevées pour la lacune. D'après Breuer, le plus stable des interstitiels dans le diamant est le *dumbbell* interstitiel orienté selon la direction $\langle 100 \rangle$ (noté I_S). L'interstitiel centré sur un liaison I_B est quant à lui calculé 4.05 eV plus haut en énergie, et l'interstitiel tétraédrique I_T se convertit en *dumbbell* I_S . Le potentiel EDIP donne également ce défaut comme étant le plus stable, les autres défauts I_B et I_T se convertissant en ce même défaut.

	DFT	Ce travail	EA05	B90	T89
V_C	6.98	1.52	5.24	8.84	3.42
I_S	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
I_B	4.05	I_S	5.85	3.79	4.53
I_T	I_S	I_S	13.69	3.72	9.49

TAB. 4.5 – *Energies de formation de défauts dans le diamant avec le potentiel EDIP : lacune V_C , dumbbell interstitiel $\langle 100 \rangle$ I_S , interstitiel tétraédrique I_T , et interstitiel centré sur une liaison I_B . Les énergies des interstitiels sont données relativement à l'interstitiel I_S . La comparaison est faite avec des calculs théoriques en DFT-LDA [125, 126] et des calculs réalisés avec le potentiel de Erhart et Albe (EA05) [114], de Brenner (B90) [111] et de Tersoff (T89) [49].*

Propriétés du dimère de carbone

Les propriétés du dimère de carbone sont répertoriées dans le tableau 4.6. Contrairement au potentiel de Erhart (EA05) [114] et au potentiel de Tersoff (T89) [49], l'énergie du dimère D_0 est plus importante que la valeur expérimentale avec 6.72 eV contre 6.21 eV. Par contre la longueur de liaison r_0 suit la même tendance que les autres potentiels, c'est-à-dire elle est légèrement plus grande que la donnée expérimentale avec 1.43 Å au lieu de 1.24 Å. Tous les potentiels donnent une fréquence de vibration k largement trop basse

par rapport à la valeur expérimentale. Dans le cas du potentiel EDIP, il n'est pas possible de remédier à cette déviation sans modifier de façon conséquente les propriétés élastiques des systèmes massifs.

	Exp. [127]	Ce travail	EA05 [114]	T89 [49]
D_0 (eV)	6.21	6.72	6.00	5.17
r_0 (Å)	1.24	1.434	1.43	1.45
k (cm ⁻¹)	1855	1327	1482	1343

TAB. 4.6 – *Propriétés du dimère de carbone avec le potentiel EDIP. D_0 est l'énergie de liaison, r_0 la longueur de liaison, et k la fréquence de vibration.*

Au regard de toutes les propriétés testées sur le carbone, dont un grand nombre en dehors de la base de données, le potentiel EDIP se comporte correctement. Même si le potentiel n'est pas destiné à étudier le carbone, il décrit de manière satisfaisante les propriétés de ce matériau.

4.5.2 Propriétés du carbure de silicium

Le dimère, et les propriétés de diverses phases courantes (3C, 4H, 6H) et d'autres de plus haute énergie existant uniquement dans des conditions de haute pression ont été considérée pour tester le potentiel.

Propriétés du massif

Le tableau 4.7 compile les données expérimentales et théoriques concernant le 3C-SiC. Les données théoriques sur les phases $B1$ (NaCl) et $B2$ (CsCl) sont également ajoutées.

Le paramètre de maille du 3C-SiC est un peu trop élevé (4.41 Å) par rapport à l'expérience (4.36 Å). Compte tenu du peu de paramètres à ajuster, il a fallu faire un compromis avec le paramètre de maille du carbone diamant. L'énergie de cohésion est cependant en excellent accord avec l'expérience. Toutes les constantes élastiques du 3C-SiC sont correctement reproduites par le potentiel EDIP, à l'exception du C_{44} qui est comme dans le cas du carbone sous-estimée. Mise à part cette constante, les résultats obtenus sur les propriétés élastiques sont assez bons. Seul le potentiel de Albe et Erhart (EA05) fait mieux. Le potentiel de Gao et Weber, par contre, rend très mal compte des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , et C_{44} . Les polytypes 3C, 4H, et 6H diffèrent très peu énergétiquement, seulement de quelques meV [5–7], du fait qu'ils partagent le même environnement local tétraédrique. Comme le potentiel EDIP SiC ne prend en compte que les interactions aux premiers voisins, il ne permet pas de les différencier que ce soit du

	Exp.	DFT	Ce travail	EA05	T89	GW02
3C-SiC						
a (Å)	4.3596	4.344	4.441*	4.359	4.321	4.360
E_c (eV/atome)	-6.340	-7.415	-6.359*	-6.340	-6.165	-6.412
B (GPa)	225	222	224*	224	224	235
C_{11} (GPa)	390	390	440*	382	437	254
C_{12} (GPa)	142	134	115*	145	118	225
C_{44} (GPa)	256	253	198	540	311	66
C_{44}^0 (GPa)		273	260	305		
4H-SiC						
a (Å)	3.073		3.119			
c (Å)	10.053		10.186			
ΔE_c (eV/atome)		-0.0024	0.0000			
6H-SiC						
a (Å)	3.081		3.119			
c (Å)	15.117		15.280			
ΔE_c (eV/atome)		-0.0017	0.0000			
B1 (NaCl)						
a (Å)		4.046	4.463	4.244	4.329	
ΔE_c (eV/atome)		~ 0.70	2.06	1.92	1.49	
B2 (CsCl)						
a (Å)		2.631	2.763	2.668	2.640	
ΔE_c (eV/atome)		~ 2.04	2.92	3.04	2.49	

TAB. 4.7 – Propriétés du massif de carbure de silicium. La phase 3C a été considérée, ainsi que les phases hypothétiques de structure B1 (NaCl), et B2 (CsCl). Les résultats sont comparés avec l'expérience [128], des calculs théoriques en DFT-LDA [5, 6, 129] et des calculs réalisés avec les potentiels de Erhart et Albe (EA05) [114], de Tersoff (T89) [49], et de Gao et Weber (GW02) [86]. Les énergies des différentes structures sont données relativement à la phase 3C. L'astérisque signale les données incluses dans la base de données d'ajustement du potentiel.

point de vue énergétique ou structural (les distances de liaisons demeurent strictement identiques entre les trois polytypes).

Expérimentalement, il est bien établi que la structure zinc-blende se transforme en structure $B1$ (NaCl) sous compression [130] avec une pression de transition d'environ 100 GPa. Cependant le chemin de transition est toujours matière à discussion [131]. Seulement quelques études théoriques se sont intéressées aux phases de haute coordination. Les résultats présentés dans cette thèse sur les phases de type $B1$ (NaCl) et $B2$ (CsCl) sont comparés à l'étude DFT menée par Karch *et al.* [5]. Tout comme avec les autres potentiels, les énergies de cohésion sont surestimées par notre potentiel, d'environ 1.3 eV pour la phase $B1$ et 0.9 eV pour la phase $B2$. Il sera donc difficile d'étudier des transitions de phase sous pression avec ce potentiel.

Propriétés du dimère

Expérimentalement les propriétés de la molécule SiC sont mal connues. Huber et Herzberg [127] rapportent une limite supérieure pour l'énergie de liaison de 4.64 eV et une longueur de liaison d'environ 1.82 Å. Des calculs *ab initio* très précis [132] ont permis de déterminer pour l'état fondamental une énergie de liaison D_0 de 4.36 eV, une distance d'équilibre r_0 de 1.726 Å, et une fréquence de vibration k de 959 cm^{-1} . Le tableau 4.8 résume ces résultats et les nôtres, ainsi que ceux obtenus avec le potentiel de Erhart et Albe, et de Tersoff. Comme pour le dimère de carbone, l'énergie de liaison est surestimée par rapport à l'expérience et au calcul *ab initio*. La fréquence de vibration de la liaison est environ 120 cm^{-1} trop faible par rapport aux calculs de mécanique quantique, mais reste plus proche que la valeur obtenue par le potentiel de Tersoff. La longueur de liaison est par contre très proche de l'expérience avec 1.819 Å. A noter que le potentiel de Erhart et Albe donne de très bon résultats sur les propriétés du dimère SiC.

	Exp. [127]	<i>ab initio</i> [132]	Ce travail	EA05 [114]	T89 [49]
D_0 (eV)	≤ 4.64	4.36	5.06	4.36	4.20
r_0 (Å)	1.82	1.726	1.819	1.790	1.770
k (cm^{-1})		959	835	902	691

TAB. 4.8 – Propriétés du dimère SiC. D_0 est l'énergie de liaison, r_0 la longueur de liaison, et k la fréquence de vibration.

4.6 Applications

4.6.1 Energies de formation des défauts ponctuels

Les énergies de formation d'un grand nombre de défauts ponctuels dans le carbure de silicium ont été déterminées, incluant les défauts tels que les lacunes, les antisites, et les interstitiels de carbone et de silicium. Toutes les énergies calculées sont répertoriées dans le tableau 4.9 et sont données à titre de comparaison avec les valeurs déterminées dans le chapitre précédent en DFT-GGA pour les défauts à leur état de charge neutre pour la stœchiométrie idéale.

	DFT	Ce travail	EA05	T89	GW02
<i>lacunes</i>					
V_C	3.63	1.25	1.90	3.88	1.39
V_{Si}	7.48	3.98	4.55	3.29	4.67
<i>antisites</i>					
C_{Si}	3.48	3.01	2.42	2.20	4.43
Si_C	4.02	2.83	2.48	4.50	5.05
<i>interstitiels de carbone</i>					
C_{TC}	$CC_{\langle 100 \rangle}$	12.15	12.63	7.21	6.02
C_{TSi}	$CC_{\langle 100 \rangle}$	8.57*	9.38	4.40	5.69
$CC_{\langle 100 \rangle}$	6.31	5.42*	4.78	6.50	4.41
$CC_{\langle 110 \rangle}$	6.65	CSi_{\langle 100 \rangle}	9.89	5.68	4.67
$CSi_{\langle 100 \rangle}$	6.94	6.05	8.31	7.69	4.80
$CSi_{\langle 110 \rangle}$	$CC_{\langle 100 \rangle}$	CC_{\langle 100 \rangle}	4.81	$CC_{\langle 100 \rangle}$	5.32
<i>interstitiel de silicium</i>					
Si_{TC}	7.04	SiC_{\langle 100 \rangle}	17.55	17.67	2.60
Si_{Si}	9.23	SiC_{\langle 100 \rangle}	17.30	15.89	5.40
$SiSi_{\langle 100 \rangle}$	9.32	8.88	20.90	12.52	4.16
$SiSi_{\langle 110 \rangle}$	8.11	9.68*		12.11	
$SiC_{\langle 100 \rangle}$	$SiSi_{\langle 110 \rangle}$	9.29	14.14	$SiSi_{\langle 110 \rangle}$	6.17
$SiC_{\langle 110 \rangle}$	Si_{TC}	9.48		12.39	

TAB. 4.9 – Energies de formation de défauts ponctuels dans le 3C-SiC avec le potentiel EDIP. Les résultats sont comparés avec des calculs théoriques réalisés au chapitre précédent en DFT-GGA, et des calculs réalisés avec le potentiel de Erhart et Albe (EA05) [114], de Tersoff (T89) [49], et de Gao et Weber (GW02) [86]. Si un défaut se convertit en un autre au cours de la relaxation, ce dernier est indiqué à la place de l'énergie de formation. L'astérisque signale les données incluses dans la base de données d'ajustement du potentiel.

Les énergies de formations des lacunes sont comme pour les autres potentiels trop

basses. Il en est de même pour les antisites mais l'écart est plus faible avec les valeurs *ab initio*. Seul le potentiel de Tersoff donne une valeur correcte pour la lacune de carbone et l'antisite Si_C .

Aux niveaux des interstitiels de carbone, le potentiel EDIP est en bon accord. Il donne bien l'interstitiel $CC_{(100)}$ le plus stable et l'interstitiel $CSi_{(100)}$ environ 0.6 eV plus haut en énergie. Les interstitiels tétraédriques, même s'ils sont stables, sont quand à eux bien plus hauts en énergie. Avec le potentiel de Erhart et Albe les différences énergétiques entre les *dumbbells* interstitiels sont importantes, les écarts atteignant jusqu'à 5 eV. Le potentiel de Tersoff, bien que donnant des énergies assez bonnes pour les interstitiels de carbone, favorise trop fortement la formation de l'interstitiel tétraédrique C_{TSi} . Le potentiel de Gao et Weber, quand à lui, décrit bien les interstitiels de carbone, même s'ils sont tous stabilisés avec des énergies assez basses.

En ce qui concerne les interstitiels de silicium, aucun des potentiels ne permet d'avoir des énergies de formation très proches des résultats *ab initio*. Le potentiel développé au cours de cette thèse décrit assez bien les *dumbbell* interstitiels avec des énergies proches de celles suggérées par les calculs *ab initio*. Néanmoins l'interstitiel Si_{TC} n'est pas trouvé stable et ce dernier se convertit en *dumbbell* $SiC_{(100)}$. La conversion intervient du fait des très fortes interactions déstabilisantes que subit l'interstitiel de silicium avec ses plus proches voisins de silicium (inadéquation entre la coordination trop élevée et les angles de liaisons). Les potentiels de Erhart et Albe et de Tersoff surestiment tous les deux exagérément les énergies de formation de ces interstitiels. Les énergies de formation sont par contre très basses avec le potentiel de Gao Weber, avec l'interstitiel tétraédrique Si_{TC} bien le plus stable, mais plus de 4 eV trop bas par rapport à la valeur calculée en DFT.

