

## THESE

Pour l'obtention du grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS  
UFR des sciences fondamentales et appliquées  
Pôle poitevin de recherche pour l'ingénieur en mécanique, matériaux et énergétique - PPRIMME  
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences et ingénierie en matériaux, mécanique, énergétique et aéronautique  
- SIMMEA

Secteur de recherche : Milieux denses, matériaux et composants

Présentée par :  
Julien Guénolé

### **Étude par simulations à l'échelle atomique de la déformation de nanofils de silicium**

Directeur(s) de Thèse :  
Sandrine Brochard, Julien Godet

Soutenue le 20 décembre 2012 devant le jury

Jury :

Président	<b>Olivier Thomas</b>	Professeur, IM2NP, Université d'Aix-Marseille 3
Rapporteur	<b>Anne Tanguy</b>	Maître de Conférences HDR, LPMCN, Université de Lyon 1
Rapporteur	<b>Fabrizio Cleri</b>	Professeur, IEMN, Université de Lille 1
Membre	<b>Sandrine Brochard</b>	Maître de Conférences HDR, Pprime, Université de Poitiers
Membre	<b>Julien Godet</b>	Maître de Conférences, Pprime, Université de Poitiers
Membre	<b>Ludovic Thilly</b>	Professeur, Pprime, Université de Poitiers

**Pour citer cette thèse :**

Julien Guénolé. *Étude par simulations à l'échelle atomique de la déformation de nanofils de silicium* [En ligne]. Thèse Milieux denses, matériaux et composants . Poitiers : Université de Poitiers, 2012. Disponible sur Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>



---

# 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 et Ingénierie  
en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique

Domaine de Recherche : Milieux Denses, Matériaux et Composants

présentée par

**Julien GUÉNOLÉ**

---

### Étude par simulations à l'échelle atomique de la déformation de nanofils de silicium

---

Directeurs de thèse : **S. BROCHARD** et **J. GODET**

Soutenue publiquement le 20 décembre 2012

#### Composition du jury

F. CLERI	Professeur, IEMN, Université de Lille 1	<i>Rapporteur</i>
A. TANGUY	Maître de Conférences HDR, LPMCN, Université de Lyon 1	<i>Rapporteur</i>
O. THOMAS	Professeur, IM2NP, Université d'Aix-Marseille	<i>Examineur</i>
L. THILLY	Professeur, Pprime, Université de Poitiers	<i>Examineur</i>
S. BROCHARD	Maître de Conférences HDR, Pprime, Université de Poitiers	<i>Examineur</i>
J. GODET	Maître de Conférences, Pprime, Université de Poitiers	<i>Examineur</i>



*There is plenty of room at the bottom !*

Richard P. Feynman, 1959.

*Sapience n'entre point en âme malivole,  
et science sans conscience n'est que ruine de l'âme.*

François Rabelais, 1534.



---

# Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier Rolly Gaboriaud et Philippe Goudeau, directeurs respectifs du laboratoire PhyMat et du Département de Physique et Mécanique des Matériaux de l'institut Pprime, pour m'avoir successivement accueilli et permis de réaliser cette thèse. Je remercie également Anne Tanguy et Fabrizio Cleri pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur de mon travail, ainsi que Olivier Thomas et Ludovic Thilly pour avoir accepté d'être de mes rapporteurs.

Je n'aurai pas pu accomplir le cheminement qui m'a amené à la réalisation de cette thèse sans l'aide et le soutien continu de l'équipe enseignante de l'université de Poitiers, que je remercie vivement. Mes remerciements vont également à Laurent Pizzagalli, pour m'avoir permis de faire mes premières armes en recherche et pour avoir toujours porté un regard constructif sur mon travail, même quand il n'y était plus directement associé.

Je remercie une nouvelle fois Ludovic Thilly pour m'avoir proposé de participer à une de ses collaborations avec une équipe de l'EMPA à Thun (Suisse). Cette approche expérimentale s'est révélée extrêmement enrichissante et influença probablement fortement certains de mes choix.

Évidemment, je remercie profondément mes encadrants, Sandrine Brochard et Julien Godet. Tout au long de ces presque quatre années, ils m'ont aussi bien guidé, qu'aidé et soutenu. Lorsque la nécessité se faisait ressentir, ils ont su limiter mes errances et cadrer un travail qui aurait pu s'enliser. Leurs qualités, autant scientifiques qu'humaines, ont ainsi joué un rôle majeur dans l'aboutissement de cette thèse. S'il était possible de résumer en quelques mots, j'oserais dire que Sandrine et Julien m'ont fait prendre conscience que, dans la démarche scientifique, l'audace et l'imagination étaient indissociables de la rigueur et de l'exactitude.

Je remercie l'ensemble du laboratoire, et tout particulièrement les doctorants, pour l'ambiance de travail qui a bien évidemment contribué à la bonne réalisation

de cette thèse. Je pense notamment aux très anciens, Pierre, Cyril et Bertrand, mais surtout au moins anciens (quoiqu'un peu quand même), Amélie, Alex, Guillaume, Vivek, Matthieu et Jean-Baptiste qui fut mon premier contact avec un doctorant. Je pense évidemment à ma collègue de bureau, Soundes, puisque nous avons partagé les joies et les peines du doctorant, des premières jours insouciantes aux derniers, moins coulants... Je remercie aussi pour leur bonne humeur les doctorants du Milieu (de l'année) : Alexia et William, sans oublier le *berliner* Clément. Je n'oublie pas les plus jeunes : les Antoinettes (Ruru et Guittoune), Eliot, Maxime, Jonathan, Wenbo, Mustapha, Arnaud, Malaz et bien d'autres. Enfin, je souhaite la bienvenue aux petits nouveaux : Raphaël, Kevin, Jonathan et Firas.

Pour finir, je remercie particulièrement mes parents, mon frère et ma sœur, pour m'avoir amené à réaliser ce projet de thèse dont on ne mesure réellement l'ampleur qu'à l'aune de sa réussite.

---

# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>v</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>I État de l’art</b>	<b>5</b>
I.1 Le silicium, un matériau modèle . . . . .	5
I.1.1 Généralités . . . . .	5
I.1.1.1 Tout un contexte... . . . . .	5
I.1.1.2 État solide du corps pur . . . . .	6
I.1.1.3 Reconstruction des surfaces libres . . . . .	8
I.1.1.4 Quelques propriétés électroniques et optiques du si- licium . . . . .	9
I.1.2 Élasticité du cristal massif . . . . .	10
I.1.3 Plasticité du cristal massif . . . . .	12
I.1.3.1 Fragilité et ductilité du cristal . . . . .	12
I.1.3.2 Les dislocations . . . . .	13
I.1.3.3 Structure de cœur des dislocations parfaites non dis- sociées . . . . .	14
I.2 Nano-objets 1D de silicium . . . . .	15
I.2.1 Élaboration . . . . .	16
I.2.1.1 Les techniques de fabrication . . . . .	16
I.2.1.2 Contrôle de la forme et de la composition . . . . .	17
I.2.1.3 État des surfaces . . . . .	19
I.2.2 Propriétés mécaniques . . . . .	20
I.2.2.1 Mode de déformation . . . . .	20
I.2.2.2 Les constantes élastiques — le module d’Young . . .	23

---

I.2.2.3	Limite d'élasticité . . . . .	24
I.2.2.4	Transition fragile/ductile en taille . . . . .	26
I.2.2.5	Nucléation des dislocations dans les nano-objets . . . . .	28
I.2.2.6	Conclusion . . . . .	29
<b>II</b>	<b>Méthodes et systèmes</b>	<b>31</b>
II.1	Les simulations atomistiques . . . . .	31
II.1.1	Interactions interatomiques . . . . .	31
II.1.1.1	Méthodes classiques — Potentiels semi-empiriques . . . . .	32
II.1.1.2	Méthodes <i>ab initio</i> — Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	36
II.1.1.3	Quelques grandeurs caractéristiques . . . . .	39
II.1.2	Déplacement des atomes . . . . .	42
II.1.2.1	Minimisation de l'énergie — simulation sans température . . . . .	42
II.1.2.2	Dynamique moléculaire . . . . .	43
II.2	Conception et analyse des systèmes . . . . .	46
II.2.1	Géométrie des systèmes . . . . .	46
II.2.2	Données thermodynamiques . . . . .	49
II.2.3	Configurations atomiques . . . . .	52
II.3	Conclusion . . . . .	53
<b>III</b>	<b>Déclenchement de la plasticité dans les systèmes monocristallins</b>	<b>55</b>
III.1	Structure avant déformation . . . . .	55
III.2	Paramètres influençant la limite d'élasticité . . . . .	58
III.3	Premiers événements plastiques : résultats . . . . .	60
III.3.1	Potentiel SW . . . . .	60
III.3.1.1	Cas des NFs [001] . . . . .	60
III.3.1.2	Cas des NFs [123] . . . . .	63
III.3.1.3	Résumé pour le potentiel SW original . . . . .	65
III.3.2	Potentiel MEAM . . . . .	65
III.3.2.1	Cas des NFs [001] . . . . .	65
III.3.2.2	Cas des NFs [123] . . . . .	66
III.3.2.3	Résumé . . . . .	66
III.3.3	Potentiel SW31 . . . . .	67
III.3.3.1	Cas des NFs [001] . . . . .	67
III.3.3.2	Cas des NFs [123] . . . . .	67
III.4	Premiers événements plastiques : discussion . . . . .	68

III.4.1	Dépendance avec le potentiel . . . . .	68
III.4.2	Rôle des surfaces et des arêtes . . . . .	69
III.4.3	Température — transition <i>shuffle-glide</i> . . . . .	72
III.4.4	Vitesse de déformation . . . . .	74
III.4.5	Comparaison avec l'expérience . . . . .	75
III.5	Conclusion . . . . .	76
<b>IV</b>	<b>Système de glissement inattendu dans les plans {011}</b>	<b>77</b>
IV.1	Description des résultats . . . . .	77
IV.1.1	Mécanisme . . . . .	77
IV.1.2	Calculs <i>ab initio</i> . . . . .	79
IV.1.3	Influence des défauts de surfaces . . . . .	81
IV.2	Analyse approfondie et discussion . . . . .	82
IV.2.1	Forces de rappel et contraintes critiques . . . . .	82
IV.2.2	Le rôle de la contrainte normale . . . . .	87
IV.2.3	Le rôle de la vitesse de déformation . . . . .	89
IV.3	Conclusion . . . . .	90
<b>V</b>	<b>Systèmes coeur-coquille amorphe-cristal</b>	<b>93</b>
V.1	Silicium amorphe : élaboration et analyse . . . . .	93
V.1.1	Silicium amorphe massif . . . . .	93
V.1.1.1	Élaboration . . . . .	93
V.1.1.2	Analyse . . . . .	96
V.1.2	Coquille de silicium amorphe . . . . .	98
V.1.2.1	Élaboration . . . . .	98
V.1.2.2	Analyse . . . . .	98
V.1.3	Résumé . . . . .	101
V.2	Déclenchement de la plasticité . . . . .	101
V.2.1	Paramètres influençant la limite d'élasticité . . . . .	101
V.2.1.1	Le rôle de l'épaisseur de la couche amorphe : le cas des NFs circulaires . . . . .	101
V.2.1.2	Le rôle de la géométrie : le cas des NFs losanges . . . . .	104
V.2.2	Mécanisme de nucléation des dislocations . . . . .	107
V.2.3	Discussion . . . . .	110
V.3	Conclusion . . . . .	111
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>113</b>
	<b>Annexes</b>	<b>117</b>

<b>A Paramètres des potentiels semi-empiriques</b>	<b>117</b>
A.1 Stillinger-Weber . . . . .	117
A.2 MEAM . . . . .	117
<b>B Calcul de l'invariant de cisaillement local</b>	<b>119</b>
<b>C Influence de la vitesse de déformation à haute température</b>	<b>121</b>
Glossaire	125
Références bibliographiques	127

---

# Introduction générale

Le développement des techniques expérimentales permettant d'accéder aux propriétés physiques à l'échelle nanométrique, a mis à jour des modifications surprenantes des propriétés mécaniques par rapport à celles observées dans les matériaux massifs. Sous la forme de nano-objets, la plupart des matériaux monocristallins présentent, par exemple, une contrainte critique très grande, proche de la valeur théorique; les métaux tels que le nickel [Uchic 04], le cuivre [Kiener 06] ou le molybdène [Bei 08b] et de façon plus surprenante les semiconducteurs fragiles comme le silicium [Kizuka 05, Hoffmann 06, Han 07] font partie de ces matériaux. Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer cette augmentation de la limite d'élasticité dans les nanostructures, comme des sources de dislocation tronquées [Uchic 04], l'épuisement des sources de dislocation [Greer 06] ou la fuite des dislocations aux surfaces [Oh 09]. En tout cas, la plupart des études expérimentales suggèrent que lorsque les dimensions descendent en dessous du micromètre, les sources de dislocations en volume ne peuvent plus agir comme dans le matériau massif [Shan 08, Lee 09, Kiener 11, Chisholm 12] : elles sont alors trop peu nombreuses et/ou confinées par les petites dimensions des systèmes. Ainsi, de nouvelles sources, comme celles de surface, peuvent entrer en jeu, mais ne sont activées que sous très fortes contraintes [Bei 08b, Oh 07, Kiener 08, Nowak 10]. Les résultats expérimentaux confirment ainsi les grandes limites d'élasticité calculées par les simulations atomistiques effectuées avec des nanostructures sans défaut comme dans des métaux CFC [Brochard 00b] ou dans le silicium [Godet 06, Izumi 08, Godet 09b].

Une autre propriété modifiée aux basses dimensions concerne la transition entre les régimes de déformation fragile et ductile suivant la température. Alors que la plupart des semiconducteurs sont fragiles à l'état massif à température ambiante, ils deviennent ductiles, lorsque les dimensions sont réduites en dessous de quelques centaines de nanomètres, comme récemment montré dans les nanofils [Nowak 10],

micropiliers [Östlund 09] et nanosphères [Zhu 09] de silicium ou dans des micropiliers d'arséniure de gallium (GaAs) [Östlund 11] et d'antimoniure d'indium (InSb) [Thilly 12]. La nucléation d'une dislocation devient alors en effet compétitive devant la formation d'une fissure.

Une des conséquences la plus intéressante de la réduction des dimensions, est le fait que les nanostructures semiconductrices puissent supporter de grandes déformations élastiques sans aucune formation de fissure ou de dislocation, ce qui peut être mis à profit dans certaines applications. Il a notamment été montré que par la seule variation de la déformation élastique à l'intérieur des nanostructures, il était possible de modifier et contrôler de nombreuses propriétés physiques — comme par exemple le *gap* ou les propriétés de transport électronique —, ouvrant de nouvelles perspectives pour le développement des nanotechnologies, sous l'appellation d'ingénierie des contraintes [Zhu 10]. On retrouve d'ailleurs déjà de nos jours cette ingénierie en microélectronique dans la technologie du silicium contraint.

La course à la miniaturisation dans la microélectronique fait que les nanofils semiconducteurs sont aujourd'hui considérés comme un élément de construction clé pour les nanotechnologies à venir [Chan 08]. On peut ainsi envisager les prochaines générations de transistors [Lauhon 02], de transistors à effet de champ [Cui 03], de diodes électroluminescentes haute-performance [Qian 05] ou de cellules photovoltaïques [Tsakalakos 07, Kelzenberg 08]. En particulier, dans les nanofils cœur-coquille, les propriétés électroniques sont partiellement contrôlées par l'ingénierie des contraintes, en utilisant la déformation issue de la croissance de différentes coquilles autour des NFs semiconducteurs [Goldthorpe 09].

Cependant, ces nanostructures étant plus ou moins fortement déformées, la prise en compte de leur vieillissement est très importante. L'énergie de la déformation accumulée dans les nanofils peut en effet se relaxer à travers la formation de dislocations pouvant endommager les propriétés électroniques [Holt 07] ou, pire encore, à travers la formation de fissures qui peuvent conduire à la perte des propriétés requises, voir même à la perte d'intégrité des nano-composants.

Il est ainsi d'une importance cruciale de bien comprendre les mécanismes de la plasticité dans les nano-objets — plus particulièrement ceux à l'origine du déclenchement de la plasticité — pour notamment limiter le vieillissement et accompagner le développement de l'ingénierie des contraintes en particulier, et de la nanoélectronique en général. D'un point de vue fondamental, de telles connaissances peuvent apporter des éclaircissements sur les propriétés mécaniques spécifiques observées dans ces nanostructures et fournir des indications précieuses sur les mécanismes à l'origine de la transition fragile-ductile dans le matériau massif.

L'amélioration continue des techniques expérimentales permet des observations très fines, comme par exemple par microscopie électronique en transmission [Oh 07] ou lors d'essais *in situ* de compression de micropiliers [Östlund 09]. Cependant, malgré les techniques de haut niveau disponibles aujourd'hui, les analyses à l'échelle atomique des mécanismes élémentaires gouvernant les tout premiers stades de la plasticité, sont toujours délicates expérimentalement ; des simulations atomistiques constituent alors une excellente alternative. Les nanofils les plus petits étudiés expérimentalement ont actuellement des tailles comparables à celles qui peuvent être simulées par les calculs en dynamique moléculaire classique. Dans cette thèse, nous avons ainsi étudié les propriétés mécaniques des nanofils-Si par des simulations atomistiques, qui sont parfaitement adaptées pour décrire les premières étapes de la plasticité, aussi bien en terme de résolution spatiale que de résolution temporelle. De plus, nous avons choisi d'étudier le silicium, largement considéré comme un matériau semiconducteur modèle et pour lequel existe un grand nombre de potentiels interatomiques robustes pour décrire ses propriétés mécaniques.

Dans un premier chapitre, nous ferons l'état de l'art du silicium à l'état massif et à l'état de nano-objets, en nous focalisant sur les propriétés mécaniques. Nous prendrons soin d'aborder aussi bien les expériences que les simulations, pour contextualiser convenablement nos résultats.

Dans un second chapitre, nous détaillerons les méthodes numériques utilisées dans cette thèse : simulations classiques et *ab initio*, relaxation statique, dynamique moléculaire, etc. Nous présenterons aussi les systèmes que nous avons choisi d'étudier et les moyens d'analyse utilisés.

Dans un troisième chapitre, nous étudierons le déclenchement de la plasticité dans des nanofils de silicium carrés, avec des simulations en dynamique moléculaire classique. Outre l'observation d'un système de glissement non-conventionnel, nous mettrons en relief l'importance du choix du potentiel et de la structure des surfaces sur la nature même du premier événement plastique. Le régime de déformation (traction ou compression), l'axe de la contrainte ainsi que la vitesse de déformation s'avèreront aussi déterminants.

Le glissement non-conventionnel observé au chapitre III, sera analysé et expliqué en détail dans un quatrième chapitre. À l'aide du calcul des énergies de défaut d'empilement généralisé et de simulations *ab initio*, nous montrerons que l'activation de ce glissement non-conventionnel est une conséquence indirecte des petites dimensions des nanofils de silicium.

Enfin, dans un cinquième et dernier chapitre, nous aborderons le cas de nanofils de silicium plus réalistes qui sont ordinairement recouverts d'une couche de

matériau désordonné, à travers l'étude de la déformation de systèmes cœur-coquille cristal-amorphe. La coquille de silicium amorphe peut dans une certaine mesure être considérée comme un substitut de la couche d'oxyde qui recouvre généralement les nanofils de silicium. Ceci permet de s'affranchir des problèmes de transfert de charge à l'interface  $\text{SiO}_2\text{-Si}$ , inaccessibles aux potentiels. L'analyse des résultats issus de la déformation d'une grande variété de formes de nanofils (circulaire, losange, carré), nous permettra de mettre en exergue le rôle essentiel de la coquille amorphe sur le déclenchement de la plasticité.

---

---

# Chapitre I

---

## État de l'art

Dans ce chapitre, nous évoquerons ce qui est connu et admis au sujet du matériau et du type de nano-objets sélectionnés pour notre étude. Sans vouloir atteindre l'exhaustivité, nous nous focaliserons sur les propriétés et caractéristiques ayant trait à notre sujet. Enfin, il est à noter que les méthodes numériques utilisées dans cette thèse ne seront pas abordées ici, mais dans le chapitre II.

### I.1 Le silicium, un matériau modèle

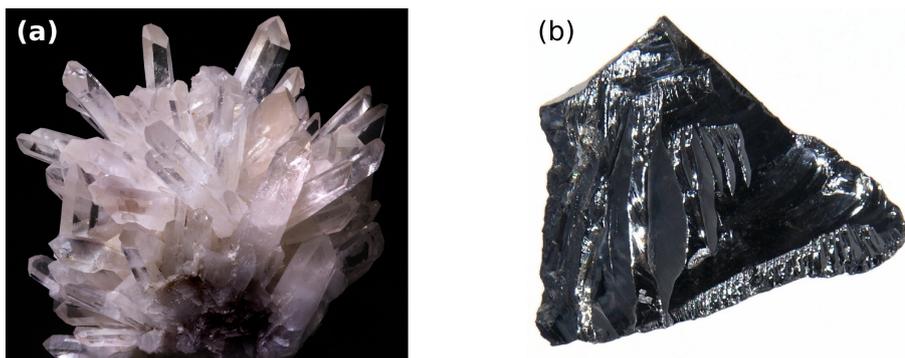
Ainsi qu'évoqué dans l'introduction générale, le silicium est un matériau de choix pour notre étude puisqu'il est largement considéré comme un semi-conducteur modèle et que des cristaux à la structure cristalline sans défaut peuvent être produit relativement facilement.

#### I.1.1 Généralités

##### I.1.1.1 Tout un contexte...

C'est en 1787, alors qu'il participait à l'écriture d'une nouvelle *Méthode de nomenclature chimique*, que Antoine Laurent de Lavoisier soupçonna l'existence du silicium, malgré le fait qu'il n'existe pas à l'état natif sur Terre. Le physicien et chimiste anglais Humphry Davy pensa alors en 1800 que la silice devait en contenir ; ce qui conduisit probablement les chimistes Louis Joseph Gay-Lussac et Louis Jacques Thénard à obtenir du silicium amorphe impur. Il fallut attendre 1824 pour que du silicium amorphe, dans un état de pureté suffisant à son étude, soit isolé par le chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius. Enfin, du silicium cristallin fut obtenu pour la première fois quelques années plus tard, en 1854, par le chimiste français Henri Sainte-Claire Deville.

Du latin *silex* (*silicis* ou encore *silicum*) signifiant « caillou », le silicium est l'élément le plus abondant sur Terre (25,7% de la croûte terrestre) juste après l'oxygène.



**Figure I.1** – (a)<sup>1</sup> Quartz naturel composé majoritairement de dioxyde de silicium et (b)<sup>2</sup> silicium ultra-pur cristallin à l'état massif.

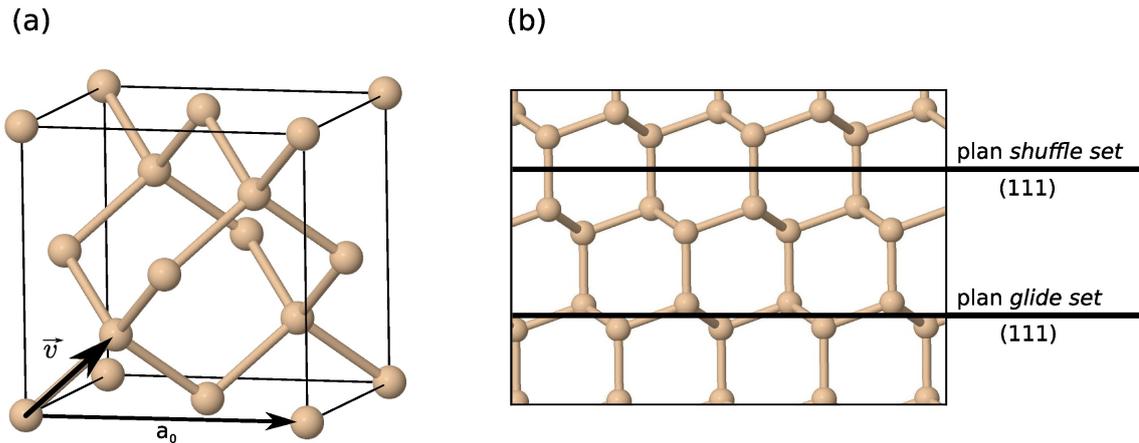
Sa forte réactivité avec l'oxygène mène à la formation d'oxydes de grande stabilité et conduit à ce que le silicium soit présent naturellement uniquement sous forme de silice (dioxyde de silicium,  $\text{SiO}_2$ ) et de silicate ( $\text{SiO}_4$ ) [Fig. I.1(a)<sup>1</sup>]. Plusieurs techniques permettent d'extraire le silicium de ces composés. Il est notamment possible d'obtenir des monocristaux de très grandes dimensions (jusqu'à un diamètre de 20 cm pour une longueur de plusieurs dizaines de centimètres) et d'une très grande pureté [Fig. I.1(b)<sup>2</sup>]. Présentant une quasi-perfection cristalline, ces monocristaux sont principalement destinés à l'industrie de la microélectronique. En temps que corps pur (dopé ou non) et en raison de ses propriétés électroniques remarquables (cf. partie I.1.1.4), le silicium est abondamment utilisé dans la fabrication de composants électroniques et de cellules photovoltaïques. Associé à d'autres matériaux, on retrouve le silicium dans la fabrication de nombreux alliages métallique (aciers, fontes, alliages légers à base d'aluminium), ainsi que dans la constitution de quantités de dérivés minéraux (par exemple, le carbure de silicium) ou organiques (par exemple, les silicones ; à ne pas confondre avec le mot anglais *silicon* qui se traduit en français par silicium) aux applications multiples. [Lide 95]

### I.1.1.2 État solide du corps pur

Le silicium (Si) est un non-métal de la colonne IV-B de la classification périodique des éléments et de masse atomique moyenne 28,0855 g/mol. Sur Terre, dans les conditions normales de température et de pression, le silicium est à l'état solide, son point de fusion est à 1687 K et son point d'ébullition à 3538 K [Lide 95]. Il cristallise en une structure cubique de type diamant [deux structures cubiques à faces centrées décalées l'une par rapport à l'autre du vecteur  $\vec{v} = a_0/4 \cdot [1\ 1\ 1]$ , Fig. I.2(a)], avec

1. Quartz des mines de la Gardette, France. Photographie de Didier Descouens sous licence Creative Commons.

2. Photographie sous licence Creative Commons. <http://images-of-elements.com/silicon.php>

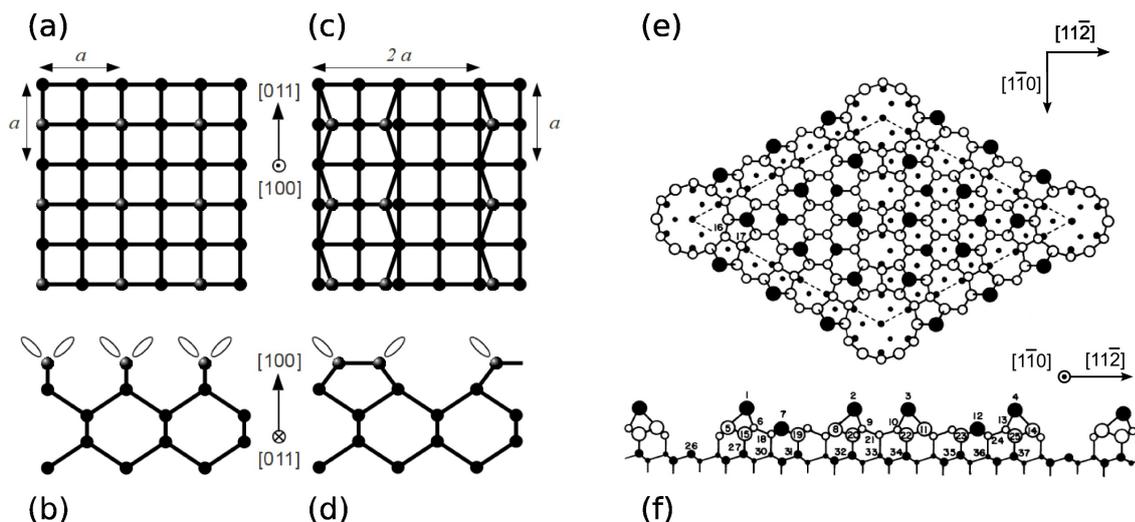


**Figure I.2** – (a) Maille de type cubique diamant du silicium, de paramètre de maille  $a_0$ . (b) Plan (011) du silicium avec indication des plans *shuffle set* et *glide set*.

un paramètre de maille  $a_0 = 5,4307 \text{ \AA}$  et une densité de  $2,33 \text{ g/cm}^3$  [Lide 95]. Les atomes de silicium sont alors coordonnés 4 fois avec une distance inter-atomique théorique  $d = a_0 \cdot \sqrt{3}/4 = 2,3516 \text{ \AA}$ . Les plans les plus denses de cette structure cristalline sont ceux de type  $\{111\}$  et  $\{100\}$ . De symétrie hexagonale, les plans de type  $\{111\}$  sont repartis en deux sous ensembles qui jouent un rôle primordial dans les mécanismes de la plasticité du cristal : le *glide set* et le *shuffle set*<sup>3</sup> [Fig. I.2(b)]. À l'état cristallin, le silicium présente un aspect métallisé gris foncé aux reflets bleutés [Fig. I.1(b)].