D'une manière générale par rapport aux potentiels existants, le potentiel EDIP donne une description satisfaisante des défauts ponctuels dans le carbure de silicium, en particulier des *dumbbells* interstitiels.

4.6.2 Carbure de silicium amorphe

Le potentiel développé a été appliqué à l'étude du carbure de silicium amorphe. Bien que l'amorphisation du carbure de silicium ait été largement étudié, il subsiste toujours une controverse sur l'ordre chimique à courte distance. Certaines études concluent que les réseaux de SiC amorphe possèdent un ordre chimique très important, consistant essentiellement en des liaisons hétéronucléaires $C - Si$ [38, 39]. D'un autre côté, il existe des évidences expérimentales et théoriques pour la formation de liaisons homonucléaires $Si - Si$ et $C - C$ à courtes distances [40, 41].

Ici, l'amorphe a été préparé en effectuant une trempe de 4500 K à 300 K avec un taux de refroidissement de 10^{13} K.s⁻¹ sur une cellule de 1000 atomes à volume constant. La même procédure a été utilisée avec le potentiel de Tersoff. La fonction de distribution

radiale $g(r)$ et les fonctions de distribution radiales partielles g_{i-j} ($i, j = C, Si$) sont représentées sur la figure 4.4 pour ces deux potentiels.

La courbe g_{C-C} présente un pic intense à 1.51 Å à comparer avec les longueurs de liaison calculées avec ce potentiel pour le graphite (1.48 Å) et le diamant (1.53 Å). Le nombre de coordination partiel n_{C-C} calculé en intégrant le premier pic de la courbe g_{C-C} vaut 1.90. Cette courbe présente également deux autres maxima plus larges à 2.53 Å et 3.07 Å correspondant respectivement aux carbones liés avec une configuration $C-C-C$ et $C-Si-C$. Le premier maximum de la courbe g_{C-Si} se situe à 1.96 Å, ce qui correspond à la distance $C-Si$ calculée dans le carbure de silicium cristallin. Le nombre de coordination n_{C-Si} correspondant vaut 1.68, ce qui nous donne avec n_{C-C} une coordination totale pour les atomes de carbone de 3.67, inférieure donc à la coordination 4. Ces résultats sont en accord avec les calculs réalisés par Finocchi *et al.* en dynamique moléculaire Car-Parrinello [40]. Ils ont trouvé les nombres de coordination partiels suivants : ~ 1.8 pour n_{C-C} et ~ 2.1 pour n_{C-Si} . La fonction de distribution angulaire des atomes de carbone possède des maxima bien définis correspondant aux angles de liaisons graphitiques et tétraédriques, et nous apprend qu'environ 20-25% des atomes de carbones sont tri-coordonnés.

La courbe g_{C-Si} est moins structurée que les autres courbes. Elle possède un premier maximum à une distance proche de 2.32 Å et un second maximum plus large aux environs de 3 Å. La fonction de distribution angulaire des atomes de silicium montre un pic très large centré autour de 105° , ce qui nous indique que les atomes de silicium forme un réseau tétraédrique distordu. Là encore, ces résultats sont en accord avec ceux de Finocchi *et al.* [40].

L'amorphe produit au moyen du potentiel de EDIP semble assez réaliste. Une partie des liaisons formées par les atomes de carbones sont homonucléaires. Les atomes de carbone possèdent alors une hybridation soit sp^2 , soit sp^3 comme l'expérience le montre [133]. L'amorphe se présente alors comme des chaînes d'atomes de carbone imbriquées dans un réseau d'atomes de silicium tétraédrique distordu.

Les différences avec le potentiel de Tersoff au regard des fonctions de distribution radiales sont l'amplitude plus faible du premier pic de la courbe g_{C-C} , et plus grande du premier pic de la courbe g_{C-Si} indiquant que le potentiel de Tersoff favorise moins l'hybridation sp^2 des atomes de carbones. De plus un artefact lié au cutoff du potentiel de Tersoff [134] existe sur la courbe g_{Si-Si} : l'existence d'un puit profond entre les deux premiers pics. Ce comportement non réaliste n'apparaît pas avec notre potentiel.

4.6.3 Cœurs de dislocations

Afin de tester la validité de notre potentiel dans le cas de défauts étendus, plusieurs configurations de cœurs de dislocation vis parfaite ont été examinées dans le diamant et le carbure de silicium 3C. La figure 4.5 montre les deux positions de ligne de disloca-

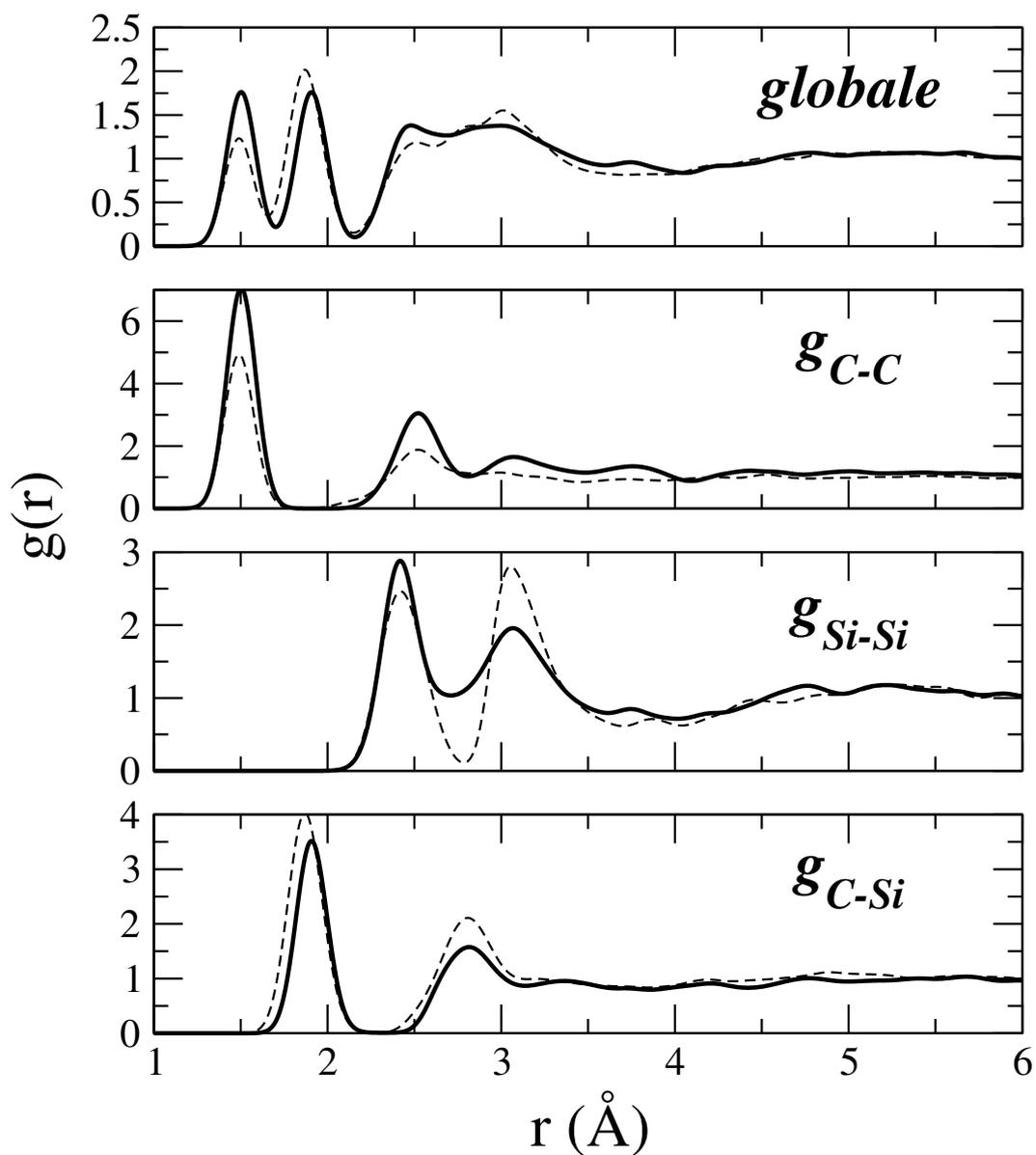


FIG. 4.4 – Fonction de distribution radiale $g(r)$ pour le SiC amorphe calculée avec le potentiel EDIP (trait plein) et le potentiel de Tersoff (trait pointillé). Elle est également décomposée en ses différentes composantes g_{C-C} , g_{Si-Si} , et g_{C-Si} .

tion considérées : la configuration dite *shuffle* (A) et la configuration dite *glide* (C). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.10. Dans le cas du diamant, l'accord avec les calculs DFT-LDA [135] est excellent avec une configuration *glide* plus stable que la configuration *shuffle* de 1.46 eV par vecteur de Burgers. En ce qui concerne le carbure de silicium cubique, le potentiel EDIP développé favorise une configuration *glide*, comme les calculs DFT-GGA [136]. A noter que les calculs LDA et GGA donnent des résultats contraires, mais avec des différences en énergie très faibles. Ce dernier point est bien reproduit par notre potentiel, à la différence du potentiel de Tersoff pour lequel la différence d'énergie est très élevée. Bien que cette étude soit restreinte à quelques cas, ces résultats sont encourageants et indiquent que le potentiel EDIP développé devrait permettre une bonne description des défauts étendus.

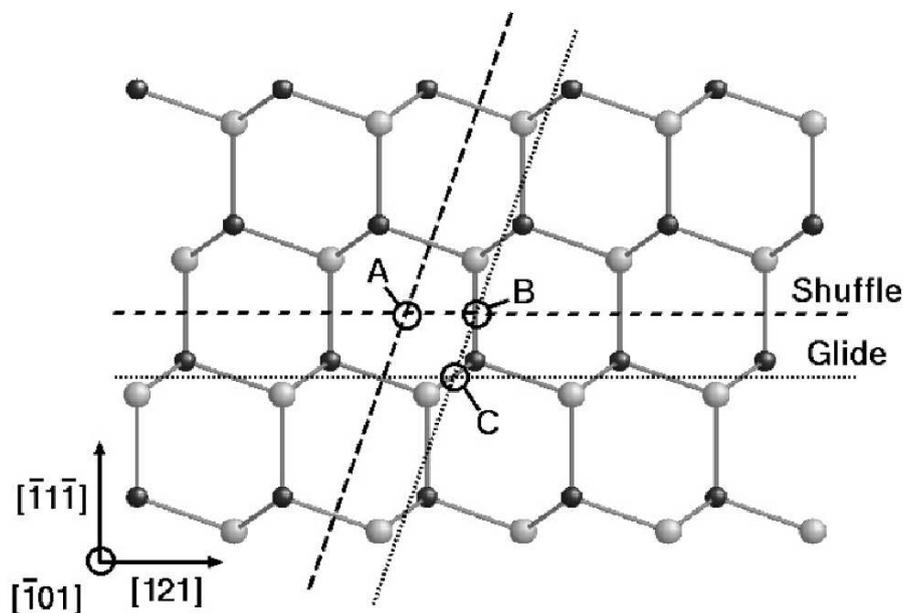


FIG. 4.5 – Représentation du plan $(\bar{1}0\bar{1})$. Les trois cercles A, B, et C montrent les positions de la ligne pour une dislocation vis. La ligne en tiret (pointillé) montre les plans *textit{shuffle}* (*glide*) 111.

4.6.4 Détermination des énergies seuil de déplacement

Le potentiel développé a été appliqué également à la détermination des énergies seuil de déplacement dans le carbure de silicium. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus en DFT au cours de cette thèse (voir tableau 4.11).

Pour le sous-réseau de carbone, les énergies seuils de déplacement s'étalent de 16 à 31 eV, c'est-à-dire un peu moins dispersées qu'en DFT, avec une moyenne pondérée

	Diamant		3C-SiC	
	A (<i>shuffle</i>)	C (<i>glide</i>)	A (<i>shuffle</i>)	C (<i>glide</i>)
DFT-LDA	1.29	0.00	0.00	0.29
DFT-GGA		0.00	0.085	0.00
T89	2.84	0.00	2.37	0.00
Ce travail	1.46	0.00	0.16	0.00

TAB. 4.10 – *Stabilité relative (en eV par vecteur de Burgers) des dislocations vis non dissociées dans le shuffle (A) et le glide (C) pour le diamant et le 3C-SiC avec le potentiel EDIP. La comparaison est faite avec des calculs réalisés en DFT-LDA et DFT-GGA [135, 136] et avec le potentiel de Tersoff (T89) [49].*

	C[100]	C[110]	C[111]	C[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	Si[100]	Si[110]	Si[111]	Si[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]
DFT	18	14	38	16	46	45	22	21
	Moyenne sous-réseau C : 19				Moyenne sous-réseau Si : 38			
	Principaux défauts créés : $CC_{\langle 100 \rangle}$, $CSi_{\langle 100 \rangle}$, Si_{TC}							
Ce travail	21	18	31	16	35	37	29	34
	Moyenne sous-réseau C : 20				Moyenne sous-réseau Si : 33			
	Principaux défauts créés : $CC_{\langle 100 \rangle}$, $CSi_{\langle 100 \rangle}$, $SiSi_{\langle 100 \rangle}$, $SiC_{\langle 100 \rangle}$							

TAB. 4.11 – *Energies seuil de déplacement (en eV) du 3C-SiC avec le potentiel EDIP. Les résultats sont comparés avec des calculs théoriques réalisés au chapitre précédent en DFT-LDA.*

de 20 eV qui se compare extrêmement bien avec la valeur DFT de 19 eV. La direction possédant l'énergie seuil de déplacement la plus élevée est, comme dans le cas des calculs DFT, la direction $\langle 111 \rangle$ pour laquelle le PKA est lié avec son premier voisin de silicium. Les principaux défauts créés sur ce sous-réseau sont les *dumbbells* interstitiels $CC_{\langle 100 \rangle}$ et $CSi_{\langle 100 \rangle}$. Les séparations lacune-interstitiel peuvent être très courtes : jusqu'à $0.25a_0$ dans le cas de l'interstitiel $CSi_{\langle 100 \rangle}$. D'un point de vue global, le potentiel EDIP est en très bon accord avec les calculs effectués en DFT pour les PKA de carbone.