Les connaissances sur la structure du silicium à l'état amorphe sont encore imparfaites et la littérature est parcourue d'intenses débats. Un certain nombre d'études décrivent cette structure comme étant para-cristalline, c'est à dire composée d'amas cristallins dans une matrice amorphe. Proposé pour la première fois il y a tout juste 50 ans [Hosemann 62], le modèle para-cristallin est de nos jours toujours activement soutenu [Treacy 12]. Néanmoins, une étude récente tend à contredire ce modèle, notamment en raison d'une énergie de cohésion très élevée, mais elle n'est pas encore arrivée à déterminer une structure spécifique de la phase amorphe en excellent accord qualitatif et quantitatif avec l'expérience [Pedersen 13]. La littérature considère plus largement la description de la structure du silicium amorphe par un réseau aléatoire continu (*continuous-random-network*, CNR), initialement introduit par Zachariasen *et al.* en 1932 [Zachariasen 32] et récemment déterminé comme étant la structure de silicium amorphe de plus basse énergie [Barkema 00]. Dès lors, de nombreuses études expérimentales [Fortner 89, Roorda 91, Laaziri 99] ou numé-

3. Les ensembles de plans *shuffle* et *glide* sont ainsi nommés pour des raisons historiques. En effet, les dislocations contenues dans le *shuffle set* étaient initialement considérées mobiles par diffusion d'atomes, alors que celles contenues dans le *glide set* étaient considérées mobiles par glissement. Même s'il s'est avéré par la suite que ce ne soit pas exact, la terminologie a été conservée.



**Figure I.3** – Surface (100) non reconstruite de symétrie  $p(1 \times 1)$  vue de dessus (a) et vue de profil avec les liaisons pendantes symbolisées par des ellipses (b). Surface (100) reconstruite de symétrie  $p(2 \times 1)$  vue de dessus (c) et de profil (d). Vue de dessus (e) et de profil (f) de la surface (111) reconstruite suivant le modèle du défaut d’empilement-dimère-adatome (*dimer-atom-stacking fault*, DAS). La cellule unitaire ( $7 \times 7$ ) est indiquée par des tirets. Les numéros identifient les 37 atomes de base des 4 premières couches atomiques, les autres atomes de la cellule étant obtenus par symétrie. (e) et (f) sont extraites de [Brommer 92].

riques [Bernstein 06, Talati 09, Fusco 10] ont porté, notamment, sur la mesure ou le calcul des propriétés physiques du silicium amorphe. Dans ce contexte, le silicium amorphe pur est considéré comme un système modèle pour les matériaux covalents amorphes, les différences entre les propriétés du silicium amorphe et cristallin illustrant alors parfaitement l’influence du désordre sur la physique de l’état solide de tels matériaux [Roorda 91]. Comme dans le cristal, les atomes sont très majoritairement coordonnés quatre fois, mais la densité du silicium amorphe est approximativement 2% plus faible que celle de son homologue cristallin [Laaziri 99]. Enfin, à l’instar de tout matériau amorphe, l’ordre observé à courte portée disparaît totalement à longue portée.

### I.1.1.3 Reconstruction des surfaces libres

Les surfaces libres du silicium cristallin présentent une grande variété de reconstructions largement observées et étudiées. Ici, nous considérerons particulièrement les surfaces de bas indices, les plus stables, dont les reconstructions sont bien connues et qui font partie des surfaces libres utilisées dans ce travail : celles de type  $\{100\}$  et  $\{111\}$ .

D’une apparente simplicité [Fig. I.3(a-b)], les surfaces libres de type  $\{100\}$  n’en subissent pas moins des reconstructions assez complexes [Chadi 79, Balamane 92, Ramstad 95]. Afin de réduire les liaisons pendantes résultant de la création de la

surface libre, les atomes de surface se réorganisent en dimères en formant une liaison dans la direction  $\langle 110 \rangle$  [Fig. I.3(c-d)]. Cette reconstruction périodique suivant un rectangle de largeur  $a$  et de longueur  $2a$ , est dite  $p(2 \times 1)$  ou modèle de chaîne à liaison  $\pi$  de Pandey [Pandey 81]. De plus, les charges de surface tendent à se répartir de manière asymétrique entre les deux atomes du dimère, ce qui l’amène à s’incliner, un atome se retrouvant alors plus proche de la surface comparativement à l’autre.

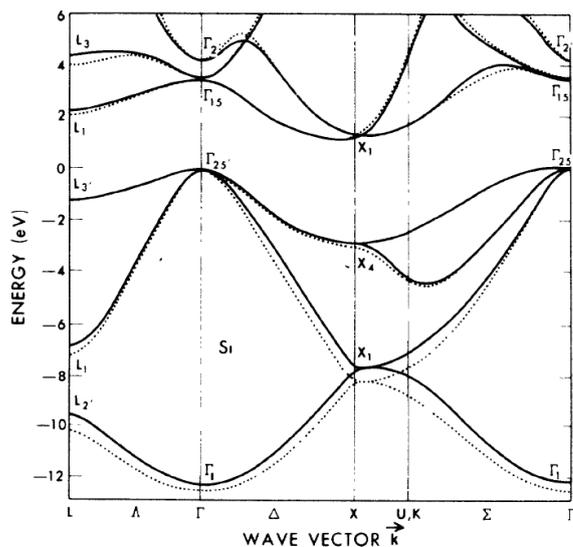
À température ambiante, une surface libre de type  $\{111\}$  présente elle aussi une reconstruction de Pandey ( $2 \times 1$ ). Un recuit entre 200 et 350°C la transforme en une surface reconstruite ( $7 \times 7$ ), une reconstruction parmi les plus complexes mais aussi parmi les plus étudiées [Balamane 92, Brommer 92, Bechstedt 01]. Découverte il y a une cinquantaine d’années [Schlier 59], cette reconstruction ne fut décrite que 25 ans plus tard [Takayanagi 85] par le modèle du défaut d’empilement-dimère-adatome (*dimer-adatom-stacking fault*, DAS) tel que représenté à la figure I.3(e-f). Une partie entière de cette thèse pourrait être consacrée à cette reconstruction. Mais ne s’agissant pas du sujet premier de ce travail, le lecteur souhaitant de plus amples informations sur cette reconstruction est invité à consulter les références proposées.

Il est à noter que, même si les réarrangements de surfaces induisent forcément une relaxation des couches atomiques de la proche surface, celle-ci demeure négligeable. En effet, la reconstruction reste le mécanisme prépondérant pour minimiser l’énergie de surface des matériaux covalents. Les liaisons pendantes très réactives de tels matériaux constituant une part significative de l’énergie des surfaces libres, la reconstruction, qui réduit le nombre de liaisons pendantes, est ainsi prédominante.

Enfin, en complément de cette sous-partie et des nombreux travaux dont regorge la littérature, il peut être intéressant de se référer à la revue complète — quoique relativement ancienne — effectuée par Haneman [Haneman 87] des structures de ces deux surfaces, ainsi que des techniques d’observation et de caractérisation associées.

#### I.1.1.4 Quelques propriétés électroniques et optiques du silicium

Le silicium est un semi-conducteur intrinsèque à bande interdite (*gap*) indirecte, comme mis en évidence par la structure de bande de la figure I.4 [Chelikowsky 74]. La valeur du *gap* (1.1 eV) étant proche des plus basses énergies du spectre visible, le silicium est un excellent candidat pour les applications photovoltaïques. L’introduction d’impuretés dans le matériau pur en substituant certains atomes de silicium par des atomes des colonnes III (élément dit accepteur, ayant un électron de moins que le silicium) ou V (élément dit donneur, ayant un électron de plus que le silicium), permet d’augmenter la conductivité électrique linéairement avec la densité d’impuretés. Suite à ce dopage, le silicium devient un semi-conducteur extrinsèque

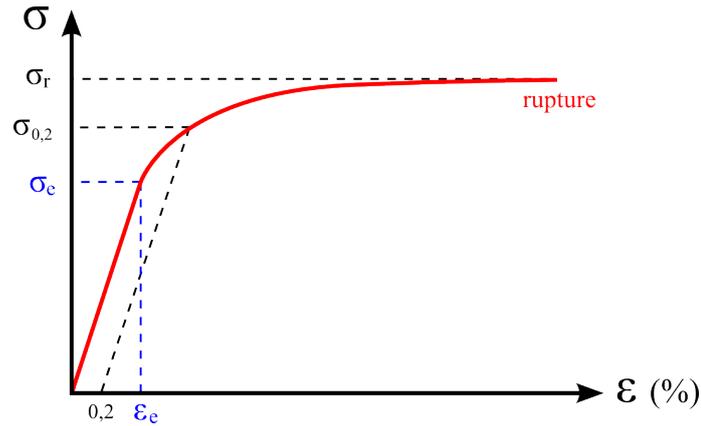


**Figure I.4** – Structure de bande du silicium obtenue par des calculs *ab-initio* utilisant des pseudo-potentiels. Extrait de [Chelikowsky 74].

de type p ou n suivant le type des impuretés introduites (type III ou V, respectivement). Cependant, même après dopage, la mobilité électronique du silicium reste inférieure à celle des semi-conducteurs composites du groupe III-V (GaN, InSb, ...). De plus, le caractère indirect de son *gap* ne lui permet pas de produire les effets opto-électroniques observés avec ces mêmes semi-conducteurs composites ; effets notamment mis à profit dans la fabrication de diodes lasers. Concernant ce dernier point, une nouvelle morphologie a été découverte dès 1956 [Uhlir 56, Turner 58] : le silicium poreux. Composé de nanocavités pouvant atteindre 50% du volume total, Canham *et al.* [Canham 90] ont constaté qu'elle permettait au silicium d'être luminescent dans le visible à température ambiante. Même si ce phénomène n'est pas encore aujourd'hui bien compris, l'opto-électronique ne semble donc pas totalement inaccessible au silicium [Ledoux 99].

### I.1.2 Élasticité du cristal massif

Le régime de déformation élastique caractérise la déformation réversible d'un matériau : lorsque la contrainte ayant provoqué la déformation n'est plus appliquée, le matériau retrouve sa forme d'origine. En principe, tous les matériaux peuvent se déformer élastiquement, avec plus ou moins d'ampleur suivant leur rigidité et la contrainte appliquée. La rigidité d'un matériau est quantifiée par différents modules d'élasticité suivant qu'il s'agisse d'une déformation en traction, cisaillement ou compression. Dans le cas d'un matériau isotrope, il s'agit du module d'Young  $E$ , du module de cisaillement  $\nu$  et du module de compression isostatique (*bulk modulus*)



**Figure I.5** – Évolution de la contrainte appliquée en fonction de la déformation total du matériau, lors d'un essai de traction. La première partie linéaire correspond au régime de déformation élastique ( $\propto E$ ) alors que la partie non linéaire correspond au régime de déformation plastique. On définit alors la limite d'élasticité soit par la contrainte critique  $\sigma_e$  (de l'anglais *yield stress*), soit par la contrainte critique de l'ingénieur à 0,2 % de déformation plastique  $\sigma_{0,2}$ . La contrainte limite à la rupture du matériau est  $\sigma_r$ .

$B$ , respectivement. Dans le cas de matériaux anisotropes, la réponse élastique diffère suivant la direction considérée. On définit alors un facteur d'anisotropie qui vaut 1 lorsque le matériau est isotrope et qui s'écrit dans le cas d'une structure cristalline de symétrie cubique :

$$A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}} . \quad (\text{I.1})$$

$c_{11}$ ,  $c_{12}$  et  $c_{44}$  correspondent aux phénomènes de dilatation, cisaillement simple et cisaillement pur, respectivement. Toutes ces constantes qui sont reliées entre elles par des relations bien connues [Hirth 82], permettent d'associer une déformation à une contrainte dans le cadre de la théorie de l'élasticité linéaire. Dans le cas du silicium massif, on admet les valeurs suivantes (en GPa) :  $c_{11} = 165,7$ ,  $c_{12} = 63,9$  et  $c_{44} = 79,6$  [Hirth 82]. Notons que le caractère modèle du silicium se retrouve dans son degré d'anisotropie :  $A = 1,56$  pour le silicium, ce qui est similaire au facteur d'anisotropie du germanium ( $A^{\text{Ge}} = 1,66$ ) et reste proche de celui du carbone diamant ( $A^{\text{C-diamant}} = 1,21$ ). Les constantes d'élasticité d'un matériau anisotrope sont souvent réduites à un module d'Young dépendant de la direction cristallographique considérée. Les valeurs de  $E$  théoriques pour le silicium massif s'échelonnent de 135 à 190 GPa [Wortman 65, Wu 08].

La limite d'élasticité  $\sigma_e$  est atteinte lorsque la déformation du matériau devient irréversible. On entre alors dans le régime de déformation plastique que nous détaillons dans la section suivante I.1.3. Néanmoins, la définition exacte de  $\sigma_e$  n'est pas triviale. Expérimentalement, en science des matériaux, on considère généralement la limite d'élasticité comme atteinte lorsque le matériau se déforme plastique-

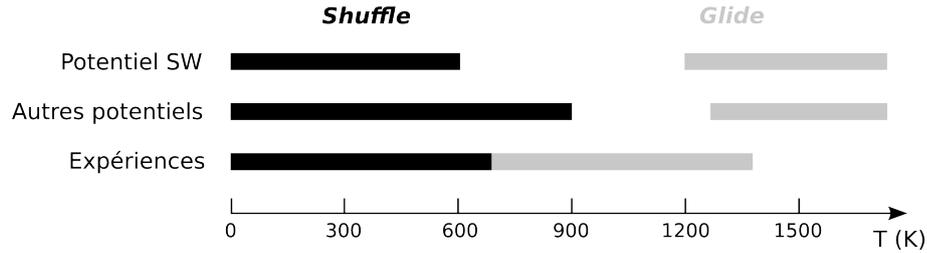
ment de façon homogène. Dans le cas d’un matériau polycristallin, chaque grain est ainsi déformé plastiquement.  $\sigma_e$  est alors sensée être obtenue par l’analyse de l’évolution de la contrainte subie par ce matériau en fonction de sa déformation (Fig. I.5). Cependant, déterminer la limite entre la zone linéaire et le début de la zone de déformation plastique est rarement aisée et souvent impossible : la transition élasto-plastique reste relativement floue, notamment en raison de l’apparition d’un régime de microplasticité — par opposition à la macroplasticité — associé à des mouvements de dislocations à courte distance [Kocks 03]. Dans ce contexte, le critère  $\sigma_{0,2}$  utilisé couramment pour définir la limite d’élasticité correspond à la contrainte pour laquelle le matériau se déforme plastiquement de 0,2 % (Fig. I.5). Bien qu’utilisé avec succès à des fins de comparaison, ce critère n’en reste pas moins aucunement basé sur une quelconque relation physique entre la contrainte appliquée et la déformation réelle. Néanmoins, ce critère à 0,2 % a été validé expérimentalement sur des systèmes monocristallins [Spätig 93, Bonneville 97] et reste valide dans le cas de matériaux microcristallins. Notons que même s’il s’avère inadéquat dans le cas de matériaux nanocristallins [Saada 07, Li 08], ce critère a été adapté pour permettre l’estimation fine de la limite d’élasticité dans de tels matériaux [Thilly 09].

### I.1.3 Plasticité du cristal massif

#### I.1.3.1 Fragilité et ductilité du cristal

Un matériau peut se déformer plastiquement suivant un mode fragile ou un mode ductile. Lorsque la déformation plastique s’effectue par l’intermédiaire de fissures, le comportement du matériau est dit fragile. Pour les matériaux à l’état cristallin, ces défauts se propagent suivant les plans de clivage qui correspondent notamment aux plans denses du cristal. Dans ce mode, la rupture du matériau est très rapide et la relaxation des contraintes élastiques par un quelconque réarrangement atomique est négligeable. D’une autre côté, si la déformation mène à la formation de dislocations, le comportement du matériau est dit ductile. Les dislocations modifient alors suffisamment la structure cristalline pour relaxer une partie, voir la totalité des contraintes élastiques.

La plupart des matériaux semi-conducteurs sont fragiles à basse température et ductiles à haute température. Il existe donc une transition entre les modes fragile et ductile quand la température augmente. La température de cette transition est cependant fortement dépendante des conditions de la déformation : l’orientation cristallographique, la présence de défauts et la vitesse de déformation sont autant de paramètres influant sur la température de la transition fragile/ductile. Dans le cas du



**Figure I.6** – Températures auxquelles se manifestent les modes de plasticité *glide* et *shuffle* lors de simulations classiques et d’expériences. Adapté de [Brochard 11].

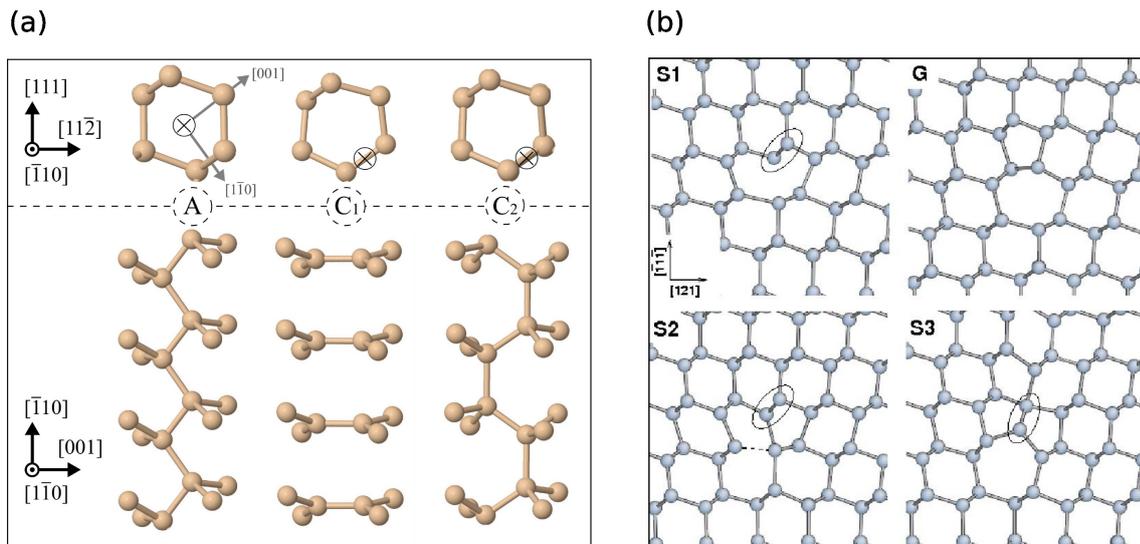
silicium massif, cette transition est très abrupte (quelques degrés) et sa température est établie entre 550 et 800°C suivant les conditions [Hirsch 91, Roberts 94]. La transition fragile/ductile a parfois été associée à une transition entre la formation des dislocations dans le *shuffle set* et le *glide set* [Koning 98] mais son origine apparaît aujourd’hui plus complexe : même si les structures de cœur des dislocations ainsi que leur mobilité semblent y jouer un rôle déterminant [Pizzagalli 11], la compréhension de cette transition est encore, si ce n’est le sujet principal, au moins la toile de fond de nombreuses recherches portant sur les propriétés mécaniques des semi-conducteurs.

### I.1.3.2 Les dislocations

Pour les matériaux à structure cubique diamant — dont le silicium est ici, nous le rappelons, considéré comme le modèle —, les mécanismes de glissement se produisent dans les plans denses de type  $\{111\}$ . Suivant le contexte, les dislocations pourront donc glisser soit dans le *glide set*, soit dans le *shuffle set* [Fig. I.2(b)], ouvrant la voie à des mécanismes de plasticité complexe [Hirth 82, Rabier 01].

À haute température, alors que le silicium est ductile, seules des dislocations dissociées glissant dans le *glide set* ont été observées [Ray 70]. À l’opposé, dans le régime fragile à basse température, une très haute pression de confinement permet l’observation de dislocations non-dissociées se propageant dans le *shuffle set* [Rabier 01]. Enfin, il a été clairement confirmé par des études numériques que le type des dislocations présentes dans le matériau et leur système de glissement, vont effectivement dépendre du régime considéré [Godet 09a]. Dans le régime des basses températures et fortes contraintes, les dislocations ne sont pas dissociées et sont localisées dans le *shuffle set*. Il s’agit généralement de dislocations parfaites de caractère essentiellement vis ou  $60^\circ$ <sup>4</sup>, et de vecteur de Burgers  $\vec{b} = \frac{a_0}{2} \langle 110 \rangle$ . Dans le régime des hautes températures et basses contraintes, les dislocations sont dissociées et par conséquent localisées dans le *glide set* puisque le *shuffle set* ne peut pas contenir

4. Une dislocation est appelé ainsi en référence à l’angle entre son vecteur de Burgers et sa ligne.



**Figure I.7** – Structures de cœur de caractère vis (a) ou  $60^\circ$  (b) possibles dans le silicium cubique diamant. (a) extrait de [Guénolé 10] et (b) extrait de [Pizzagalli 09].

de défaut d'empilement stable. Ces dislocations partielles, dites de Shockley, sont généralement de caractère  $30^\circ$  ou  $90^\circ$ , et de vecteur de Burgers  $\vec{b} = \frac{a_0}{6} \langle 112 \rangle$ . Les domaines d'existence de ces deux régimes sont résumés à la figure I.6.

La structure cristalline des cristaux réels n'est que rarement parfaite, et peut contenir une certaine densité de dislocations pré-existantes épinglees à des défauts ponctuels ou des précipités. Ainsi, lors de la déformation plastique à relativement faible contrainte, les dislocations pourront se multiplier à partir de celles pré-existantes par le mécanisme bien connu des « sources de Frank-Read » [Hirth 82, p. 751].

### I.1.3.3 Structure de cœur des dislocations parfaites non dissociées

La transition entre la plasticité des régimes haute température / basse contrainte et basse température / haute contrainte n'est pas encore bien comprise. Même si elle peut être gouvernée par la seule nucléation des dislocations [Godet 09b], les processus de transformation de cœur et de dissociation des dislocations parfaites pourraient jouer un rôle dans les mécanismes atomiques à l'œuvre lors de cette transition [Pizzagalli 11].

Les simulations atomistiques ont permis de connaître les structures de cœurs des dislocations présentes dans le silicium, avec plus ou moins de certitude. Deux configurations de cœur sont aujourd'hui considérées comme possible pour les dislocations vis non-dissociées : la configuration A dans le *shuffle set* et  $C_2$  dans le *glide set* [Fig. I.7(a)]. Ces deux cœurs sont stables, celui de configuration  $C_2$  l'étant d'avantage que celui de configuration A. Néanmoins, seul le cœur A est mobile dans le régime basse température / haute contrainte. Dans le régime haute température / basse

contrainte, la transformation du cœur  $A$  *shuffle* en cœur  $C_2$  *glide* — par l’intermédiaire du cœur  $C_1$  [Guénoles 10] — pourrait expliquer la transition entre les deux régimes basse / haute température. Il reste cependant à comprendre le mécanisme de dissociation de  $C_2$  en deux dislocations partielles responsables de la plasticité dans le régime des hautes températures [Pizzagalli 11].

Le second type de dislocation parfaite non dissociée est la dislocation  $60^\circ$  localisée dans le *shuffle set*. Dans le régime basse température / haute contrainte, quatre structures de cœur ont été calculées et la structure nommée  $S_1$  a longtemps été considérée comme celle du cœur des dislocations  $60^\circ$  [Fig. I.7(b)]. Récemment, des calculs ont montrés que ce cœur est instable, les configurations possibles étant alors  $G$  et  $S_3$ . Ces dernières n’étant pas mobiles, le cœur  $S_1$  apparaît comme une configuration de transition, existant uniquement lors du mouvement de la dislocation sous très forte contrainte et se transformant en cœur  $S_3$  — avec un court passage par la structure  $S_2$  [Fig. I.7(b)] — lorsque les contraintes deviennent trop faibles [Pizzagalli 11].

Notons que les processus que nous venons de décrire sont établis dans le cas du silicium, considéré alors comme modèle de matériau covalent. Il n’est cependant pas certain qu’ils puissent s’appliquer aux autres semi-conducteurs [Pizzagalli 11]. Ainsi, le comportement des dislocations dans le silicium apparaît nettement plus spécifique que ce qu’il devrait être dans un « bon » matériau modèle. Devant une telle complexité, certains qualifient le silicium de matériau pathologique dès lors que des dislocations sont en jeu [Rabier 12a].

## I.2 Nano-objets 1D de silicium

La norme ISO/TS 27687 définit de manière très précise le terme de nano-objets (NOs) et la définition que nous utilisons dans cette thèse est peut être différente, quoique légèrement plus souple. Ainsi, nous considérerons un NO comme étant un système isolé dont une des dimensions — la dimension que nous appellerons nanométrique — est de l’ordre ou inférieure à 100 nm, tout en envisageant aussi des dimensions de plusieurs centaines de nanomètres. Nous distinguons différentes classes de NOs en fonction du nombre de dimensions non nanométriques : les nano-objets à zéro dimension (nano-point, nano-plot, ...), à 1 dimension (*wisker*, nano-fil, nano-pilier, ...) et à 2 dimensions (film mince, lame mince, ...). Avec cette définition, parler de NOs à 3 dimensions n’a pas de sens : il s’agit alors plutôt de matériaux nanostructurés. Nous avons choisi de considérer pour notre étude des nano-objets à 1 seule dimension (NO-1D) et plus particulièrement les nano-fils (NFs) et nano-piliers (NPs).

## I.2.1 Élaboration

### I.2.1.1 Les techniques de fabrication

Pour fabriquer un NO-1D, il est possible d’utiliser aussi bien une approche dite *top-down* qu’une approche dite *bottom-up*. L’approche *top-down* consiste à réduire les dimensions d’un objet macroscopique à une taille nanométrique. Nous considérerons particulièrement la lithographie et la gravure par faisceau d’ions focalisés (*Focus ions beam*, FIB) qui restent les techniques majoritairement utilisées pour réaliser des NOs-1D. L’approche *bottom-up* utilise des propriétés physico-chimiques organisant spontanément les atomes pour former des structures simples. Aujourd’hui en plein essor, cette approche peut être considérée comme proche des mécanismes naturels. Nous considérerons particulièrement les procédés de croissance VLS (*vapor liquid solid*) qui sont parmi les plus utilisés pour réaliser des NOs-1D [Lahmani 04].

La lithographie, et plus particulièrement la photolithographie, permet d’obtenir rapidement un grand nombre de NOs-1D dont les dimensions « nanométriques » sont de l’ordre de la centaine de nanomètres, voir légèrement moins dans le cas des dernières évolutions technologiques. Elle consiste à inscrire des motifs dans un film de « résine » photosensible à l’aide d’un faisceau de photons (domaine visible) passant à travers un masque. Cette « résine » est alors utilisée pour transférer le motif sur le matériau de l’expérience (gravure ionique, attaque chimique, etc.) avant d’être supprimée. Cependant, des phénomènes de diffraction de la lumière aux bords opaques du masque empêchent fondamentalement la production d’objets plus petits, de l’ordre de la dizaine de nanomètre, indispensables aux nano-sciences ou aux nano-technologies. Des techniques lithographiques dites « émergentes » peuvent être employées (nano-impression, microscopie en champ proche, ...), mais elles restent pour le moment confinées à l’échelle du laboratoire et pour des besoins spécifiques, notamment en raison de leur coût ou de leur lenteur. Enfin, même si ces méthodes émergentes produisent des nanostructures aux dimensions adéquat pour, par exemple, étudier l’ingénierie des contraintes [Jacobsen 06], la lithographie est aujourd’hui peu utilisée en laboratoire pour fabriquer des NFs.