Sur le sous-réseau de silicium, les valeurs obtenues en fonction de la direction cristallographique sont moins dispersées que celles présentées en DFT, de 24 à 37 eV contre 21 à 46 eV respectivement. La valeur moyenne de 33 eV reste cependant en bon accord avec la valeur admise expérimentalement de 35 eV et la valeur DFT. Les séparations lacune-interstitiels sont plus grandes que dans le cas du sous-réseau de carbone, avec des distances comprises entre 0.5 et $0.85a_0$. Le plus grand défaut du potentiel pour le calcul des énergies seuil de déplacement provient de l'abondance des interstitiels $SiSi_{\langle 100 \rangle}$ et $SiC_{\langle 100 \rangle}$ à la défaveur de l'interstitiel tétraédrique Si_{TC} . Ce résultat était prévisible compte tenu des énergies de formation respectives de ces différents défauts calculées avec le potentiel EDIP.

Le potentiel EDIP semble apte à prédire correctement les énergies seuils de déplacement. Les valeurs moyennes sont 20 eV pour le sous-réseau de carbone, et 33 eV pour le sous-réseau de silicium. Par rapport aux résultats DFT du chapitre 2, l'anisotropie des valeurs d'énergie seuil de déplacement est plus faible. Il prédit également la formation des interstitiels de carbone $CC_{\langle 100 \rangle}$ et $CSi_{\langle 100 \rangle}$, en accord avec les prédictions théoriques sur la stabilité relative des défauts ponctuels dans le carbure de silicium. Cependant pour le sous-réseau de silicium, le potentiel est incapable comme la plupart des autres potentiels à produire les interstitiels de silicium corrects, c'est-à-dire l'interstitiel tétraédrique Si_{TC} . Dans l'ensemble, ce potentiel donne de meilleurs résultats sur la détermination des énergies seuil de déplacement que tous les autres potentiels présentés au chapitre 2.

4.7 Conclusion

A partir de la fonctionnelle EDIP, initialement développée pour le silicium, il a été possible de généraliser le potentiel au carbure de silicium, en utilisant un système de paramètres croisés dépendant de la nature des atomes de l'interaction considérée, tout en conservant les paramètres originaux du potentiel EDIP pour le silicium. Les nouveaux paramètres ont été déterminés par un algorithme de recuit simulé.

Malgré un nombre relativement réduit de paramètres (26 en tout), le potentiel ainsi obtenu décrit de manière satisfaisante la plupart des propriétés testées pour le carbone et le carbure de silicium. Seul le potentiel de Erhart et Albe paraît parfois plus performant, mais ce dernier nécessite un total de 33 paramètres. Malheureusement aucune application

utilisant ce potentiel n'a encore à ce jour été publiée. Il serait intéressant de pouvoir le comparer au potentiel développé dans le cadre de cette thèse, en particulier dans le domaine de l'irradiation. Par rapport à l'objectif fixé, notre potentiel se comporte assez bien pour décrire les défauts ponctuels dans le SiC, malgré une énergie de formation trop basse pour la lacune de carbone et l'instabilité de l'interstitiel tétraédrique Si_{TC} . De même il semble relativement adapté pour décrire les défauts étendus comme les dislocations. La structure de l'amorphe de SiC semble réaliste au regard des résultats théoriques et expérimentaux, avec la formation de nombreuses liaisons homonucléaires. Du point de vue de la détermination des énergies seuils de déplacement dans le SiC, le potentiel EDIP apporte des améliorations par rapport au potentiel de Tersoff. Notamment, les valeurs moyennes d'énergie seuil de déplacement sont en relativement bon accord avec les calculs DFT, ainsi qu'avec les préconisations expérimentales avec 20 et 33 eV respectivement pour le sous-réseau de carbone et celui de silicium. Les *dumbbells* CC et CSi sont également les défauts les plus abondants. En revanche, l'interstitiel Si_{TC} n'est évidemment pas rencontré.

A la vue des calculs réalisés dans le SiC, le potentiel EDIP semble une bonne alternative pour décrire les défauts ponctuels et étendus. Il devrait permettre d'étudier des processus d'irradiation, comme des cascades de collisions, ou bien encore l'amorphisation du SiC sous irradiation.

Le potentiel EDIP généralisé pourrait être sensiblement amélioré en générant un nouveau jeu de paramètres pour le silicium, avec en particulier des valeurs pour les paramètres de cutoff légèrement plus basses ($a \sim 2.8 \text{ \AA}$ par exemple). Il serait ainsi possible de s'affranchir de la fonction Δ qui a été introduite. Une autre possibilité serait d'offrir plus liberté pour l'ajustement des paramètres en augmentant leur nombre, c'est-à-dire en ajustant également les paramètres croisés plutôt qu'en les obtenant grâce à des moyennes.

Conclusion générale

Le comportement du carbure de silicium cubique sous irradiation a été étudié par modélisation classique et *ab initio*, en se concentrant sur les processus élémentaires intervenant à l'échelle nanométrique. Le carbure de silicium possède des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications, en particulier en microélectronique et dans le domaine nucléaire, pour lesquelles le matériau doit être soumis à des irradiations. La maîtrise et le contrôle des effets d'irradiation sur ce matériau est donc une étape essentielle pour la mise en œuvre de technologie à base de SiC, et plus précisément d'un point de vue fondamental, la connaissance de la formation, de la migration, et de l'annihilation des défauts induits par irradiation. Dans le cadre de cette thèse, des méthodes *ab initio* basées sur la DFT et des potentiels empiriques ont été utilisées pour étudier la création de paires de Frenkel générées par irradiation et leur recombinaison.

L'étude de la création de paires de Frenkel avait pour but principal de déterminer les énergies seuils de déplacement dans le carbure de silicium. Il a été tout d'abord montré que l'utilisation de potentiels empiriques rapportée dans la littérature pour cette détermination aboutissait à des résultats très disparates d'une étude à une autre, à cause essentiellement de la nature du potentiel utilisé. En utilisant des simulations en dynamique moléculaire *ab initio* de type Car-Parrinello, nous avons réussi à calculer ces énergies avec une précision de l'ordre de 1 eV, sans introduire de paramètres empiriques. Nos calculs confirment que l'énergie seuil de déplacement est une grandeur très anisotrope dans SiC. Nos valeurs moyennes calculées sont 19 eV pour le sous-réseau de carbone, et 38 eV pour le sous-réseau de silicium, en très bon accord avec les valeurs empiriques utilisées expérimentalement. Les défauts créés se comparent très bien avec les études théoriques précédentes sur la stabilité relative des défauts ponctuels dans le SiC. Un tel accord n'avait jamais été obtenu auparavant avec les potentiels empiriques ou des méthodes de type liaisons fortes. Cette étude suggère également qu'une détermination *ab initio* pourrait être effectuée pour d'autres matériaux pour lesquels la distance lacune-interstitiel dans une paire de Frenkel est faible (covalents, céramiques, oxydes,...). Cette étude nous a aussi permis de déterminer les paires de Frenkel à faible distance de séparation qui sont susceptibles de se former lors des processus d'irradiation à basse énergie : les paires impliquant les *dumbbells* interstitiels $CC_{(100)}$ et $CSi_{(100)}$ et l'interstitiel tétraédrique Si_{TC} sont particulièrement favorisées.

La stabilité et les mécanismes de recombinaison de ces paires de Frenkel ainsi générées

ont ensuite été étudiés. Dans un premier temps, les énergies de formation des défauts ponctuels ont été calculés en DFT-GGA, à la différence des études précédentes en DFT-LDA. Les résultats obtenus sont toutefois conformes. D'un point de vue thermodynamique, il apparaît que les paires de Frenkel sont toujours plus stables que les défauts isolés correspondants, soulignant ainsi la nature attractive de l'interaction entre la lacune et l'interstitiel. Ensuite, l'aspect dynamique des recombinaisons des paires de Frenkel a été examiné en utilisant la méthode de recherche d'état de transition NEB. Ces calculs ont permis d'établir des chemins possibles de recombinaison pour les paires de Frenkel considérées, ainsi que les énergies d'activations associées. Ces dernières s'échelonnent entre 0.65 et 1.84 eV ce qui est en accord avec les observations expérimentales, comprises entre 0.3 et 2.2 eV. En analysant nos résultats, il apparaît qu'il est plus facile de recombinaison un interstitiel de carbone avec sa lacune qu'un interstitiel de silicium du fait de la plus grande mobilité des atomes de carbone. D'une manière générale, le processus limitant la recombinaison des paires de Frenkel est l'étape de migration de l'interstitiel vers la lacune.

Les travaux présentés dans cette thèse ont été essentiellement réalisés à l'aide de méthodes *ab initio*. Ces dernières sont limitées à des systèmes relativement petits, ce qui empêche leur utilisation pour la modélisation de l'irradiation à plus grande échelle, comme la simulation de cascades par exemple. En ce sens, les potentiels empiriques restent un outil indispensable. Etant donné le nombre assez faible de potentiels disponibles pour le SiC, et les résultats somme toute médiocres obtenus avec ces derniers pour la détermination des énergies seuils, nous avons entrepris de développer un nouveau potentiel. Nous nous sommes basés sur le potentiel EDIP, initialement développé pour l'étude des défauts dans le silicium, que nous avons généralisé au SiC, tout en conservant les paramètres originaux de EDIP pour la partie silicium. Le test du potentiel montre qu'il reproduit très bien les propriétés incluses dans la base de données d'ajustement, mais également de façon très satisfaisante des propriétés sur lesquelles il n'a pas été ajusté. Le potentiel a alors été utilisé pour le calcul des énergies de formation de défauts ponctuels, des cœurs de dislocations, du SiC amorphe et des énergies seuils de déplacement. L'ensemble des résultats obtenus semble encourageant pour employer ce potentiel dans des études concernant les défauts ponctuels et étendus dans le SiC.

Plusieurs perspectives à ce travail de thèse peuvent être données. Tout d'abord concernant le potentiel EDIP développé pour SiC, il sera très intéressant de l'utiliser dans un cadre élargi par rapport à cette étude. Ceci concerne en priorité l'étude des effets d'irradiation à plus grande échelle, comme par exemple l'accumulation des dommages d'irradiation et l'amorphisation du SiC par la simulation de cascades de collisions, le gonflement et les mécanismes de recristallisation, ou encore la formation de défauts étendus sous irradiation. Un autre domaine intéressant est l'étude de systèmes comprenant SiC et Si, étant donné que le potentiel développé décrit aussi bien le silicium que le SiC. L'étude des interfaces Si/SiC, d'intérêt technologique en électronique, en est un exemple.

Ensuite, cette thèse a permis d'obtenir de nombreuses informations utiles pour comprendre la formation et la recombinaison de paires de Frenkel dans le SiC (énergies seuils, énergies de formation, mécanismes de recombinaison des paires de Frenkel et barrières

d'activation associées,...). Néanmoins, pour appréhender de manière plus complète les mécanismes d'endommagement du SiC sous irradiation, il est nécessaire de collecter plus d'informations. Il faudrait donc prendre en compte plus de configurations de paires de Frenkel différentes, des chemins de recombinaison plus longs, la migration des défauts ponctuels, l'agrégation d'interstitiels, etc. Ce travail, bien que conséquent, serait très profitable, car il permettrait de constituer une véritable base de données décrivant les mécanismes élémentaires. Une telle base de données pourrait ensuite servir de socle pour un modèle de Monte Carlo cinétique. Le comportement sous irradiation du SiC, en température, sur de grandes échelles spatiales et temporelles, pourrait être étudié à partir de ce modèle.

Annexe A

Théorie de la fonctionnelle de la densité

Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [137] sont aujourd'hui les méthodes *ab initio* les plus répandues en science des matériaux et en physique de l'état solide. En DFT, la densité électronique $\rho(r)$, considérée par les autres méthodes *ab initio* comme une observable parmi d'autres, acquiert le status de variable clé, sur laquelle le calcul des autres observables peut être basé. Ceci permet d'obtenir une très bonne précision pour un coût calculatoire moindre (par rapport aux autres méthodes *ab initio*). L'importance de la DFT a été mise en évidence quand W. Kohn [138], le principal artisan de la DFT, reçut le prix Nobel de chimie en 1998.