La gravure par FIB est en revanche beaucoup plus couramment employée dans le contexte du laboratoire, notamment pour la fabrication de NOs-1D destinés à l’étude de propriétés mécaniques, comme des piliers soumis à des essais de compression [Greer 06, Michler 07, Östlund 09, Kaufmann 11] ou des éprouvettes soumises à des essais de traction [Kiener 08, Oh 09, Kiener 11]. Avec des dimensions « nanométriques » minimales de l’ordre de la centaine de nanomètres, ces NOs-1D ne sont pas parmi les plus petits. Mais il convient de garder à l’esprit qu’il s’agit plus d’une

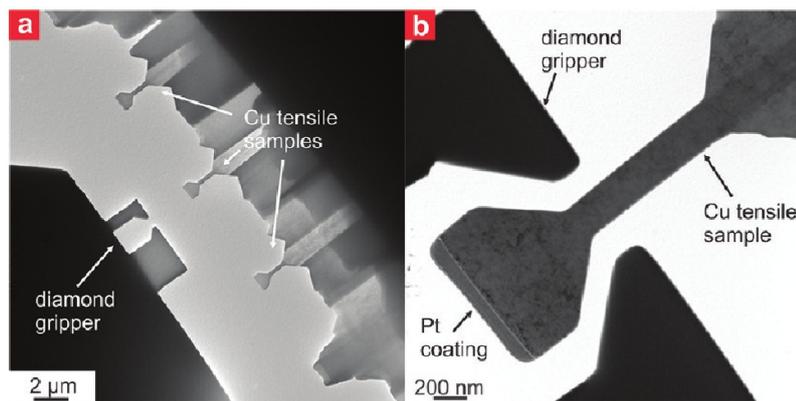
limitation liée aux essais de déformation pratiqués sur ces NOs, que d’une limitation de la technique de gravure par FIB. Enfin, on peut noter que les surfaces des NOs-1D fabriqués par cette technique ne sont pas forcément parfaitement planes. Suivant les méthodes utilisées, elles conservent une inclinaison allant de 0 à quelques degrés [Maaß 09].

Du côté de l’approche *bottom-up*, les techniques de synthèse massivement utilisées reposent sur le mécanisme VLS; elles consistent à faire croître des NFs — notamment par CVD (*chemical vapor deposition*) [Cui 01, Lauhon 02, Zheng 05, Tsakalakos 07, Zhu 09] ou fluide supercritique [Holmes 00] — à partir d’un catalyseur (une gouttelette en fusion ou une nano-particule cristalline, souvent de l’or dans le cas de NFs de silicium) posé sur un substrat solide dans une enceinte saturée d’une phase vapeur contenant l’élément devant constituer le NF. Alors que la gouttelette et l’orientation cristallographique du substrat peut contrôler la forme du NF, la phase vapeur pourra déterminer sa composition chimique (cf. partie I.2.1.2). À côté des techniques de synthèse VLS, on trouve celles utilisant le mécanisme OAG (*oxide assisted growth*) — aussi appelé « évaporation thermique » — qui se caractérise principalement par la vaporisation d’une poudre d’oxyde (par exemple, SiO) permettant ensuite la croissance des NFs [Li 03a, Ma 03, Han 07, Zheng 09]. Enfin, on peut citer deux des autres techniques d’élaboration de type *bottom-up* utilisées pour la réalisation de NFs : l’auto-assemblage en surface et l’utilisation de matrices poreuses [Lahmani 04].

### I.2.1.2 Contrôle de la forme et de la composition

Considérant qu’aucune contrainte ne limite *a priori* la forme de la section et la composition des NFs obtenus par simulation, nous nous focalisons ici sur les expériences. Néanmoins, les possibilités de contrôle expérimental de la forme de la section des NOs-1D sont nombreuses et dépendantes de la technique de fabrication utilisée.

L’élaboration par FIB ne semble à priori pas limiter les formes accessibles. Les sections soumises aux essais de déformation sont généralement de forme circulaire [Michler 07] ou carrée [Kiener 08, Kiener 09], mais les éprouvettes fabriquées pour les essais en traction peuvent avoir des formes complexes [Kiener 08, Kiener 11] (Fig. I.8). Les dimensions « nanométriques » de tels NOs ne sont pas inférieures à la centaine de nanomètres. Comme évoqué précédemment, il s’agit moins d’une limitation de l’élaboration par FIB, que d’une contrainte imposée par les instabilités mécaniques (appareillage, contact avec l’échantillon, etc.) lors des essais de déformation.



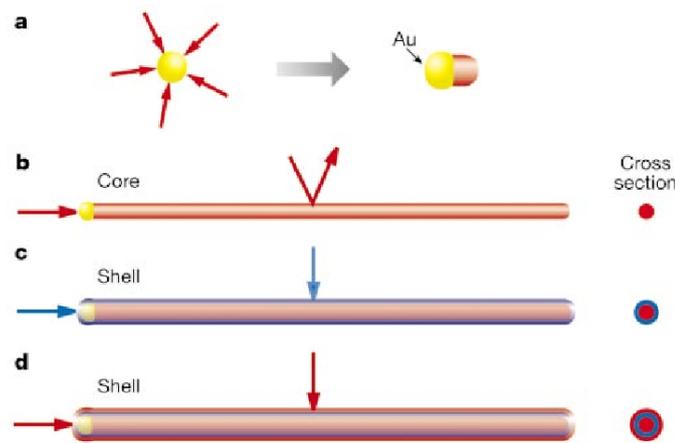
**Figure I.8** – (a) Micrographies de microscopie électronique en transmission d’échantillons taillés par FIB pour des essais de traction. (b) Micrographie de plus fort grossissement montrant un des échantillon aligné avec la pince en diamant, avant un test de déformation. Extrait de [Kiener 11].

C’est en utilisant les méthodes de synthèse précédemment décrites (VLS et OAG) qu’il est possible d’obtenir à la fois des NFs de petit diamètre et un contrôle précis de la forme de leur section. Ainsi, c’est à l’orée du XXI<sup>e</sup> siècle que Holmes *et al.* [Holmes 00] produisirent en masse des nano-fils de silicium (NFs-Si) de diamètres compris entre 40 et 50 nm. En utilisant l’approche VLS en phase supercritique, ils purent modifier l’orientation cristallographique des NFs par le simple contrôle de la pression lors de la réaction. Un an plus tard, Cui *et al.* [Cui 01] synthétisèrent des NFs-Si avec des diamètres allant de 6 à 31 nm et un cœur qualifié de « hautement cristallin ». Ce n’est que peu après, avec cette fois-ci l’approche OAG, que Ma *et al.* [Ma 03] préparèrent des NFs-Si avec des diamètres aussi fins que 1 nm. Aussi, la même année et avec la même approche, Li *et al.* [Li 03a] formèrent des NFs-Si d’approximativement 20 nm de diamètre, mais présentant de multiples formes de sections. Ils mirent alors en évidence une dépendance entre l’axe de croissance et la forme de la section (triangulaire, circulaire, rectangulaire, pentagonale).

On peut noter que des NFs-Si de structure *cagelike* ont été prédits stable par simulations *ab initio* [Menon 99] et synthétisés expérimentalement [Marsen 99].

Le perfectionnement de la synthèse VLS par CVD permet l’élaboration de NFs composés de plusieurs coquilles de différents matériaux [Lauhon 02]. Après une phase de croissance « classique », les conditions de synthèse sont modifiées (type de gaz, température, ...) de façon à former, par CVD, une fine coquille uniforme tout autour du NF. Les conditions de synthèse peuvent être modifiées autant de fois que l’on souhaite créer une nouvelle coquille, ce qui permet l’élaboration de NFs cœur-coquille à la structure relativement complexe (Fig. I.9).

Se pose alors la question de la comparaison rigoureuse de propriétés dépendantes des dimensions, dans le cas de NOs-1D ayant des formes de section différentes.



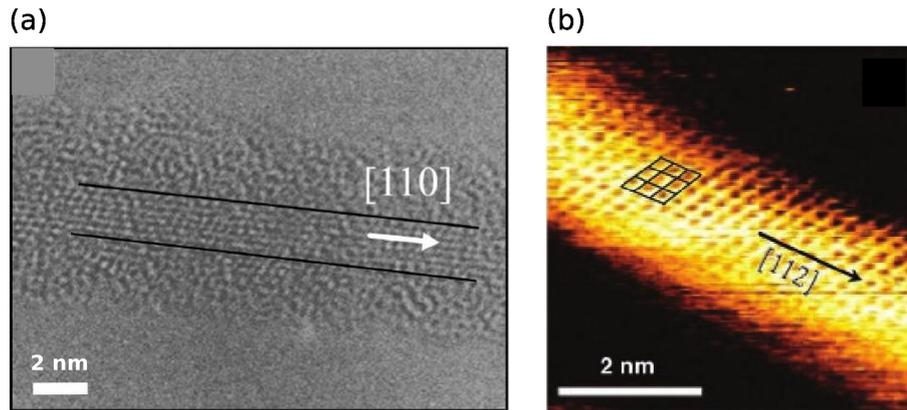
**Figure I.9** – Synthèse d’un NF par CVD. (a) Le catalyseur précipite le gaz de l’enceinte et amène à la croissance d’un NF. (b) Cette croissance unidimensionnelle est maintenue tant que cette réaction est fortement favorable. (c) Les conditions de réaction dans l’enceinte sont modifiées, conduisant à la croissance par CVD d’une mince coquille uniforme sur la surface du NF. (d) En modifiant successivement les conditions de réaction, de multiples coquilles peuvent croître. Extrait de [Lauhon 02].

En effet, un NO-1D circulaire de 10 nm de diamètre peut-il être considéré comme équivalent à un NO-1D carré de 10 nm de côté ? Des NFs de section carrée, rectangle, hexagonale et octogonale ont été étudiés par dynamique moléculaire [Justo 07]. Les auteurs ont ainsi montré que la dimension à prendre en compte pour décrire les effets de taille est la longueur du périmètre, et non les dimensions transversales.

Notons enfin qu’une étude basée sur des simulations atomistiques a montré que l’état de plus basse énergie pour des NFs-Si extrêmement fin ( $d < 6$  nm) consiste en une section pentagonale et une structure polycristalline de symétrie cinq [Zhao 03]. Cependant, il paraît peut probable de pouvoir synthétiser une telle structure : en considérant les techniques décrites précédemment, il semble notamment impossible d’obtenir un NO-1D polycristallin texturé suivant l’axe de croissance.

### I.2.1.3 État des surfaces

En raison, notamment, de la très forte réactivité des liaisons pendantes du silicium, les surfaces des NFs-Si expérimentaux sont généralement recouvertes d’une couche d’oxyde de silicium amorphe. Cette constatation revêt d’autant plus d’importance pour les NFs de très petit diamètre, pour lesquels l’épaisseur de la coquille d’oxyde est proportionnellement plus importante et ne peut donc plus être négligée. C’est ainsi que des NFs-Si d’un diamètre de 6 nm peuvent être composés en réalité d’une coquille d’oxyde de silicium amorphe de 2 nm d’épaisseur et d’un cœur cristallin de 2 nm de diamètre [Fig. I.10(a)] [Cui 01]. Mais de tels NFs-Si extrêmement fins peuvent être obtenus sans aucune oxydation des surfaces, à condition de les



**Figure I.10** – (a) Micrographie par microscopie électronique en transmission à haute résolution d'un SiNF, extraite de [Cui 01]. Les lignes noires indiquent les limites entre le cœur de silicium cristallin et la coquille d'oxyde amorphe. (b) Image par microscopie à effet tunnel en courant constant d'un SiNF à la surface passivée par des atomes d'hydrogène, extraite de [Ma 03]. Aucune coquille d'oxyde amorphe n'y est visible.

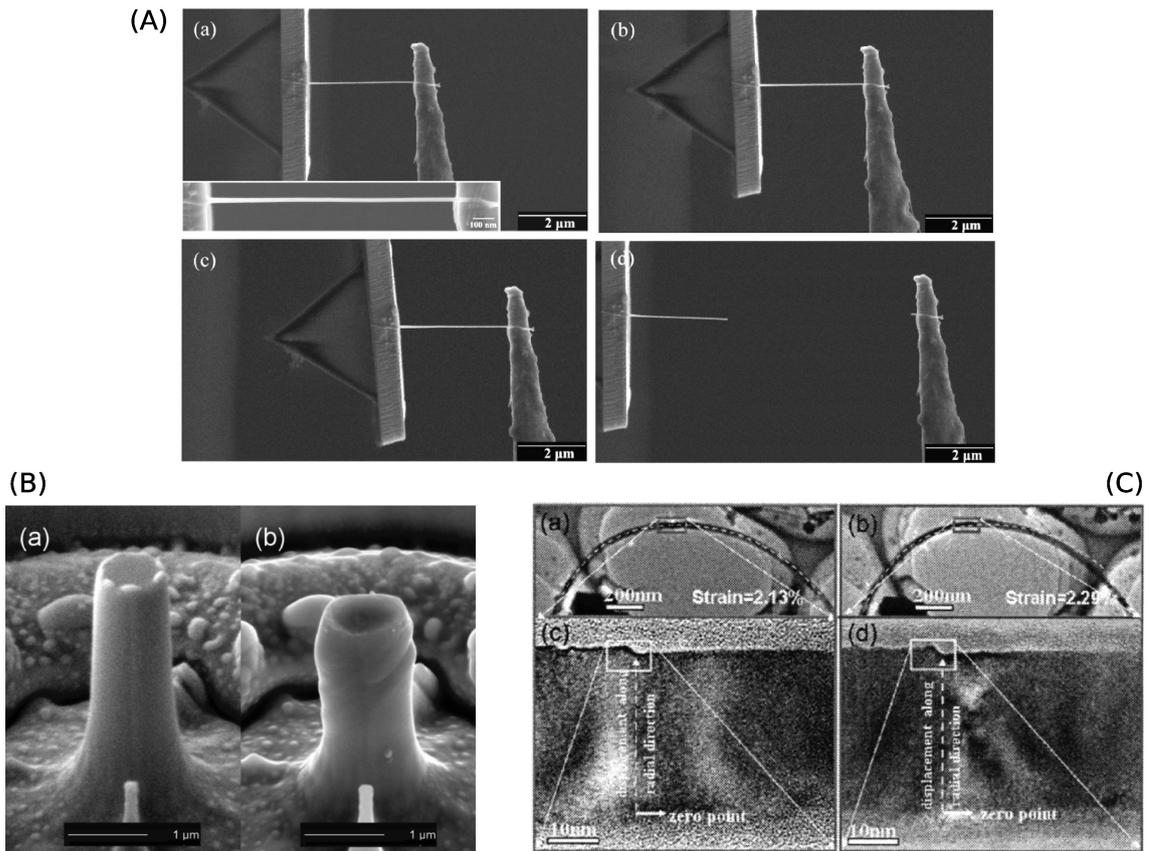
« nettoyer » à l'acide fluorhydrique puis de rendre leurs surfaces chimiquement inactives en saturant les liaisons pendantes à l'aide d'atomes d'hydrogène [Fig. I.10(b)] [Ma 03].

Dans le cas de NOs-1D élaborés par FIB, le substrat à graver subit un intense bombardement ionique tout au long de la procédure de gravure. Le NO-1D ainsi fabriqué présente une importante quantité de défauts en surface et/ou une implantation par les ions du FIB. Dans le cas de NOs-1D en silicium mono-cristallin, les dommages causés par les ions gallium semblent se limiter à la formation d'une couche de silicium amorphe d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur, et il n'a pas été observé une quelconque implantation [Rubanov 04, Östlund 09]. Cependant, l'influence exacte des dommages créés par les ions sur le comportement mécanique de ces NOs-1D n'est pas encore connue [Kaufmann 11].

## I.2.2 Propriétés mécaniques

### I.2.2.1 Mode de déformation

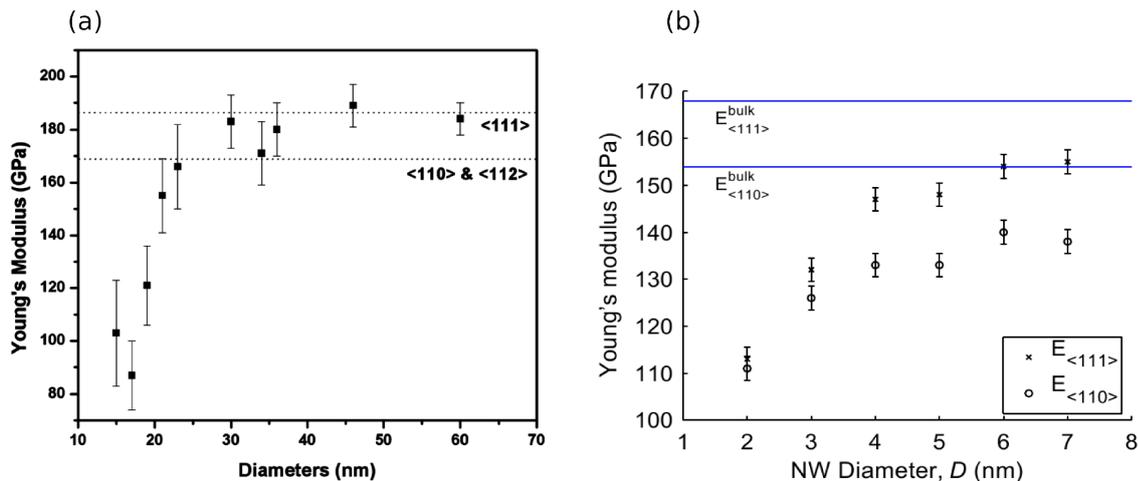
On distingue principalement trois modes de déformation : la tension, la compression et la flexion. Les NOs-1D ayant un rapport longueur/diamètre élevé peuvent aisément être déformés en tension (Fig. I.11(A) [Zhu 09]), mais se prêtent difficilement à l'étude de la flexion et ne peuvent aucunement être comprimés. Pour pouvoir accéder expérimentalement à l'évolution de la structure atomique lors de la déformation, les essais en tension sur de tels NOs-1D peuvent être effectués *in-situ* dans un microscope électronique à transmission (MET) [Kizuka 05, Han 07]. Les essais en compression sont souvent effectués sur des piliers *in-situ*. De tels essais



**Figure I.11** – (A) Série d’images MEB prises lors d’un essai de traction sur un NF-Si ayant un diamètre de 23 nm (extrait de [Zhu 09]). (B) Images MEB d’un micro-pilier de GaAs (a) avant et (b) après compression (extrait de [Michler 07]). (C) Micrographies MET d’un NF-Si soumis à un essai de flexion, à deux étapes de la déformation (extrait de [Zheng 09]).

nécessitent des échantillons de faible rapport longueur/diamètre afin d’éviter toute flexion et avec des dimensions transversales au delà de la centaine de nanomètres afin notamment de conserver une bonne stabilité mécanique lors de la déformation. Suivant les données que l’on souhaite acquérir, ces essais peuvent être réalisés dans un microscope électronique à balayage (MEB) (Fig. I.11(B) [Michler 07]) ou directement sous un faisceau synchrotron [Maaß 09]. Dans ce dernier cas, les piliers doivent avoir des dimensions nanométriques relativement élevées — par exemple un minimum de 500 nm [Bei 08a] —, puisque la sonde synchrotron est généralement de cet ordre de grandeur. Enfin, les NOs-1D de rapport longueur/diamètre intermédiaire ou élevé, sont adaptés aux essais en flexion. Moins contraignant que les deux types d’essais précédents, les essais en flexion peuvent être réalisés dans nombre de dispositifs différents selon les propriétés auxquelles on souhaite accéder, comme un MEB [Hoffmann 06] ou un MET (Fig. I.11(C) [Zheng 09]).

Dans le cas d’un NF déformé en flexion, les régions en tension peuvent avoir des propriétés mécaniques et électriques significativement différentes des régions en



**Figure I.12** – Module d'Young  $E$  de NFs-Si en fonction du diamètre.

(a) résultats expérimentaux (extrait de [Zhu 09]). La direction de croissance des NFs-Si de diamètre supérieur à 20 nm est  $\langle 111 \rangle$  alors que celle des NFs-Si plus fins peut être aléatoirement  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 112 \rangle$  ou  $\langle 111 \rangle$ . Les lignes en pointillées correspondent aux valeurs de  $E$  dans le massif, suivant les directions indiquées.

(b) simulations atomistiques classique par dynamique moléculaire (extrait de [Kang 10]). Module d'Young pour des NFs-Si  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  déformés à 300 K. Les lignes horizontales correspondent aux valeurs de  $E$  dans le massif, suivant les directions indiquées, calculées dans les mêmes conditions que celles des NFs-Si.

compression. Cette asymétrie des propriétés peut, par exemple, être mise à profit pour convertir l'énergie élastique du NF déformé en énergie électrique [Wang 06b]. Il apparaît alors essentiel d'analyser les mécanismes atomiques à l'œuvre lors d'une telle déformation, non seulement pour mieux comprendre la plasticité, mais aussi pour mieux maîtriser les propriétés non-mécaniques qui en découlent. Zheng *at al.* [Zheng 09] ont ainsi directement mis en évidence une asymétrie de la réponse mécanique, avec notamment une augmentation de la zone en compression au détriment de celle en tension lorsque la flexion augmente.

D'un point de vue numérique, le rapport longueur/diamètre peut être choisi avec une grande liberté. Tous les modes de déformation sont ainsi envisageables : la tension [Kang 07, Justo 07, Jing 09a, Kang 10], la compression [Tang 12], la flexion [Jing 09b] et même souvent plusieurs modes sur le même type de SiNFs [Menon 04, Yang 09]. Notons que des études numériques ont aussi abordées un mode de déformation moins répandu : la torsion [Jing 10].

Les principaux résultats obtenus par ces différentes études, aussi bien expérimentales que numériques, sont détaillés dans les paragraphes suivants.

### I.2.2.2 Les constantes élastiques — le module d’Young

Avec la contrainte limite à la rupture, le module d’Young  $E$  est une caractéristique mécanique aisément accessible et ainsi abondamment mesurée et étudiée. Sans vouloir être exhaustif, nous nous limiterons ici à l’évocation de quelques études traitant des NFs-Si.

Des essais de flexion sur des NFs-Si [1 1 1] ont été réalisés la même année par deux équipes différentes. Tabib-Azar *et al.* [Tabib-Azar 05] ont étudié des NFs-Si de diamètre 100–200 nm et ont mesuré des modules d’Young de 93 à 250 GPa. Cependant, les auteurs indiquent que l’incertitude sur la mesure des diamètres ( $\pm 25$  nm) les contraint à ne donner qu’une valeur moyenne de  $E$ , qu’ils définissent à  $210 \pm 40$  GPa. San Paulo *et al.* [Paulo 05] ont, quant à eux, fait porter leur étude sur des NFs-Si de diamètre 60–200 nm et ont mesuré un module d’Young moyen de 186 GPa. Les auteurs de ces deux études relèvent la bonne adéquation entre le module d’Young moyen qu’ils ont mesuré et le module d’Young du silicium massif suivant la direction [1 1 1], soit de 169 à 185 GPa suivant les citations. Malheureusement, ces études ne précisent pas la distribution des modules d’Young en fonction des diamètres des NFs-Si, ce qui aurait probablement pu être mis en perspective des résultats obtenus par Kizuka *et al.* [Kizuka 05]. Ces derniers ont effectué des essais de traction sur des NFs-Si [1 0 0] de très petit diamètre — inférieur à 10 nm — et ont mesuré un module d’Young de  $18 \pm 2$  GPa. Le module d’Young est donc beaucoup plus bas pour un NF-Si avec un diamètre de moins de 10 nm, que pour un NF-Si dont le diamètre est au delà de 100 nm. De plus, les modules d’Young d’une série d’objets micro- voir millimétrique sont compris entre 140 et 170 GPa pour les directions  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  [Kizuka 05], ce qui reste du même ordre de grandeur que pour le cristal massif. Ainsi, il y a une différence d’un ordre de grandeur entre le module d’Young des très petits objets ( $< 10$  nm) et les autres.

L’étude publiée en 2009 par Zhu *et al.* [Zhu 09] apporte un éclairage majeur sur cet effet lié à la dimension des NFs. Les auteurs ont effectué des essais de traction sur 10 NFs-Si ayant des diamètres allant de 15 à 60 nm. La figure I.12(a) représente les modules d’Young en fonction du diamètre des NFs-Si. Les valeurs du module d’Young apparaissent à peu près constantes pour les diamètres supérieurs à 30 nm, et équivalentes aux valeurs du cristal massif. Une décroissance abrupte survient pour les diamètres inférieurs à 30 nm : le module d’Young décroît alors avec le diamètre du NF-Si et perd près de 50% de sa valeur entre les diamètres de 30 nm et 15 nm. Les auteurs n’apportent pas de réponse tranchée pour expliquer cet effet de taille et suggèrent une forte influence des contraintes de surfaces qui sont d’autant plus importantes que les dimensions du NF sont petites. La couche d’oxyde formée

spontanément aux surfaces des NFs-Si aurait aussi pu être un élément de réponse, mais les NFs-Si de cette étude en sont dépourvus — tout du moins, aucune couche n’a été mise en évidence par HRTEM. Zhu *et al.* supputent alors une forte influence des reconstructions de surface, ce qui semble confirmé par des calculs *ab initio* [Leu 08] et ce qui irait dans le sens de la forte influence des contraintes de surface.

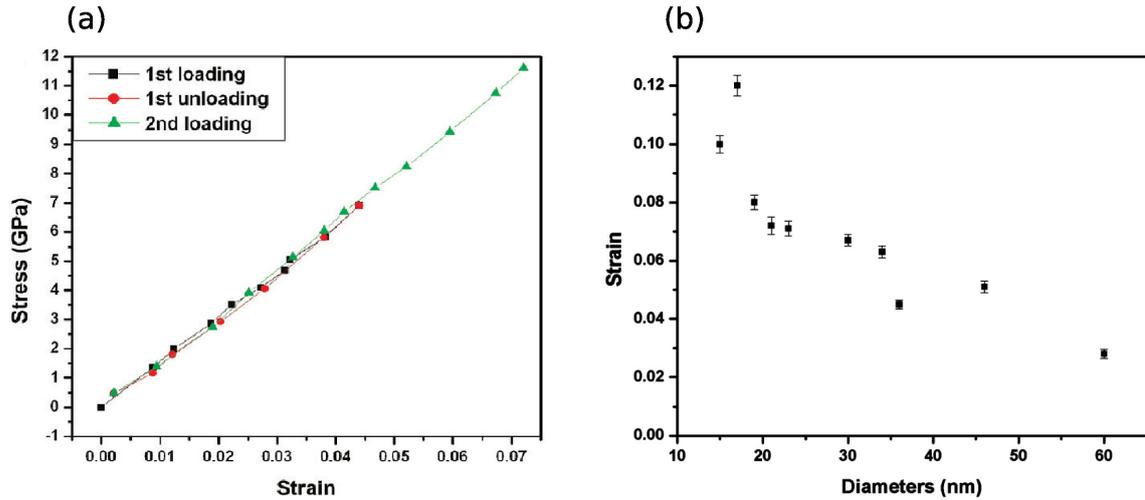
Un tel effet de taille sur le module d’Young de NF-Si est aussi observé lors de simulations atomistiques classiques [Fig. I.12(b)]. Par rapport aux valeurs du massif,  $E$  diminue d’approximativement 30% lorsque le diamètre des NFs-Si devient très petit ( $\approx 2$  nm) [Kang 10]. Par ailleurs, des simulations *ab initio* ont révélé une diminution du module d’Young significativement différente entre des NFs-Si d’axe de croissance  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$ , mais là encore uniquement pour de très petits diamètres [Lee 07, Leu 08].

En ce qui concerne la taille des diamètres des NFs-Si nécessaire à l’observation de la décroissance du module d’Young, il apparaît donc une certaine différence entre les expériences et les simulations atomistiques (Fig. I.12). La structure des surfaces obtenue par les expériences étant généralement différente de celle considérée par les simulations, elle pourrait jouer un rôle important dans l’explication de cette différence [Godet 11]. Enfin, nous noterons qu’un effet de taille sur le module d’Young a également été observé dans le cas de NOs-1D métalliques, avec dans ce cas une augmentation du module d’Young quand la taille diminue [Park 09].

### I.2.2.3 Limite d’élasticité

**Contrainte uniaxiale — expériences** De nombreux essais ont mis en évidence la variation de la limite d’élasticité  $\sigma_e$  en fonction du diamètre des NOs-1D, que ce soit pour les semiconducteurs ou pour d’autres matériaux : plus le NO-1D devient petit, plus  $\sigma_e$  augmente ; le fameux « *smaller is stronger* ». Des essais de traction sur des NFs-Si  $\langle 100 \rangle$  ont notamment mis en évidence une limite d’élasticité de  $5,0 \pm 0,2$  GPa avec une déformation de  $10\% \pm 2$  [Kizuka 05]. De même, avec des essais de compression sur des piliers sub-micrométrique, on obtient une limite d’élasticité similaire de 5,3 GPa [Östlund 09]. Ces valeurs très élevées sont supérieures de deux ordres de grandeur à la limite d’élasticité du cristal massif.