A.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [44]. Ils ont en effet prouvé que connaissant la densité électronique $\rho_0(r)$ de l'état fondamental, il est, en principe, possible de calculer la fonction d'onde de l'état fondamental $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. Autrement dit, Ψ_0 est une fonctionnelle¹ unique de la densité ρ_0 ,

$$\Psi_0 = \Psi_0[\rho_0]. \quad (\text{A.1})$$

Par conséquent, toutes les observables O_0 de l'état fondamental sont également des fonctionnelles de ρ_0 :

$$O_0 = O[\rho_0] = \langle \Psi_0[\rho_0] | \hat{O} | \Psi_0[\rho_0] \rangle. \quad (\text{A.2})$$

¹Une fonctionnelle est une fonction qui est définie elle-même par une fonction, en d'autres mots, une application qui associe un nombre à une fonction.

En particulier, l'observable la plus importante est sans doute l'énergie de l'état fondamentale :

$$E_0 = E[\rho_0] = T[\rho_0] + U[\rho_0] + V[\rho_0], \quad (\text{A.3})$$

où $T[\rho]$ et $U[\rho]$ représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons et la répulsion électronique. Ces fonctionnelles sont dites universelles car elles sont les mêmes pour n'importe quel système. Par contre le potentiel extérieur $V[\rho]$ est non-universel car dépendant du système étudié. Une fois le système spécifié, $V[\rho]$ est connue explicitement. L'énergie possède une propriété variationnelle très utile :

$$E[\rho_0] \leq [\rho'], \quad (\text{A.4})$$

où ρ_0 est la densité de l'état fondamental et ρ' une densité quelconque [44]. Cette propriété est très similaire au principe variationnel pour les fonctions d'ondes. Si $E[\rho]$ est évaluée pour une densité qui n'est pas celle de l'état fondamental, cette énergie ne sera jamais en-dessous de l'énergie de l'état fondamental.

A.2 Les équations de Kohn et Sham

Le problème variationnel de minimiser $E[\rho]$ peut être résolu en utilisant les équations introduites par Kohn et Sham [45]. La fonctionnelle $E[\rho]$ peut être réexprimée comme une fonctionnelle de la densité d'un système fictif non-interagissant :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_s[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + V[\rho] + \underbrace{(T[\rho] - T_s[\rho] + U[\rho] - U_H[\rho])}_{E_{xc}[\rho]}, \quad (\text{A.5})$$

où T_s représente l'énergie cinétique du système non-interagissant, et U_H le potentiel de Hartree décrivant les interactions coulombiennes électron-électron répulsives. Cette équation est formellement exacte, mais bien sûr le terme d'énergie d'échange-corrélation E_{xc} contenant tous les effets multiélectroniques est inconnu. L'énergie d'échange-corrélation est souvent décomposée comme $E_{xc} = E_x + E_c$, où E_x est l'énergie d'échange (trou de Fermi), et E_c est l'énergie de corrélation (trou de Coulomb). Le problème insoluble à N -corps d'électrons interagissant dans un potentiel extérieur est réduit à un problème d'électrons non-interagissant bougeant dans un potentiel effectif v_s . Evidemment, $\rho_s(r) \equiv \rho(r)$ si v_s est choisi comme étant

$$v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.6})$$

Ainsi, il est possible de résoudre les équations dites de Kohn et Sham du système auxiliaire non-interagissant :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{A.7})$$

qui aboutissent aux orbitales qui reproduisent la densité $\rho(\mathbf{r})$ du système original,

$$\rho(\mathbf{r}) \equiv \rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (\text{A.8})$$

Les ϵ_i ont été introduites de façon artificielle : ce sont les valeurs propres d'une équation de Schrödinger auxiliaire dont les fonctions propres (les orbitales) donnent la bonne densité électronique. Seule la densité a donc une signification physique dans les équations de Kohn et Sham. Les orbitales de Kohn et Sham ϕ_i ont seulement une ressemblance qualitative avec les orbitales vraies du système. Cependant, malgré la nature auxiliaire des valeurs propres de Kohn et Sham ϵ_i , ces dernières donnent souvent une bonne approximation des niveaux énergétiques ou de la structure de bande d'un système.

Comme le potentiel de Hartree v_H et le potentiel d'échange-corrélation v_{xc} dépendent de $\rho(\mathbf{r})$, qui en retour dépend de v_s , la résolution de ces équations se fait de façon auto-cohérente. A partir d'une densité initiale ρ , le potentiel correspondant v_s est alors calculé, et les équations de Kohn et Sham sont résolues pour les orbitales ϕ_i . A partir de ces orbitales, une nouvelle densité est calculée, et la procédure est répétée à nouveau jusqu'à la convergence désirée.

La DFT est une théorie de l'état fondamental. Par conséquent, un des problèmes majeurs de la DFT est la sous-estimation de l'écart énergétique entre l'état occupé le plus haut en énergie et l'état inoccupé le plus bas en énergie, appelé communément *band-gap problem*. Comme beaucoup de propriétés demandent de prendre en compte des excitations électroniques, ces dernières ne peuvent donc pas être traitées correctement par la DFT.

A.3 Approximations de l'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$

En principe la DFT est une théorie exacte, mais en pratique les fonctionnelles exactes pour l'échange et la corrélation, qui contiennent tous les aspects multi-électroniques, ne sont pas connues (sauf en ce qui concerne la fonctionnelle d'échange d'un gaz uniforme d'électrons [139, 140]). Cependant, il existe des approximations qui permettent le calcul de nombreuses quantités avec une bonne précision.

En physique, l'approximation la plus largement utilisée est l'approximation locale de la densité (LDA), où la fonctionnelle dépend uniquement de la densité à la coordonnée où la fonctionnelle est évaluée. Par conséquent, toute inhomogénéité de la densité est négligée :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int dr \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}). \quad (\text{A.9})$$

, L'approximation locale de la densité de spin (LSDA) est une généralisation directe de la LDA pour inclure le spin électronique :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho] = \int dr \epsilon_{xc}[\rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \rho_{\uparrow}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}), \quad (\text{A.10})$$

Des expressions très précises pour l'énergie d'échange-corrélation ϵ_{xc} ont été construites à partir de simulations en Monte-Carlo quantique du gaz uniforme d'électrons [141]. Plusieurs paramétrisations de ces données existent, comme celles proposées par Perdew et

Zunger en 1981 [92], ou Perdew et Wang en 1992 [142]. Cette approximation a eu beaucoup de succès, même pour des systèmes qui sont très différents du gaz uniforme d'électrons. Elle a cependant tendance, entre autres, à surestimer les énergies de liaisons, et donc à sous-estimer les longueurs de liaisons.

Une façon d'aller au-delà de l'approximation LDA est de considérer l'échange et la corrélation comme dépendant également du gradient de la densité $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Ces fonctionnelles sont connues sous le nom de l'approximation du gradient généralisé (GGA) :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int dr f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r}). \quad (\text{A.11})$$

Les fonctionnelles GGA diffèrent dans le choix de la fonction $f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$. D'une manière générale, elles donnent des résultats meilleurs que la LDA. Par contre, elles sous-estiment les énergies de liaisons, et surestiment les longueurs de liaisons. Une des fonctionnelles GGA les plus utilisées en physique du solide actuellement est probablement la fonctionnelle PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof [100].

Beaucoup de développements sont encore aujourd'hui apportés à la DFT, en particulier pour améliorer la représentation des fonctionnelles d'échange-corrélation (hybrides, méta-GGA, EXX,...) [143].

A.4 Base de fonctions et pseudopotentiels

En pratique, la résolution numérique s'effectue en développant les orbitales de Kohn et Sham sur une base de fonctions appropriées et en résolvant l'équation séculaire résultante. En physique de l'état solide, les bases d'ondes planes (PW) sont très utiles pour décrire les systèmes périodiques, même s'il est nécessaire d'en employer un très grand nombre.

Une approche très populaire pour les systèmes de taille importante, est basée sur le concept des pseudopotentiels. L'idée des pseudopotentiels est que la liaison chimique dans les molécules et les solides est dominée par les électrons de valence de chacun des atomes. Les électrons de cœur restent, quant à eux, dans une configuration proche de celle de l'atome isolé. Ainsi dans l'approche des pseudopotentiels les termes de Hartree et v_{xc} dans $v_s[\rho]$ sont évalués seulement avec la densité de valence ρ_v , et les électrons de cœur sont pris en compte en remplaçant le potentiel externe v par un pseudopotentiel v^{PP} :

$$v_s^{PP}[\rho_v] = v^{PP} + v_H[\rho_v] + v_{xc}[\rho_v] \quad (\text{A.12})$$

La manière dont est généré v_s^{PP} n'est pas unique. Couramment, ils sont obtenus en suivant les prescriptions de Bachelet et Schlüter [144], Vanderbilt [101], ou encore Troullier et Martins [145].

Annexe B

La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire [146, 147] est une technique permettant de reproduire la dynamique d'un système de particules en calculant leur évolution au cours du temps. Cette méthode offre le moyen de calculer les propriétés dynamiques (corrélations temporelles) d'un système à l'équilibre, mais aussi les grandeurs statiques d'équilibre (corrélations spatiales). Ces simulations servent de modèles structuraux et dynamiques pour la compréhension de résultats expérimentaux. Son domaine d'application est très large, et s'étend du calcul de propriétés thermodynamiques et de transport, en passant par l'évolution temporelle de réactions chimiques ou de transitions de phase. Il est intéressant de signaler qu'une des toutes premières simulation en dynamique moléculaire a été réalisée en 1960 pour étudier l'irradiation du cuivre [148].

Le calcul des forces d'interaction entre les particules permet de déterminer l'évolution des vitesses, et donc des positions, en utilisant les lois discrétisées de la dynamique classique de Newton. Pour un système de N particules de positions \mathbf{R} , subissant un potentiel $U(\mathbf{R}^N)$, les équations du mouvement peuvent s'écrire :

$$M_i \ddot{\mathbf{R}}_i = F_i(\mathbf{R}^N) = -\frac{\partial U(\mathbf{R}^N)}{\partial \mathbf{R}_i}. \quad (\text{B.1})$$

La méthode utilisée pour calculer les forces d'interaction (ou le potentiel U dont elles dérivent) caractérise une simulation :

- **Potentiels empiriques ou semi-empiriques.** On parle également de dynamique moléculaire classique. Les potentiels empiriques ignorent les effets de mécanique quantique, ou du moins tente de capturer ces effets d'une façon limitée à travers des fonctions analytiques ou numériques. Les paramètres du potentiel sont ajustés sur des propriétés physiques connus du matériau qui va être simulé, comme par exemple les constantes élastiques et le paramètre de maille. L'énergie potentielle à deux (paires) ou à plusieurs corps,

$$U = \sum_{i,j} u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i,j,k} u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (\text{B.2})$$

- **Liaisons fortes.** Les liaisons fortes utilisent la représentation matricielle de la mécanique quantique. Cependant, les éléments matriciels sont déterminés à travers des formules empiriques ajustées expérimentalement qui estiment le degré de recouvrement des orbitales des atomes. La matrice est ensuite diagonalisée pour déterminer les occupations des différentes orbitales atomiques, et leur contribution à l'énergie potentielle.
- **Méthodes *ab initio*** (ou aux premiers principes). Ces méthodes utilisent la mécanique quantique pour calculer l'énergie potentielle du système. Bien que diverses approximations puissent être utilisés, elles sont basées sur des considérations théoriques et non sur un ajustement empirique. La DFT est très couramment employée pour déterminer la structure électronique. Parmi les dynamiques moléculaires *ab initio*, il faut distinguer la dynamique Born-Oppenheimer dans laquelle la structure électronique est résolue à chaque pas de temps, et la dynamique Car-Parinello qui traite simultanément la structure électronique et la dynamique des ions.

B.1 Propagation des équations du mouvement

Quelle que soit la dynamique moléculaire considérée, un algorithme est nécessaire pour propager les équations du mouvement dans le temps. Il sert à intégrer les équations du mouvement des particules, et donc à en déduire les trajectoires. Cet algorithme est basé sur les méthodes de différences finies, où le temps est discrétisé sur une échelle finie, le pas de temps δt étant le temps minimal entre deux états. Connaissant les positions des particules et quelques unes de leurs dérivées à un temps δt , le schéma d'intégration aboutit aux mêmes quantités au temps $t + \delta t$. En itérant le procédé, l'évolution du système peut être suivie. Comme tout algorithme basé sur des différences finies, celui-ci est une approximation pour un système évoluant de façon continu dans le temps. Par conséquent, l'algorithme de propagation doit être précis, stable et robuste.

Deux méthodes d'intégration populaires pour la dynamique moléculaire sont les algorithmes de Verlet [149, 150] et les algorithmes de type prédicteur-correcteur [151]. Ce sont ces derniers qui ont été utilisés pour les simulations de dynamique moléculaire classique dans cette thèse.

B.2 Ensemble statistique

Un ensemble statistique doit être choisi, où les quantités thermodynamiques, comme la pression, la température, ou le nombre de particules, sont contrôlés.

L'ensemble le plus pratique pour les simulations de dynamique moléculaire est l'ensemble microcanonique (NVE) pour lequel le nombre de particules, le volume et l'énergie

sont des quantités constantes. Si aucune force extérieure n'est appliquée, l'énergie totale du système demeure constante. Néanmoins, il existe des extensions aux équations du mouvement (thermostats, barostats,...) qui autorisent de réaliser des simulations dans d'autres ensembles statistiques.