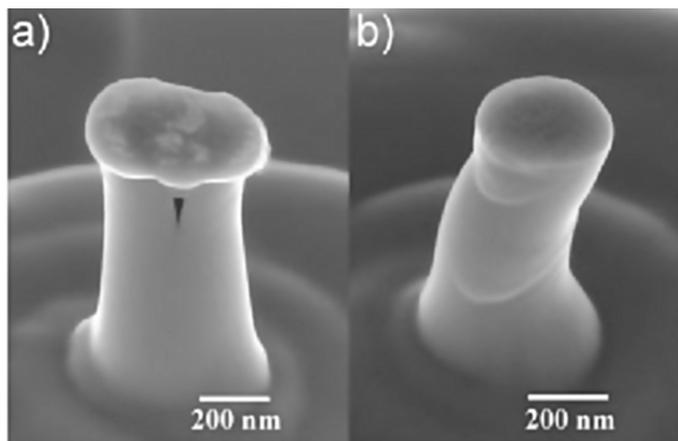
Lorsqu’il n’est pas possible de mesurer la limite d’élasticité (vitesse de déformation trop élevée, régime fragile, etc.), on mesure généralement la limite à la rupture  $\sigma_r$ . Il est alors intéressant de constater un comportement similaire entre  $\sigma_e$  et  $\sigma_r$ . Les essais de flexion réalisés par Hoffmann *et al.* [Hoffmann 06] sur des NFs-Si ont révélé une contrainte limite à la rupture de 12 GPa. Ce résultat a été confirmé par Zhu *et al.* [Zhu 09] qui ont obtenu une contrainte limite à la rupture de près de 12 GPa



**Figure I.13** – (a) Cycle contrainte-déformation caractéristique d'un NF-Si de 23 nm de diamètre, indiquant que la déformation reste élastique jusqu'à près de 12 GPa (7% de déformation). (b) Déformation à la rupture en fonction du diamètre du NF-Si de même type que celui déformé en (a). La contrainte limite à la rupture augmente très fortement pour les NFs-Si de diamètre inférieur à 20 nm. Extraits de [Zhu 09].

lors d'essais en tension sur des NFs-Si de moins de 20 nm de diamètre, avec une déformation à la rupture pouvant aller jusqu'à 12% (Fig. I.13). Notons que la valeur de cette déformation à la rupture est similaire à celle de la déformation à la limite d'élasticité obtenue par Kizuka *et al.* ( $10\% \pm 2$ ) sur des NFs-Si de taille comparable ( $< 10$  nm) [Kizuka 05].

**Contrainte uniaxiale — simulations** Comme nous le décrivons au chapitre suivant, les vitesses de déformation utilisées dans les simulations atomistiques sont forcément beaucoup plus élevées que celles utilisées lors des expériences — une différence d'une dizaine d'ordre de grandeur. Des simulations ont d'ailleurs montrées que la limite d'élasticité de NFs-Si augmente avec la vitesse de déformation [Jing 09a, Jing 09b, Tang 12], mais aussi qu'une vitesse de déformation trop élevée conduit à la perte du caractère élastique des premiers stades de la déformation [Tang 12]. Avec de telles vitesses de déformation, la limite d'élasticité mesurée en simulation est de toute façon significativement plus importante que celle mesurée par l'expérience, rendant délicate toute comparaison directe. Un comportement apparemment contradictoire est observé, avec une diminution du chargement critique de près de 50% lorsque le diamètre de NFs-Si passe de 6,2 à 4,3 nm [Jing 09a]. Cependant, les auteurs ne déterminent pas la contrainte associée à ce chargement. Il est donc difficile de comparer rigoureusement leurs résultats à ceux des autres études que nous présentons ici. Enfin, des simulations ont clairement mis en évidence l'influence de la forme de la section sur la limite d'élasticité des NOs-1D, avec



**Figure I.14** – Nano-piliers de silicium après compression, vues avec un angle de  $45^\circ$  dans un MEB à haute résolution. On distingue nettement deux régimes de plasticité. (a) un régime fragile pour le pilier de 400 nm de diamètre et (b) un régime ductile pour le pilier de 310 nm de diamètre. Extrait de [Östlund 09].

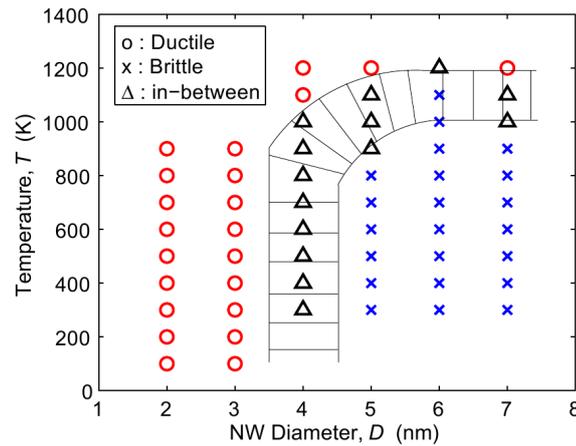
des variations pouvant aller jusqu’à 20% [Jing 09b, Yang 09].

**Flexion** Enfin, dans le cas d’essais en flexion expérimentaux [Hoffmann 06] et numériques [Jing 09b], la limite d’élasticité de NFs-Si tend à diminuer lorsque le rapport longueur sur diamètre augmente. Par exemple, Jing *et al.* [Jing 09b] ont observé que  $\sigma_e$  diminuait de 30% lorsque le rapport longueur/diamètre d’un NF-Si était multiplié par 2.

**Pour résumer** Lorsque la dimension « nanométrique » des NFs-Si diminue, les expériences ont permis d’observer une augmentation de la déformation critique. Cependant, les simulations tendent à indiquer une diminution de la contrainte critique pour les très petits diamètres ( $< 10$  nm). Même si ce résultat était confirmé, il ne s’agirait pas d’une contradiction, puisque nous avons vu dans la partie précédente que la réduction de taille s’accompagne d’une forte baisse du module d’Young permettant ainsi de diminuer la contrainte nécessaire à l’obtention des grandes déformations. En marge des résultats précédents, on peut évoquer le cas de NFs-Si pouvant subir de grandes déformations ( $> 50\%$ ) avant rupture. Ce comportement observé autant expérimentalement [Han 07] que numériquement [Cleri 10] se produit avec des NFs-Si composés d’éléments de structure monocristalline et amorphe.

#### I.2.2.4 Transition fragile/ductile en taille

Nous avons parlé précédemment de l’existence d’une transition entre les modes de plasticité fragile et ductile dans le silicium massif, en fonction de la température (cf. partie I.1.3.1). Dans le cas des NOs-1D, l’expérience a également montré



**Figure I.15** – Répartition des domaines fragile et ductile en fonction du diamètre du NF-Si et de la température. Les cercles correspondent à une fracture ductile, les croix à une fracture fragile et les triangles un mélange des deux régimes. Extrait de [Kang 10].

l'existence d'une transition fragile/ductile, mais en fonction de la taille. Ce fut tout d'abord suite à l'observation de larges zones de déformation plastique à température ambiante dans un NF-Si déformé en tension qu'une telle transition fut suggérée [Han 07]. Mais il fallut attendre la compression de piliers de silicium pour que cette propriété spécifique aux micro- et nano-objets soit observée directement, pour la première fois. Östlund *et al.* [Östlund 09] mirent en effet en évidence, à température ambiante, un comportement ductile dans des nano-piliers de silicium de diamètre inférieur à 300 nm, alors que le silicium massif est fragile à cette même température (Fig. I.14). La même année, les observations de Zheng *et al.* [Zheng 09] sur les zones en tension de NFs-Si déformés en flexion vinrent confirmer cette transition : en effectuant des essais à des vitesses de déformation beaucoup plus lentes que celle habituellement pratiquées [Hoffmann 06], les auteurs ont mis en évidence un comportement ductile par nucléation de dislocations en observant directement par MET la formation de marches atomiques. On peut noter qu'une telle transition fragile/ductile en fonction de la taille existe pour des semiconducteurs composés [Michler 07, Thilly 12] et qu'alors, le comportement ductile est observé jusqu'à des dimensions de quelques  $\mu\text{m}$  voir quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  suivant les matériaux.

Peu d'études numériques ont porté sur la transition fragile/ductile en fonction de la taille. Après avoir suggéré un potentiel semi-empirique à même de modéliser fidèlement la transition fragile/ductile en température [Kang 07], l'étude de Kang et Cai parue en 2010 [Kang 10] fait donc figure de référence. Dans cette dernière étude effectuée sur des NFs-Si déformés en tension à basse température, les auteurs ont observé non seulement une transition fragile/ductile en température, mais aussi en taille (cf. Fig. I.15). Ils ont en effet conclu à un comportement fragile si les SiNFs ont

un diamètre supérieur ou égal à 5 nm et à un comportement ductile si le diamètre est inférieur ou égal à 3 nm. Ainsi, en gardant à l’esprit que les NO-1D étudiés par Kang et Cai sont notamment caractérisés par une absence totale de défauts internes et de défauts de surface, cette étude dévoile une possible transition fragile/ductile dans les NOs-1D pour un diamètre de 4 nm lorsque la température est inférieure à 800 K. Les phénomènes physiques contrôlant cette transition ne sont pas encore compris à l’heure actuelle.

### I.2.2.5 Nucléation des dislocations dans les nano-objets

Comme évoqué dans la partie I.1.3.2 au sujet du silicium massif, les dislocations jouent un rôle primordial dans la plasticité du régime ductile. Il en sera de même dans le cas de NOs-1D, d’autant plus que nous venons de voir qu’ils présentent un comportement ductile même à basse température. Cependant, dans le cas des nanostructures, la densité de défauts de la structure cristalline est très faible — voir nulle — et les dimensions sont trop faibles pour permettre l’activation des sources de Frank-Read. Les dislocations peuvent alors se former depuis les surfaces (ou interfaces) en vainquant la force image créée par la surface. Si on considère le cas simple d’une dislocation vis rectiligne de vecteur de Burgers  $\vec{b}$ , de longueur de ligne  $L$ , à la distance  $l$  de la surface, cette force attractive entre la surface et la dislocation et s’opposant ainsi à la formation de la dislocation dans le matériau, s’écrit :

$$\frac{F}{L} = \frac{\mu b^2}{4\pi l} \quad (\text{I.2})$$

avec  $\mu$  le module de cisaillement du matériau [Hirth 82]. Ainsi, la nucléation s’effectuera sous une contrainte significativement plus élevée que celle nécessaire à l’activation des sources de Frank-Read dans le cristal massif. Cette particularité est essentielle puisqu’il est aujourd’hui suggéré que l’initiation de la plasticité dans les nanostructures est plutôt gouvernée par les processus de nucléation des dislocations que par ceux liés à leur mobilité [Godet 09a]. Toutefois, la présence de marches de surface peut aider significativement la nucléation et diminuer la limite d’élasticité [Godet 04c, Brochard 10].

D’un point de vue expérimental, l’observation de la plasticité se fait souvent *post mortem*. Une telle étude sur des micro-piliers semiconducteurs III-V (GaAs et InSb) déformés plastiquement, a permis l’observation directe des systèmes de glissements [Michler 07, Thilly 12]. Mais, à notre connaissance, peu d’informations sont disponibles sur les dislocations dans les NOs-1D de silicium. Quelques rares expériences *in situ* ont également révélé des dislocations de type  $60^\circ$  qui sont supposées

se propager dans le *shuffle set* dans des NFs-Si [Han 07, Zheng 09]. Aujourd’hui, les simulations atomistiques sont relativement bien adaptées à l’observation des dislocations et de leur nucléation, notamment en raison des échelles de taille et de temps accessibles. Néanmoins, peu d’études se sont intéressées à la structure des dislocations. Par exemple, Kang et Cai ont observés un glissement lors de la déformation en tension de NFs-Si [1 1 0] [Kang 10] sans pour autant pouvoir accéder directement à la structure atomique de la dislocation.

### I.2.2.6 Conclusion

Les propriétés mécaniques des NFs-Si, et plus généralement des NOs-1D semi-conducteurs, apparaissent très particulières, avec notamment une limite d’élasticité en forte hausse accompagnée d’une baisse importante du module d’Young. L’observation d’un régime ductile dans les conditions où le matériau massif présente un régime fragile est aussi une caractéristique surprenante.

Il est aujourd’hui admis que la plasticité dans les nanostructures est plutôt gouvernée par les processus de nucléation en surface. Or, malgré les nombreuses études expérimentales et numériques citées dans ce chapitre, très peu se sont intéressées aux premiers stades de la plasticité dans de tels objets. Pourtant, une description fine, à l’échelle atomique, semble essentielle à la compréhension des mécanismes responsables des modifications des propriétés mécaniques des NOs-1D de silicium. C’est ce que nous nous proposons de faire dans cette thèse.



---

---

# Chapitre II

---

## Méthodes et systèmes

Ainsi qu'évoqué dans l'introduction, nous avons effectué notre étude par l'intermédiaire de simulations numériques à l'échelle atomique, aussi appelées simulations atomistiques. Nous les présenterons dans ce chapitre, en nous focalisant sur les méthodes numériques effectivement utilisées dans cette thèse. Nous détaillerons ensuite les systèmes que nous avons mis en œuvre et qui sont fortement liés au type de méthodes numériques considérées. Enfin, les moyens que nous avons employés pour observer et analyser les structures atomiques obtenues seront présentés à la fin de ce chapitre.

### II.1 Les simulations atomistiques

Les méthodes de simulations dites atomistiques sont l'ensemble des méthodes numériques discrétisant la matière à l'échelle de l'atome. Elles se distinguent des autres méthodes, comme, par exemple, celles discrétisant la matière à l'échelle de la dislocation (dynamique des dislocations) ou celles décrivant la matière par un milieu continu (méthodes des éléments finis). La caractéristique fondamentale d'une méthode de simulation atomistique est la manière de calculer les interactions entre les atomes. Du calcul de ces interactions pourront notamment être obtenues les forces s'appliquant sur chaque atome. L'évolution du système lors d'un essai de déformation pourra ainsi être prévu.

#### II.1.1 Interactions interatomiques

De par la nature même de l'élément discrétisant et du caractère forcément limité des capacités CPU<sup>1</sup>, les simulations atomistiques sont consacrées à l'étude des systèmes de faibles dimensions ; chacune des méthodes atomistiques sera néanmoins plus ou moins précise et plus ou moins adaptée pour une certaine échelle de taille

---

1. Nous utilisons le terme CPU (de l'anglais *Central Processing Unit*) pour désigner la puissance de calcul disponible : nombre et puissance des processeurs, mémoire, etc.

et de temps. Par exemple, il sera convenable d'un point de vue CPU d'utiliser des méthodes de type *ab initio*, plus précises, pour de très petits systèmes (de quelques dizaines à quelques centaines d'atomes), surtout si leur évolution temporelle n'est pas prise en compte. Les méthodes dites *classiques*, moins précises, seront, elles, pertinentes pour des systèmes de plus grande taille (jusqu'à quelques millions d'atomes), évoluant sur des échelles de temps très courtes (quelques nano-secondes). Ces limitations sont le résultat des lois physiques — différentes pour chacune de ces méthodes — prises en compte pour le calcul des interactions interatomiques. Les propriétés et comportements que l'on peut étudier par chacune de ces méthodes pourront aussi être différents.