Un autre ensemble très couramment utilisé est l'ensemble canonique (NVT), pour lequel le nombre de particules, le volume, et la température sont fixés à des valeurs prescrites. La température du système est alors liée aux vitesses des particules par la relation

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2. \quad (\text{B.3})$$

Les thermostats de Berendsen *et al.* [152], et de Nosé-Hoover [153, 154] figurent parmi les plus couramment utilisés. Le thermostat implémenté dans *XMD* [81] est un thermostat de type *velocity rescaling*. Il corrige les déviations de la température instantanée T par rapport à la valeur prescrite T_0 , en multipliant les vitesses par le facteur de correction

$$\lambda = \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{2n}}, \quad (\text{B.4})$$

ce qui a pour effet d'atteindre approximativement la température désirée T_0 après n pas d'intégration.

B.3 Dynamique moléculaire Car-Parrinello

Dans la dynamique moléculaire Car-Parrinello, l'énergie totale du système est une fonction à la fois des variables classiques \mathbf{R}_I des ions et des variables quantiques ψ_i . Au lieu de considérer les deux jeux de variables comme des problèmes séparés, Car et Parrinello ont proposé de trouver la solution à un seul problème : minimiser l'énergie des électrons et résoudre le mouvement des ions simultanément, dans le cadre de l'approximation (adiabatique) de Born-Oppenheimer. La particularité de la méthode de Car-Parrinello est qu'elle résout le problème électronique quantique en utilisant un algorithme de dynamique moléculaire classique. Pour cela, on introduit une dynamique fictive pour les orbitales de Kohn et Sham, en utilisant un lagrangien étendu.

$$\mathcal{L} = \underbrace{\sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}^2}_{\text{énergie cinétique}} + \underbrace{\sum_i \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_j \rangle - E_{KS}(\{\psi_i\}, \mathbf{R}^N)}_{\text{énergie potentielle}} + \underbrace{\sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})}_{\text{orthonormalité}} \quad (\text{B.5})$$

qui comporte un terme d'énergie cinétique pour les atomes et un autre pour celle fictive des orbitales électroniques, un terme d'énergie potentielle des atomes et des électrons, et un terme servant à assurer l'orthonormalité des fonctions d'onde électroniques. Les équations du mouvement correspondantes sont obtenues à partir des équations d'Euler-Lagrange associées,

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}} \quad (\text{B.6})$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\delta \langle \dot{\psi}_i |} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\delta \langle \psi_i |} \quad (\text{B.7})$$

et les équations du mouvement de Car-Parrinello ont la forme suivante :

$$M_I \ddot{\mathbf{R}} = -\frac{\partial E_{KS}}{\partial \mathbf{R}_I} + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \langle \psi_i | \psi_j \rangle \quad (\text{B.8})$$

$$\mu \ddot{\psi}_i = -\frac{\delta E_{KS}}{\delta \langle \psi_i |} + \sum_j \Lambda_{ij} | \psi_j \rangle. \quad (\text{B.9})$$

Ces équations du mouvement ressemblent à celle de la mécanique classique, avec un terme additionnel qui contraint l'orthonormalité des fonctions d'onde électroniques. Les masses des ions sont des masses réelles, alors que la masse des électrons μ , est une masse fictive qui doit être choisie de telle sorte que le système reste proche de la surface de Born-Oppenheimer, le but étant d'éviter le transfert entre les degrés de liberté ioniques et électroniques. Les équations du mouvement sont intégrées en utilisant un algorithme de Verlet. Selon ces équations, les atomes évoluent dans le temps à une certaine température physique (instantanée) $\propto \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}^2$, tandis qu'une *température fictive* $\propto \sum_i \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle$ est associée aux degrés de liberté électroniques. Dans cette terminologie, une température électronique basse signifie que le sous-système électronique est proche de la surface de Born-Oppenheimer. De fait, la structure électronique obtenue pour la configuration initiale des atomes, restera proche de son état fondamental pendant la dynamique si elle est maintenue à une température électronique suffisamment basse.

Bien que les atomes et les électrons soient traités dans une approche unifiée, seule la dynamique des ions a un réel sens physique. La dynamique des électrons est fictive. Le mouvement des électrons n'a donc rien à voir avec la vraie excitation des électrons du système. La méthode de Car-Parrinello permet d'aboutir à des trajectoires dynamiques très stables, pour un coût calculatoire généralement inférieur à la dynamique moléculaire *ab initio* Born-Oppenheimer.

Annexe C

Energie de formation des défauts ponctuels

L'énergie requise pour former un défaut dans un cristal parfait est l'énergie libre de formation F_f , spécifiée par l'énergie de formation E_f et l'entropie de formation S_f du défaut :

$$F_f = E_f - TS_f \quad (\text{C.1})$$

La dépendance en température de F_f décrit essentiellement les effets entropiques des vibrations atomiques. Ces effets ne sont perceptibles qu'à haute température ou pour des défauts ayant des énergies de formation comparables. A basse température, la contribution entropique est généralement considérée comme négligeable. Les énergies de formation peuvent ainsi être calculées en utilisant le formalisme standard de Zhang et Northrup [104], où E_f pour un défaut X dans un état de charge q est donnée par l'expression suivante :

$$E_f = E_X(q) + q(E_V + \mu_F) - \sum_S n_S \mu_S \quad (\text{C.2})$$

Ici, les μ_S sont les potentiels chimiques des différents constituants présents (μ_C et μ_{Si} dans le cas du SiC), et μ_F est le potentiel chimique électronique. $E_X(q)$ est l'énergie totale calculée de la supercellule avec le défaut X , contenant n_C atomes de carbone et n_{Si} atomes de silicium. Il peut éventuellement y avoir un excès de charge q . Si le défaut récupère un supplément de charge, celle-ci doit être transférée d'un réservoir vers le niveau du potentiel chimique électronique μ_F , mesuré relativement au haut de la bande de valence E_V . La somme concerne toute les espèces atomiques et décrit l'énergie qu'auraient n_C atomes de carbone et n_{Si} atomes de silicium dans un massif de SiC. Malheureusement, les valeurs exactes des potentiels chimiques des constituants du cristal (μ_C et μ_{Si}) ne peuvent pas être déterminés de façon unique. Il est seulement possible de dire

$$\mu_{SiC} = \mu_{Si} + \mu_C \quad (\text{C.3})$$

où μ_{SiC} est l'énergie par paire $Si - C$ dans le cristal de SiC. De plus, les potentiels chimiques des constituants de SiC ne peuvent excéder les valeurs des éléments massifs

($\mu_{Si} \leq \mu_{Si}^{bulk}$, $\mu_C \leq \mu_C^{bulk}$), sinon il y aurait ségrégation entre le carbone et le silicium dans le SiC. Il est possible de remarquer que μ_{SiC} est limitée par l'enthalpie de formation ΔH du cristal SiC :

$$\mu_{SiC}^{bulk} = \mu_{Si}^{bulk} + \mu_C^{bulk} - \Delta H \quad (\text{C.4})$$

On définit la différence de potentiel chimique

$$\Delta\mu = (\mu_{Si} - \mu_C) - (\mu_{Si}^{bulk} + \mu_C^{bulk}) \quad (\text{C.5})$$

et on note que pour les conditions limites *Si-rich* et *C-rich* les potentiels chimiques des constituants approchent les valeurs des massifs. En fait $\Delta\mu$, peut être relié à la déviation par rapport à la stœchiométrie idéale, en variant de $-\Delta H$ (*C-rich*) à ΔH (*Si-rich*). Maintenant l'équation C.2 peut être réécrite en utilisant $\Delta\mu$, sous la forme

$$E_f = E_X(q) - \frac{1}{2}(n_{Si} + n_C)\mu_{SiC}^{bulk} - \frac{1}{2}(n_{Si} - n_C)(\mu_{Si}^{bulk} - \mu_C^{bulk}) + qE_V + q\mu_F - \frac{1}{2}\Delta\mu. \quad (\text{C.6})$$

Les potentiels chimiques du carbone et du silicium sont généralement déterminés pour la structure diamant à leur paramètre de maille à l'équilibre.

Si on s'intéresse à des défauts non chargés à la stœchiométrie idéale, l'équation C.6 se simplifie, et s'écrit simplement :

$$E_f = E_X(0) - \frac{1}{2}(n_{Si} + n_C)\mu_{SiC}^{bulk} - \frac{1}{2}(n_{Si} - n_C)(\mu_{Si}^{bulk} - \mu_C^{bulk}). \quad (\text{C.7})$$

L'existence d'un état de charge spécifique d'un défaut ponctuel pour un niveau de Fermi μ_F donné requiert que l'énergie de formation du défaut à cet état de charge soit plus basse que tous les autres états de charges possibles, et que tous les niveaux électroniques occupés se situe au dessous la bande de conduction. Même si en DFT, les niveaux de Kohn et Sham n'ont pas de réel sens physique (seules la densité électronique et l'énergie totale sont des quantités bien définies), elles reproduisent assez bien la structure de bande expérimentale. Un problème subsiste cependant, le gap électronique étant généralement inférieur à la valeur expérimentale (pour le 3C-SiC, les calculs réalisés dans cette thèse en DFT-GGA donne 1.365 eV contre 2.39 eV expérimentalement). Une pratique courante [94] est d'utiliser la valeur de la largeur de la bande interdite expérimentale. Avec cette approche il est possible de déterminer les états de charges qui sont stables dans une région proche de la bande de conduction.

Une autre source possible d'erreurs pour les états chargés est liée au fait que la cellule soit chargée. Aussi grande soit elle, la distribution de charge localisée (avec le jellium compensant l'excès de charge) interagit avec les supercellules voisines du fait de la longue portée des interactions coulombiennes. Ces interactions électrostatiques conduisent à une erreur qui augmente comme le carré de la charge q^2 et qui diminue inversement comme la dimension de la supercellule L . L'erreur peut devenir considérable pour les états de charges élevés. Une manière de corriger cette erreur est d'utiliser la méthode décrite par

Makov et Payne [155]. En utilisant leur formalisme, l'énergie totale de la supercellule est corrigée en prenant en compte les interactions électrostatiques de la façon suivante :

$$E = E_0 + \frac{q^2\alpha}{2L\epsilon} + \frac{2\pi qQ}{3L^3} + \mathcal{O}(L^5), \quad (\text{C.8})$$

où E_0 est l'énergie totale obtenue par les calculs de structure électronique, q la charge de la supercellule, Q le moment quadropolaire, α la constante de Madelung, ϵ la constante diélectrique, et L la taille de la supercellule utilisée. Pour les calculs effectués dans le cadre de cette thèse, la constante de Madelung utilisée vaut 2.8373 (réseau cubique simple), et ϵ a été prise à sa valeur expérimentale, c'est-à-dire 9.72. Seul le premier terme a été utilisé en pratique (le second terme valant environ un tiers du premier terme de correction).

Annexe D

Vibrations de réseau et enthalpie libre de Gibbs

Pour le calcul des énergies de formation ou de barrières d'activation, les énergies de différentes structures doivent être comparées. Le plus souvent cela est fait en comparant simplement les énergies totales E_{tot} obtenues lors des calculs. D'un point de vue thermodynamique, il est plus approprié d'utiliser l'enthalpie libre de Gibbs :

$$G = U - TS + PV + \sum_i \mu_i N_i \quad (\text{D.1})$$

Le dernier terme prend en compte les écarts à la stœchiométrie au travers des potentiels chimiques μ_i . Comme les calculs sont fait ici à volume constant et avec de faibles pressions, le terme PV est donc négligeable. L'énergie interne du système peut se décomposer en deux parties :

$$U = E_{tot} + U_{vib} \quad (\text{D.2})$$

Le premier terme, statique, est l'énergie totale obtenue dans les calculs DFT. Les vibrations de réseau sont à l'origine du terme U_{vib} . Basée sur le modèle d'Einstein des oscillateurs harmoniques, ce terme s'écrit

$$U_{vib} = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\hbar\omega_i}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2}\hbar\omega_i \right], \quad (\text{D.3})$$

où les ω_i sont les fréquences propres de vibrations obtenues lors d'un calcul du spectre de phonons d'une configuration. Le terme d'entropie S de l'équation D.1 est habituellement négligé, du fait de la similarité des structures à comparer. Cependant dans le cas de réarrangements importants du réseau, le terme TS peut être considéré à haute température. Parmi les contributions entropiques, l'entropie de réseau S_{vib} est dominante et a une influence non négligeable sur l'énergie en fonction de la température. Son expression est obtenue à partir de U_{vib} , et

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}. \quad (\text{D.4})$$

L'entropie de vibration prend alors la forme

$$S_{vib} = k_B \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\hbar\omega_i}{k_B T} \left(e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1 \right)^{-1} - \ln \left(1 - e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} \right) \right]. \quad (\text{D.5})$$

Les fréquences de vibrations peuvent être calculées dans le cadre de l'approximation *frozen phonons* à partir de la matrice dynamique

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial^2 E}{\partial r_i \partial r_j} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial F_i}{\partial r_j}, \quad (\text{D.6})$$

définie à partir des dérivées secondes de l'énergie (ou des dérivées de la force), et ayant pour valeurs propres ω_i^2 . Le calcul des fréquences propres requiert une grande précision sur le calcul des forces. Pour exemple, la figure D.1 donne le spectre de vibrations obtenue pour le 3C-SiC massif avec une supercellule de 64 atomes, ainsi que l'entropie S_{vib} , et l'énergie interne de vibration U_{vib} correspondantes en fonction de la température. La capacité calorifique C_{vib} à volume constant peut également être calculée à partir de l'équation D.3, comme la dérivée de U_{vib} , par rapport à T :

$$C_v = \left(\frac{\partial U_{vib}}{\partial T} \right)_V = k_B \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\hbar\omega_i}{k_B T} \frac{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1 \right)^2} \right]. \quad (\text{D.7})$$

A 300 K, on obtient $C_V = 13.396 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, soit une chaleur spécifique calculée $c = 0.668 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ proche de la valeur expérimentale de $0.678 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

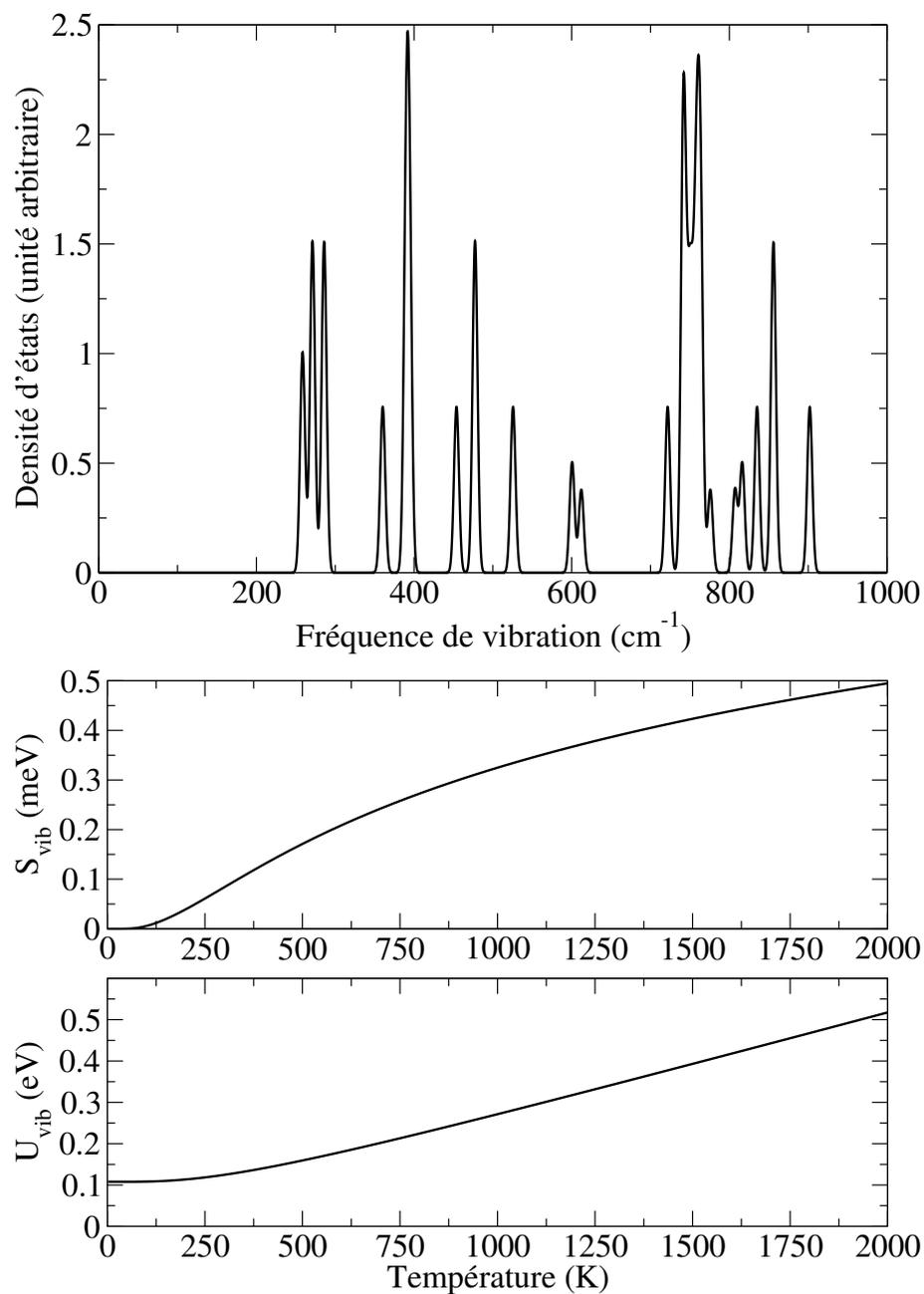


FIG. D.1 – En haut, le spectre de phonons du 3C-SiC calculé avec une cellule de 64 atomes. En bas, l'entropie S_{vib} et l'énergie interne de vibration U_{vib} associées en fonction de la température.

Annexe E

La méthode *Nudged Elastic Band* (NEB)

La méthode *Nudged Elastic Band* (NEB) [156, 157] est une méthode pour calculer les états de transition et les chemins d'énergie minimum entre un état initial (réactifs) et un état final (produits) donné. La méthode implique l'optimisation d'une chaîne d'images (bande) le long du chemin de réaction. Chaque image converge vers la configuration ayant l'énergie la plus basse possible, tout en maintenant une distance approximativement égale avec les images voisines. Cette optimisation sous contrainte est faite en ajoutant des forces de ressort entre les images de la bande, et en projetant la composante de la force due au potentiel perpendiculairement à la bande.

Une bande élastique avec $N + 1$ images peut être dénotée par $[\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N]$, où les images terminales \mathbf{R}_0 et \mathbf{R}_N sont fixées et données par les minima énergétiques correspondant à l'état initial et à l'état final. Dans la formulation originale de la méthode NEB, la tangente normalisée $\hat{\tau}_i$ à l'image \mathbf{R}_i est estimée à partir de ces deux images adjacentes \mathbf{R}_{i-1} et \mathbf{R}_{i+1} .

$$\tau_i = \frac{\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|} + \frac{\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i}{|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i|}, \quad \hat{\tau}_i = \frac{\tau_i}{|\tau_i|}. \quad (\text{E.1})$$

La force totale agissant sur une image est la somme de la force de ressort le long de la tangente et de la vraie force perpendiculairement à la tangente

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^S \parallel -\nabla V(\mathbf{R}_i) \perp, \quad (\text{E.2})$$

où la vraie force est donnée par

$$\nabla V(\mathbf{R}_i) \perp = \nabla V(\mathbf{R}_i) - \nabla V(\mathbf{R}_i) \cdot \hat{\tau}_i \hat{\tau}_i \quad (\text{E.3})$$

La force de ressort est calculée de la manière suivante

$$\mathbf{F}_i^S \parallel = k(|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|) \hat{\tau}_i, \quad (\text{E.4})$$

avec k la constante de ressort. Un algorithme d'optimisation permet alors de déplacer les images selon la force donnée par l'équation E.2. En principe, aucune des images n'est parfaitement au niveau de l'état de transition, et l'énergie de celui-ci doit être estimé par interpolation. Plusieurs modifications ont été apportées à cette méthode, afin d'en améliorer l'efficacité :

- *Improved tangent* NEB. La définition la plus évidente utilisée pour déterminer la tangente le long de la bande pose généralement des problèmes. En effet, cette définition donnée par l'équation E.1 en terme de différence centrale aboutit souvent à des aberrations le long de la bande. Une solution est d'utiliser une tangente qui n'est pas estimée à partir d'une différence centrale, mais par le vecteur définie par l'image et sa voisine de plus haute énergie. Ainsi, la bande se stabilise à partir de l'état de transition.
- *Climbing image* NEB. Il s'agit d'une modification qui conduit l'image de plus haute énergie vers l'état de transition. Cette image ne ressent pas l'effet des forces de ressort le long de la bande. A la place, la vraie force appliquée à cette image le long de la tangente est inversée. De cette façon, l'image essaie de maximiser son énergie le long de la bande, et de la minimiser dans toutes les autres directions. Quand l'image est convergée, elle se situe exactement à l'état de transition. Comme la plus haute image est déplacée vers l'état de transition et qu'elle ne ressent pas les forces de ressort, la distance avec les images de chaque côté de cette dernière sera différente. Il peut être important d'effectuer une minimisation préliminaire avec la méthode normale, afin d'avoir une bonne estimation du chemin d'énergie minimum autour de l'état de transition et l'image la plus haute proche de ce point.
- *Variable spring constant* NEB. L'idée est de modifier les constantes de ressort entre les images en fonction de l'énergie de ces dernières. Si la constante de ressort est augmentée pour les images de haute énergie, la résolution de la bande est améliorée autour de l'état de transition.

La figure E.1 illustre le concept, sur un exemple simple : le transfert linéaire d'un hydrogène vers une molécule de dihydrogène ($H + H_2 \rightarrow H_2 + H$). Elle montre la position de la bande initiale et de la bande après optimisation selon la méthode *variable spring constants* NEB avec la définition de tangente améliorée. La bande converge parfaitement vers le chemin d'énergie minimum.

Cette méthode a été appliquée avec succès sur un grand nombre de systèmes. Néanmoins, elle nécessite la connaissance de l'état initial et de l'état final pour pouvoir être appliquée, et de disposer d'un chemin à priori, en particulier dans les cas où celui-ci n'est pas direct. La méthode *dimer* est une autre technique de recherche d'états de transition [158] ne requérant pas la connaissance de l'état final. Son utilisation pour l'étude DFT de la recombinaison des paires de Frenkel est toutefois difficile car cette dernière est beaucoup plus coûteuse en terme de temps de calcul que la méthode NEB. De plus, dans notre cas les états initiaux et finaux sont déjà connus.

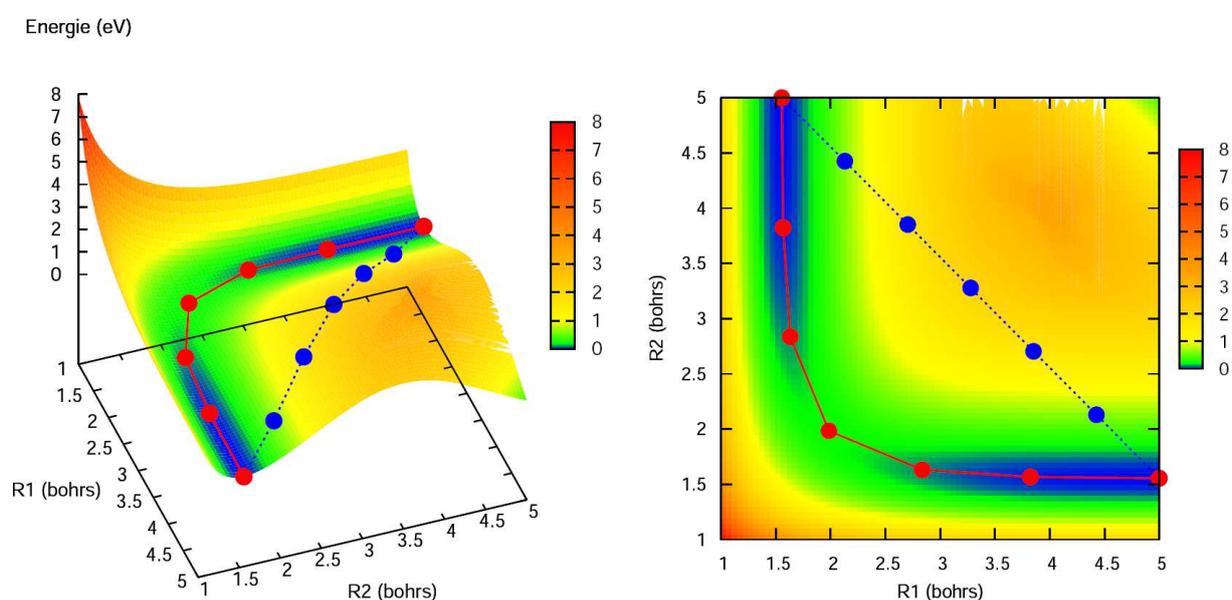


FIG. E.1 – Exemple de NEB pour la réaction modèle $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$. Les 7 images, de la bande initiale (en bleue), et de la bande convergée correspondant au chemin d'énergie minimum (en rouge), sont représentées sur la surface d'énergie potentielle (à gauche), et sur sa projection (à droite). Les distances R_1 et R_2 correspondent aux deux coordonnées impliquées dans cette réaction.

Annexe F

L'algorithme de recuit simulé

Le recuit simulé est une technique de convergence inspirée d'un processus utilisé en métallurgie [121, 122]. Ce dernier alterne des cycles de refroidissement lent et de réchauffage (recuit) qui tendent à minimiser l'énergie du matériau. Elle est aujourd'hui utilisée en optimisation pour trouver les extréma d'une fonction. Elle a été mise au point par trois chercheurs de la société IBM, S. Kirkpatrick, C.D. Gelatt et M.P. Vecchi en 1983 [159], et indépendamment par V. Cerny en 1985 [160].

Dans sa version stochastique, le recuit simulé s'appuie sur l'algorithme de Metropolis [161], qui permet de décrire l'évolution d'un système thermodynamique. Par analogie avec le processus physique, la fonction à minimiser deviendra l'énergie du système (également appelée fonction de coût Φ). On introduit également un paramètre fictif, la température T du système. Dans le cas de la recherche du meilleur jeu de paramètres $\{c_i\}$ pour le potentiel EDIP généralisé au carbure de silicium, la fonction de coût a été définie comme une somme de moindres carrés,

$$\Phi(\{c_i\}) = \sum_j \left(\frac{\tilde{P}_j(\{c_i\}) - P_j}{\sigma_j} \right)^2 + I(\{c_i\}), \quad (\text{F.1})$$

où \tilde{P}_j est la valeur prédite par le potentiel avec le jeu de paramètres $\{c_i\}$ de la propriété P_j , σ_j^{-1} sont les poids de l'ajustement (en principe forts pour les propriétés importantes, et plus faibles pour les propriétés de moindre intérêt), et $I(\{c_i\})$ est une fonction de pénalisation qui punit très fortement les propriétés inacceptables (comme par exemple des énergies de formation de défaut négatives) en leur attribuant une énergie supplémentaire importante.

Une solution est choisie initialement, par exemple aléatoirement, dans l'espace des solutions possibles. A cette solution correspond une énergie initiale (la valeur de la fonction de coût associée). Une température initiale élevée est également choisie. Ce choix est alors totalement arbitraire et dépend de la loi de décroissance utilisée (ici $T_{i+1} = T_i/\mu$ avec μ légèrement supérieure à 1).

Le principe de l'algorithme est présenté sur la figure F.1. A chaque itération de l'algorithme une modification élémentaire aléatoire des paramètres $\{c_i\}$ est effectuée. Cette modification entraîne une variation de l'énergie du système $\Delta\Phi = \Phi_{i+1} - \Phi_i$. Si cette variation est négative, c'est-à-dire qu'elle fait baisser l'énergie du système, elle est appliquée à la solution courante. Sinon, elle est acceptée avec une probabilité de Boltzmann,

$$B = e^{-\frac{(\Phi_{i+1} - \Phi_i)}{kT}} = e^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}}. \quad (\text{F.2})$$

L'algorithme est d'abord itéré en gardant la température constante. Lorsque le système a atteint un équilibre thermodynamique, on diminue la température du système. On parle alors de paliers de température. Si la température a atteint un seuil assez bas fixé au préalable ou que le système devient figé, l'algorithme s'arrête. La température joue un rôle important. A haute température, le système est libre de se déplacer dans l'espace des solutions ($e^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}}$ proche de 1) en choisissant des solutions ne minimisant pas forcément l'énergie du système. A basse température, les modifications abaissant l'énergie du système sont retenues, alors que celles l'augmentant sont plus rarement acceptées. C'est cette probabilité, bien que faible, d'accepter des changements associés à une énergie plus élevée, qui permet de fréquemment sortir d'un minimum local.

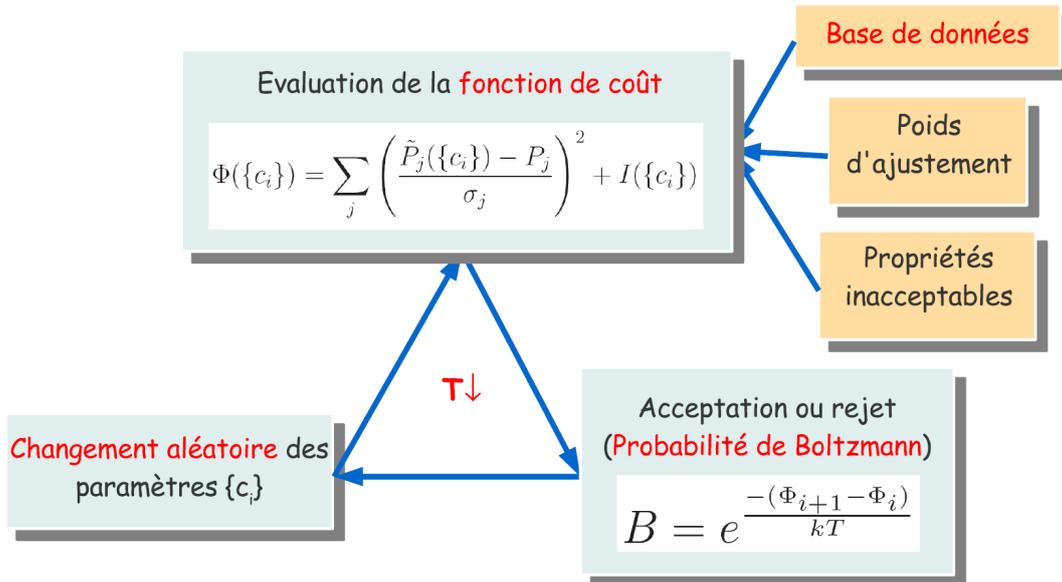


FIG. F.1 – L'algorithme du recuit simulé.

Des études théoriques du recuit simulé ont pu montrer que sous certaines conditions, l'algorithme convergeait vers un optimum global. Ce résultat est important car il nous assure que le recuit simulé peut trouver la meilleure solution, si on le laisse chercher indéfiniment. Néanmoins dans le cas de l'ajustement de paramètres pour le potentiel EDIP pour le SiC, la difficulté réside dans le choix de toutes les variables d'optimisation, comme le choix de la base de données, des poids de la fonction de coût, du changement aléatoire du jeu de paramètres, et du programme de recuit.

La figure F.2 montre un exemple de recuit simulé réalisé sur les courbes de cohésion *ab initio* du carbone diamant et du 3C-SiC. Au fur et à mesure que l'algorithme de recuit simulé se déroule, la fonction de coût décroît. Quand celle-ci atteint une valeur suffisamment basse, les paramètres obtenus permettent un accord presque parfait du potentiel avec les courbes *ab initio* autour des positions d'équilibre, garantissant ainsi de bonnes propriétés élastiques au potentiel.

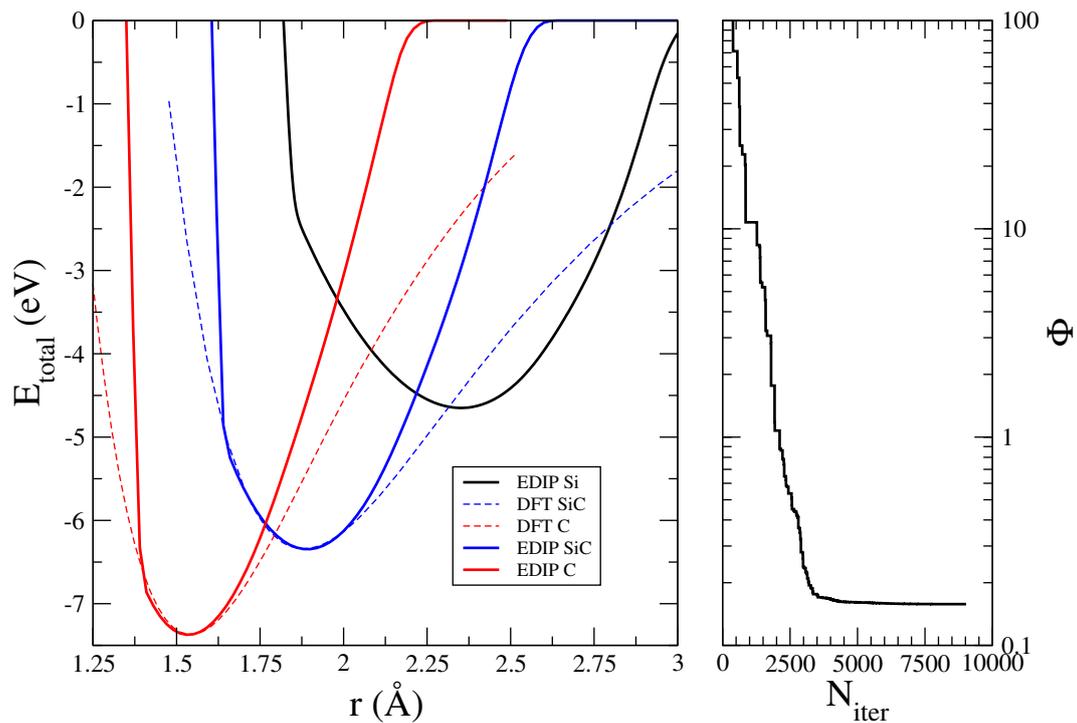


FIG. F.2 – Exemple de recuit simulé. A gauche, l'ajustement final du potentiel sur les courbes d'énergie de cohésion *ab initio* du diamant et du SC-SiC. A droite, évolution de la fonction de coût avec le nombre d'itérations.

Bibliographie

- [1] J. J. Berzelius, *Annalen der Physik* **169**, 1 (1824).
- [2] E. Acheson, US Patent **492767** (1893).
- [3] H. Round, *Electrical World* **19**, 309 (1907).
- [4] <http://nuclear.energy.gov/geniv/negeniv1.html>.
- [5] K. Karch, P. Pavone, W. Windl, O. Schütt, and D. Strauch, *Phys. Rev. B* **50**, 17054 (1994).
- [6] C. H. Park, B.-H. Cheong, K.-H. Lee, and K. J. Chang, *Phys. Rev. B* **49**, 4485 (1994).
- [7] S. Limpijumnong and W. R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* **57**, 12017 (1998).
- [8] E. Rauls, *Annealing Mechanism Of Defects In Silicon Carbide*, PhD thesis, Universität Paderborn, 2003.
- [9] J. Ziegler, J. Biersack, and U. Littmark, *Stopping Powers and Ranges of Ions in Matter* (Pergamon Press, New York, 1985).
- [10] <http://www.srim.org>.
- [11] K. Nordlund, N. Runeberg, and D. Sundholm, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **132**, 45 (1997).
- [12] G. H. Kinchin and R. S. Pease, *Rep. Prog. Phys.* **18**, 1 (1955).
- [13] W. J. Choyke and L. Patrick, *Phys. Rev. B* **4**, 1843 (1971).
- [14] L. Patrick and W. J. Choyke, *Phys. Rev. B* **5**, 3253 (1972).
- [15] T. Egilsson, J. P. Bergman, I. G. Ivanov, A. Henry, and E. Janzèn, *Phys. Rev. B* **59**, 1956 (1999).
- [16] L. Patrick and W. J. Choyke, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 564 (1973).
- [17] A. Kawasuso *et al.*, *J. Appl. Phys.* **90**, 3377 (2001).

-
- [18] A. Gali *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 155203 (2003).
- [19] G. A. Evans *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 035204 (2002).
- [20] A. Gali *et al.*, Phys. Rev. B **68**, 125201 (2003).
- [21] A. Mattausch, M. Bockstedte, and O. Pankratov, Phys. Rev. B **70**, 235211 (2004).
- [22] J. A. F. Jr., S. G. Bishop, J. A. Edmond, J. Ryu, and R. F. Davis, J. Appl. Phys. **61**, 2011 (1987).
- [23] T. Egilsson, A. Henry, I. G. Ivanov, J. L. Lindström, and E. Janzén, Phys. Rev. B **59**, 8008 (1999).
- [24] A. Kawasuso, H. Itoh, S. Okada, , and J. H. Okumura, J. Appl. Phys. **80**, 5639 (1996).
- [25] G. Brauer *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 3084 (1996).
- [26] A. Polity, S. Huth, and M. Lausmann, Phys. Rev. B **59**, 10603 (1999).
- [27] H. Itoh, A. Kawasuso, and T. Ohshima, Phys. Status Solidi A **162**, 173 (1997).
- [28] T. Wimbauer, B. K. Meyer, A. Hofstaetter, A. Scharmann, and H. Overhof, Phys. Rev. B **56**, 7384 (1997).
- [29] H. J. von Bardeleben, J. L. Cantin, L. Henry, and M. F. Barthe, Phys. Rev. B **62**, 10841 (2000).
- [30] N. T. Son, P. N. Hai, and E. Janzén, Phys. Rev. B **63**, 201201 (2001).
- [31] T. Umeda, J. Isoya, N. Morishita, T. Ohshima, and T. Kamiya, Phys. Rev. B **69**, 121201 (2004).
- [32] G. Brauer *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 2512 (1996).
- [33] T. T. Petrenko, T. L. Petrenko, V. Y. Bratus, and J. L. Monge, Physica B **308**, 637 (2001).
- [34] M. Bockstedte, M. Heid, and O. Pankratov, Phys. Rev. B **67**, 193102 (2003).
- [35] W. J. Weber, W. Jiang, and S. Thevuthasan, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **175**, 26 (2001).
- [36] S. J. Zinkle and L. L. Snead, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **116**, 92 (1996).
- [37] W. J. Weber, N. Yu, L. M. Wang, and N. J. Hess, J. Nucl. Mater. **244**, 258 (1997).
- [38] A. E. Kaloyeros, R. B. Rizk, and J. B. Woodhouse, Phys. Rev. B **38**, 13099 (1998).
- [39] T. Takeshita, Y. Kurata, and S. Hasegawa, J. Appl. Phys. **71**, 5395 (1992).

-
- [40] F. Finocchi, G. Galli, M. Parrinello, and C. M. Bertoni, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3044 (1992).
- [41] M. Ishimaru, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **250**, 309 (2006).
- [42] C. J. McHargue, D. L. Joslin, and J. M. Williams, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **46**, 185 (1990).
- [43] L. L. Snead, S. J. Zinkle, J. C. Hay, and M. C. Osborne, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **141**, 123 (1998).
- [44] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [45] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [46] P. Ordejón, D. A. Drabold, M. P. Grumbach, and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **48**, 14646 (1993).
- [47] S. Goedecker, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1085 (1999).
- [48] N. T. Son *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 055501 (2006).
- [49] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **39**, 5566 (1989).
- [50] F. Gao and W. J. Weber, *Phys. Rev. B* **66**, 024106 (2002).
- [51] A. Moriani and F. Cleri, *Phys. Rev. B* **73**, 214113 (2006).
- [52] F. Gao and W. J. Weber, *Phys. Rev. B* **69**, 224108 (2004).
- [53] J. M. Perlado, *J. Nucl. Mater.* **251**, 98 (1997).
- [54] R. Devanathan and W. J. Weber, *J. Nucl. Mater.* **278**, 258 (2000).
- [55] H. Hensel and H. M. Urbassek, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **142**, 287 (1998).
- [56] L. Malerba and J. M. Perlado, *Phys. Rev. B* **65**, 045202 (2002).
- [57] M. T. Robinson and I. M. Torrens, *Phys. Rev. B* **9**, 5008 (1974).
- [58] M. T. Robinson, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **67**, 396 (1992).
- [59] I. I. Geiczy, A. A. Nesterov, and L. S. Smirnov, *Radiat. Eff.* **9**, 243 (1971).
- [60] A. L. Barry, B. Lehmann, D. Fritsch, and D. Brauning, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **38**, 1111 (1991).
- [61] D. Volm, B. K. Meyer, E. N. Mokhov, and P. G. Baranov, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **339**, 705 (1994).
- [62] J. W. Steeds *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **11**, 1923 (2002).

-
- [63] I. Honsvet, R. E. Smallman, and P. M. Marquis, *Phil. Mag. A* **41**, 201 (1980).
- [64] P. Angelini, J. Sevely, K. Hasein, and G. Zanchi, *Analytical Electron Microscopy* (San Francisco Press, 1987), p. 267.
- [65] A. A. Rempel *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 185501 (2002).
- [66] O. Chauvet *et al.*, *Mat. Sci. Forum* **83-87**, 1201 (1992).
- [67] W. Jiang, W. J. Weber, S. Thevuthasan, and D. E. McCready, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **148**, 557 (1999).
- [68] P. Sigmund, *Appl. Phys. Lett.* **14**, 114 (1969).
- [69] M. J. Norgett, M. T. Robinson, and I. M. Torrens, *Nucl. Eng. Design* **33**, 50 (1975).
- [70] B. Hudson and B. Sheldon, *J. Microsc.* **97**, 113 (1972).
- [71] J. W. Steeds, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 109601 (2003).
- [72] A. A. Rempel *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 109602 (2003).
- [73] J. Kuriplach, G. Brauer, W. Anwand, and W. Skorupa, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 199601 (2003).
- [74] S. J. Zinkle and C. Kinoshita, *J. Nucl. Mater.* **251**, 200 (1997).
- [75] R. D. Levine and R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics* (Oxford University Press, New-York, 1974).
- [76] A. Demkov, J. Ortega, O. Sankey, and M. Grumbach, *Phys. Rev. B* **52**, 1618 (1995).
- [77] R. Devanathan, T. D. de la Rubia, and W. J. Weber, *J. Nucl. Mater.* **253**, 47 (1998).
- [78] J. M. Perlado, L. Malerba, A. Sánchez-Rubio, and T. D. de la Rubia, *J. Nucl. Mater.* **276**, 235 (2000).
- [79] W. Windl, T. J. Lenosky, J. D. Kress, and A. F. Voter, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **141**, 61 (1998).
- [80] J. M. Lento, L. Torpo, T. E. M. Staab, and R. M. Nieminen, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 1053 (2004).
- [81] <http://xmd.sourceforge.net/>.
- [82] L. R. Corrales, A. Chartier, and R. Devanathan, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **228**, 274 (2005).
- [83] R. I. Scace and G. A. Slack, *Silicon Carbide - A High Temperature Semiconductor* (Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1960).

-
- [84] H. Huang, N. Ghoniem, J. Wong, and M. Baskes, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **3**, 615 (1995).
- [85] F. Gao, E. Bylaska, W. Weber, and L. R. Corrales, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **180**, 286 (2001).
- [86] F. Gao, W. J. Weber, and R. Devanathan, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **191**, 487 (2002).
- [87] M. Bockstedte, A. Mattausch, and O. Pankratov, *Phys. Rev. B* **68**, 205201 (2003).
- [88] O. F. Sankey and D. J. Niklewski, *Phys. Rev. B* **40**, 3979 (1989).
- [89] F. gygi, gp 1.16.0, a general ab initio molecular dynamics program, lawrence livermore national laboratory, 1999-2004.
- [90] D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **40**, 2980 (1989).
- [91] R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [92] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [93] M. Salvador, J. M. Perlado, A. Mattoni, F. Bernardini, and L. Colombo, *J. Nucl. Mater.* **329-333**, 1219 (2004).
- [94] L. Torpo, M. Marlo, T. M. E. Staab, and R. M. Nieminen, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 6203 (2001).
- [95] A. Zywietz, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **59**, 15166 (1999).
- [96] <http://www.vtk.org>.
- [97] M. Bockstedte, A. Mattausch, and et O. Pankratov, *Phys. Rev. B* **69**, 235202 (2004).
- [98] E. Rauls, T. Frauenheim, A. Gali, and P. Deák, *Phys. Rev. B* **68**, 155208 (2003).
- [99] S. Baroni *et al.*, <http://www.pwscf.org>.
- [100] J. P. Perdew, K. Burke, and et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [101] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [102] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [103] C. G. Broyden, *J. Inst. Maths. Applns.* **6**, 70 (1970).
- [104] S. B. Zhang and J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2339 (1991).
- [105] M. Mazzarolo, L. Colombo, G. Lulli, and E. Albertazzi, *Phys. Rev. B* **63**, 195207 (2001).
- [106] A. Y. Kuznetsov, J. Wong-Leung, A. Hallén, C. Jagadish, and B. G. Svensson, *J. Appl. Phys.* **94**, 7112 (2003).

-
- [107] H. Itoh, N. Hayakawa, I. Nashiyama, and E. Sakuma, *J. Appl. Phys.* **66**, 4529 (1989).
- [108] F. Gao and W. J. Weber, *J. Appl. Phys.* **94**, 4348 (2003).
- [109] J. Justo, M. Bazant, E. Kaxiras, V. Bulatov, and S. Yip, *Phys. Rev. B* **58**, 2539 (1998).
- [110] F. Stillinger and T. Weber, *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
- [111] D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).
- [112] A. J. Dyson and P. V. Smith, *Surf. Sci.* **355**, 140 (1996).
- [113] F. Gao and W. J. Weber, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **191**, 504 (2002).
- [114] P. Erhart and K. Albe, *Phys. Rev. B* **71**, 035211 (2005).
- [115] M. Bazant, *Interatomic Forces in Covalent Solids*, PhD thesis, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, 1997.
- [116] M. Bazant, E. Kaxiras, and J. Justo, *Phys. Rev. B* **56**, 8542 (1997).
- [117] A. E. Carlsson, P. A. Fedders, and C. W. Myles, *Phys. Rev. B* **41**, 1247 (1990).
- [118] M. Bazant and E. Kaxiras, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4370 (1996).
- [119] A. D. Mistriotis, N. Flytzanis, and S. C. Farantos, *Phys. Rev. B* **39**, 1212 (1989).
- [120] N. A. Marks, *Phys. Rev. B* **63**, 035401 (2001).
- [121] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C, Second Edition* (Cambridge University Press, 1992), chap. Minimization or maximization of functions.
- [122] <http://www.gnu.org/software/gsl/>.
- [123] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, editors, *Landolt-Börnstein : Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology (New Series, Group III, Vol 41A)* (Springer, Berlin, 2001), .
- [124] J. Furthmüller, J. Hafner, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **50**, 15606 (1994).
- [125] A. Zywietz, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Status Solidi B* **210**, 13 (1998).
- [126] S. J. Breuer and P. R. Briddon, *Phys. Rev. B* **51**, 6984 (1995).
- [127] K. P. Huber and G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1979).
- [128] W. R. L. Lambrecht, B. Segall, M. Methfessel, and M. van Schilfgaarde, *Phys. Rev. B* **44**, 3685 (1991).

-
- [129] K. Karch, F. Bechstedt, P. Pavone, and D. Strauch, *Phys. Rev. B* **53**, 13400 (1996).
- [130] M. Yoshida, A. Onodera, M. Ueno, K. Takemura, and O. Shimomura, *Phys. Rev. B* **48**, 10587 (1993).
- [131] M. Catti, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 035504 (2001).
- [132] J. M. L. Martin, J. P. François, and R. Gijbels, *J. Chem. Phys.* **92**, 6655 (1990).
- [133] M. A. Petrich, K. K. Gleason, and J. A. Reimer, *Phys. Rev. B* **36**, 9722 (1987).
- [134] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **49**, 16349 (1994).
- [135] L. Pizzagalli, P. Beauchamp, and J. Rabier, *Europhys. Lett.* **72**, 410 (2005).
- [136] L. Pizzagalli and P. Beauchamp, communication privé .
- [137] M. Payne, M. Teter, D. Allan, T. Arias, and J. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [138] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
- [139] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [140] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [141] D. M. Cerperley and B. J. Aider, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [142] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [143] R. M. Martin, *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, 2004).
- [144] G. B. Bachelet and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **25**, 2103 (1982).
- [145] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [146] F. Ercolessi, *A molecular dynamics primer* (Spring College in Computational Physics, ICTP, Trieste, 1997).
- [147] G. Sutmann, *Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems : From Theory to Algorithms* (John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol. 10, 2002), chap. Classical molecular dynamics, pp. 221–254.
- [148] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, and G. H. Vineyard, *Phys. Rev.* **120**, 1229 (1960).
- [149] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [150] L. Verlet, *Phys. Rev.* **165**, 201 (1968).
- [151] C. Gear, *Numerical initial value problems in ordinary differential equations* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971).

- [152] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
- [153] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
- [154] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1965 (1985).
- [155] G. Makov and M. C. Payne, *Phys. Rev. B* **51**, 4014 (1995).
- [156] H. Jónsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen, *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* (World Scientific, 1998), chap. Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions.
- [157] G. Henkelman and H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9978 (2000).
- [158] G. Henkelman and H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **111**, 7010 (1999).
- [159] S. D. Kirkpatrick, S. C. D. Gelatt, and M. P. Vecchi, *Science* **220**, 671 (1983).
- [160] V. Cerny, *J. Opt. Theory Appl.* **45**, 41 (1985).
- [161] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).

Etude théorique à l'échelle nanométrique du carbure de silicium sous irradiation : modélisation classique et *ab initio*

Le comportement du carbure de silicium cubique sous irradiation a été étudié par modélisation classique et *ab initio*, en se concentrant sur les processus élémentaires intervenant à l'échelle nanométrique. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à déterminer les énergies seuil de déplacement, des quantités difficiles à déterminer tant expérimentalement que théoriquement, ainsi que les paires de Frenkel associées. Dans le cadre de cette thèse, nous avons effectué des simulations en dynamique moléculaire classique et *ab initio*. Pour l'approche classique, deux types de potentiels ont été utilisés : le potentiel de Tersoff, qui donne des résultats peu satisfaisants, et un nouveau potentiel développé dans le cadre de cette thèse. Ce potentiel permet une meilleure modélisation du SiC sous irradiation que la plupart des potentiels empiriques disponibles pour le SiC. Il est basé sur une fonction de type EDIP, initialement développée pour décrire les défauts dans le silicium, que nous avons généralisé au SiC. Pour l'approche *ab initio*, la faisabilité des calculs a été validée et des énergies moyennes de 19 eV pour C et 38 eV pour Si ont été déterminées, proches des valeurs empiriques utilisées dans la communauté scientifique. Les résultats obtenus avec le nouveau potentiel EDIP sont globalement en accord avec ces valeurs. Enfin, les processus élémentaires impliqués dans la guérison du cristal ont été étudiés en calculant la stabilité relative des paires de Frenkel formées et en déterminant des mécanismes de recombinaisons possibles par la méthode *Nudged Elastic Band*.

Mots-clés : carbure de silicium, irradiation, paires de Frenkel, dynamique moléculaire, ab initio

Theoretical study of silicon carbide under irradiation at the nanoscale : classical and *ab initio* modelling

The behaviour of silicon carbide under irradiation has been studied using classical and *ab initio* simulations, focusing on the nanoscale elementary processes. First, we have been interested in the calculation of threshold displacement energies, which are difficult to determine both experimentally and theoretically, and also the associated Frenkel pairs. In the framework of this thesis, we have carried out simulations in classical and *ab initio* molecular dynamics. For the classical approach, two types of potentials have been used : the Tersoff potential, which led to non satisfactory results, and a new one which has been developed during this thesis. This potential allows a better modelling of SiC under irradiation than most of the empirical potentials available for SiC. It is based on the EDIP potential, initially developed to describe defects in silicon, that we have generalized to SiC. For the *ab initio* approach, the feasibility of the calculations has been validated and average energies of 19 eV for the C and 38 eV for the Si sublattices have been determined, close to the values empirically used in the fusion community. The results obtained with the new potential EDIP are globally in agreement with those values. Finally, the elementary processes involved in the crystal recovery have been studied by calculating the stability of the created Frenkel pairs and determining possible recombination mechanisms with the nudged elastic band method.

Keywords : silicon carbide, irradiation, Frenkel pairs, molecular dynamics, ab initio