Ainsi, dans le cadre de ce travail portant sur les mécanismes atomiques à l'origine de la plasticité dans des nanostructures contraintes, nous avons principalement utilisé des méthodes classiques. Les dimensions des systèmes que nous avons étudié sont en effet bien trop importantes pour être accessibles aux simulations *ab initio*. Nous avons tout de même utilisé ces méthodes « premiers principes » afin d'analyser plus en profondeur certains résultats surprenants issus des simulations classiques.

### II.1.1.1 Méthodes classiques — Potentiels semi-empiriques

Dans le cadre des méthodes classiques, les interactions entre les atomes sont décrites par des potentiels interatomiques de formes diverses, ajustés sur des valeurs issues de l'expérience ou de calculs *ab initio*. Cependant, alors que de nombreux potentiels décrivent très fidèlement les propriétés mécaniques des matériaux métalliques, le comportement des matériaux covalents tel que le silicium se révèle plus difficile à modéliser. Pour notre travail, nous avons choisi deux potentiels de formes très différentes. Tout d'abord le potentiel de Stillinger-Weber (SW) [Stillinger 85], robuste et largement utilisé pour décrire les propriétés du silicium cristallin [Godet 03, Godet 04b, Wang 11] et amorphe [Demkowicz 05, Fusco 10, Cleri 10]. Ensuite, un potentiel de type *Modified Embedded Atom Method* (MEAM) [Baskes 89] utilisé avec succès pour l'étude des propriétés mécaniques de NFs-Si [Kang 10]. Enfin, nous avons laissé de côté les potentiels Tersoff [Tersoff 88] et EDIP [Bazant 97] qui décrivent relativement mal les systèmes fortement déformés [Godet 03].

**Potentiel SW** Le potentiel SW proposé par Stillinger et Weber en 1985, est l'une des toutes premières tentatives pour modéliser un semiconducteur à l'aide d'un potentiel classique. Ce potentiel est basé sur la combinaison d'un terme à deux

corps  $\phi_2$  et d'un terme à trois corps  $\phi_3$ , tel que :

$$E = \sum_{i < j} \phi_2(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} \phi_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) . \quad (\text{II.1})$$

avec  $r_{ij}$  la distance entre l'atome  $i$  et l'atome  $k$ . Le terme à deux corps  $\phi_2$  ne tient compte que de la distance entre deux atomes voisins,

$$\phi_2(r_{ij}) = \varepsilon f_2 \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} \right) , \quad (\text{II.2})$$

et le terme à trois corps  $\phi_3$  prend en compte la position de trois atomes voisins,

$$\phi_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \varepsilon f_3 \left( \frac{\mathbf{r}_i}{\sigma}, \frac{\mathbf{r}_j}{\sigma}, \frac{\mathbf{r}_k}{\sigma} \right) , \quad (\text{II.3})$$

en fonction de l'unité de longueur  $\sigma$  et l'unité d'énergie  $\varepsilon$ . Pour décrire de manière satisfaisante l'environnement local et les échanges atomiques dus aux mouvements de diffusion dans les liquides, la fonction à deux corps à été choisie de forme polynomiale limitée par un rayon de coupure  $a$  (Fig. II.1) :

$$f_2(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} - r^{-q}) \exp[(r - a)^{-1}], & r < a \\ 0, & r \geq a \end{cases} \quad (\text{II.4})$$

Cette fonction à l'avantage d'avoir ses dérivées continues, en particulier pour  $r = a$ , ce qui permet de conserver une variation d'énergie continue lorsque les distances interatomiques évoluent, notamment au voisinage du rayon de coupure du potentiel. La fonction à trois corps est construite avec la même particularité en  $r = a$  (ainsi, ci-dessous,  $h = 0$  si  $r_{ij} > a$  ou  $r_{ik} > a$ ) :

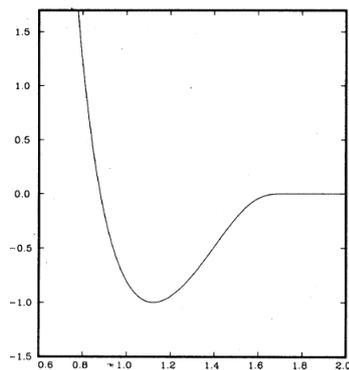
$$f_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}), \quad (\text{II.5})$$

où l'angle  $\theta_{jik}$  est l'angle formé par les trois atomes  $i, j, k$  de sommet l'atome  $i$ . La fonction  $h$  fait intervenir deux paramètres  $\lambda$  et  $\gamma$  sous la forme :

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \exp \left[ \gamma (r_{ij} - a)^{-1} + \gamma (r_{ik} - a)^{-1} \right] \times (\cos \theta_{jik} - \cos \theta_0)^2 , \quad (\text{II.6})$$

où  $\theta_0$  est l'angle formé entre les liaisons d'une structure cubique diamant parfaite ( $\cos \theta_0 = -1/3$ ). La fonction  $h$  privilégie ainsi clairement les angles de la structure diamant.

Les paramètres  $A, B, p, q, a, \lambda, \gamma, \varepsilon$  et  $\sigma$  sont ajustés afin que la phase thermodynamique la plus stable soit celle de structure cubique diamant, avec un point de

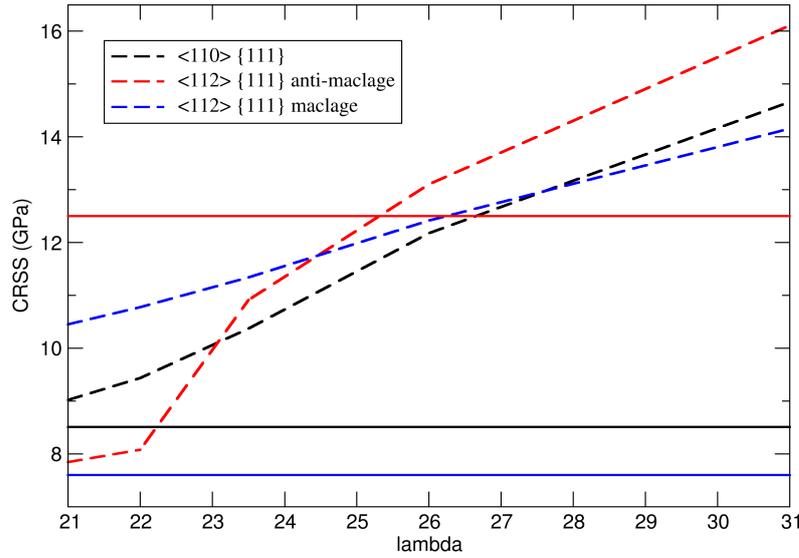


**Figure II.1** –  $\phi_2/\varepsilon$  en fonction de la distance entre atomes. Extrait de [Stillinger 85].

fusion (1410°C) et une structure de l'état liquide en accord avec l'expérience. Les valeurs de ces paramètres sont données dans l'annexe A.

**Potentiel SW31** Le potentiel SW présente un sérieux défaut, notamment par rapport aux géométries étudiées dans cette thèse, en produisant par exemple des glissements non-physiques dans la direction d'anti-maclage (cf. chapitre III). Afin de limiter l'impact de cet inconvénient sur nos résultats, nous avons utilisé le potentiel SW tel que décrit précédemment, mais avec une paramétrisation différente (cette nouvelle paramétrisation est nommée SW31). Elle consiste essentiellement en la modification du paramètre  $\lambda$ . En effet, une augmentation de l'importance relative du terme à trois corps revient, physiquement, à rendre l'angle  $\theta$  plus « dur » et donc la configuration tétraédrique de la structure cubique diamant plus stable.

Pour choisir la nouvelle valeur de  $\lambda$  (on rappelle que dans la paramétrisation classique,  $\lambda = 21$ ), nous avons tout d'abord calculé pour différentes valeurs de  $\lambda$  la contrainte de cisaillement homogène critique résolue  $\sigma_{crss}$  dans les plans  $\{111\}$ , suivant les directions de glissement  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 112 \rangle$ , correspondant aux directions de glissement des dislocations parfaites et partielles, respectivement. Pour la direction  $\langle 112 \rangle$ , nous avons considéré la direction d'anti-maclage (pour laquelle on observe la formation de l'artéfact du potentiel SW) et la direction de maclage. Sur la figure II.2, pour  $\lambda = 21$ , les  $\sigma_{crss}$  calculées par les méthodes *ab initio* sont dans un ordre inverse des  $\sigma_{crss}$  obtenues avec le potentiel SW. On peut ainsi remarquer que la contrainte critique pour le glissement correspondant à l'artéfact est la plus faible, en accord avec la grande fréquence d'observation de ce phénomène non-physique. Lorsque  $\lambda$  augmente, l'ordre des  $\sigma_{crss}$  obtenu avec SW est modifié, jusqu'à correspondre à la hiérarchie prédite par les simulations *ab initio* pour des valeurs de  $\lambda$  supérieures à 28.



**Figure II.2** – Contrainte de cisaillement homogène critique résolue dans les plans  $\{111\}$ , suivant les directions de glissement  $\langle 110 \rangle$  (noir),  $\langle 112 \rangle$  anti-maclage (rouge) et  $\langle 112 \rangle$  maclage (bleu). Les lignes hachurées sont obtenues avec le potentiel de Stillinger-Weber et différentes valeurs de  $\lambda$ . Les lignes horizontales pleines correspondent aux valeurs *ab initio*. L'ensemble des calculs est réalisé en laissant le volume relaxer.

Le choix de  $\lambda = 31$ , utilisé dans la littérature [Vink 01], apparaît alors pertinent pour limiter, voire empêcher la formation de l'artefact du potentiel SW [Pizzagalli 13]. Comme nous le verrons dans le chapitre III, l'utilisation du potentiel SW31 a effectivement permis de réduire fortement l'observation d'un défaut étendu non-physique par rapport au potentiel SW original. De plus, l'augmentation de ce paramètre s'est montrée très efficace pour modéliser la structure amorphe du silicium et ses propriétés mécaniques [Vink 01, Fusco 10]. Or, nous avons besoin de modéliser la structure amorphe pour l'étude des systèmes cœur-coquille présentée au chapitre V.

Notons que le silicium de structure cubique diamant modélisé par le potentiel SW original présente une énergie de cohésion de 4,33 eV/atome, alors que la valeur expérimentale est de 4,63 eV/atome. Afin de représenter plus fidèlement certaines quantités (constantes d'élasticité, contrainte, etc.), nous avons décidé de modifier également le paramètre  $\varepsilon$  de SW (cf. annexe A) pour obtenir une énergie de cohésion conforme à l'expérience, soit 4,63 eV/atome.

Pour notre étude, nous nommerons SW31 le potentiel SW avec le paramètre  $\lambda = 31$  et une énergie de cohésion du silicium à 0 K de 4,63 eV/atome.

**Potentiel MEAM** Le potentiel MEAM initialement proposé par Baskes *et al.* en 1987 [Baskes 87], repose sur la combinaison d'un terme d'interaction de paire et d'un terme dit d'entourage ou d'immersion (de l'anglais *embed*). Une forme simplifiée de

l'énergie totale  $E$  du système modélisé par un potentiel de type EAM est de la forme :

$$E = \sum_i \left( F(\rho_{e,i}) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) \right) \quad (\text{II.7})$$

où  $\rho_{e,i}$  est la somme des densités électroniques de tous les atomes environnant au niveau de l'atome  $i$ .  $F(\rho_{e,i})$  représente l'énergie de la particule  $i$  immergée dans une densité électronique  $\rho_{e,i}$ . La fonction  $\phi$  représente l'interaction électrostatique entre les atomes  $i$  et  $j$  séparés de la distance  $r_{ij}$ .

Dans le cas de la méthode EAM,  $\rho_{e,i}$  est ainsi la combinaison linéaire de la densité électronique, de symétrie sphérique, associée à chaque atome sauf l'atome  $i$ . Or, les liaisons atomiques dans les semi-conducteurs étant covalentes et donc fortement directionnelles, cette description de la densité électronique est inadéquate pour ces matériaux. Il faut alors prendre en compte les angles des liaisons. Dans ce but, pour le potentiel MEAM, l'expression de la densité électronique d'entourage  $\rho_{e,i}$  est modifiée en y incluant une dépendance angulaire. Cette dépendance peut-être vue physiquement comme la prise en compte des directions des orbitales électroniques responsables des liaisons : la liaison de l'atome  $j$  avec l'atome  $i$  fait intervenir des orbitales de l'atome  $i$ . Les orbitales sont donc modifiées par l'existence de cette liaison et, de ce fait, la liaison de l'atome  $i$  avec l'atome  $k$  est également modifiée. L'intensité de cette modification sera alors fonction de  $r_{ij}$  et l'interaction entre l'atome  $i$  et l'atome  $k$  sera fonction de  $r_{ik}$  [Biswas 85]. On peut alors écrire la densité électronique  $\rho_{e,i}$  ainsi modifiée telle que :

$$\rho_{e,i} = \sum_{j(\neq i)} \rho(r_{ij}) + \sum_{j,k(\neq i)} G(\theta_{jik}) \rho(r_{ij}) \rho(r_{ik}) \quad (\text{II.8})$$

où  $G(\theta_{jik})$  est une fonction dépendant de l'angle  $\theta_{jik}$  entre les atomes  $i$ ,  $j$  et  $k$  avec l'atome  $i$  comme atome central [Baskes 89]. Avec une densité électronique ainsi définie, le potentiel MEAM est adapté à la modélisation de matériaux covalents comme le silicium. Ses paramètres sont bien évidemment ajustés afin de reproduire différentes propriétés du matériau. Dans cette thèse, seront utilisés la formulation et les paramètres ajustés en 1992 [Baskes 92]. Ces paramètres sont présentés dans l'annexe A.

### II.1.1.2 Méthodes *ab initio* — Théorie de la fonctionnelle de la densité

Les méthodes *ab initio* permettent de calculer la structure électronique d'une configuration atomique donnée à partir des lois quantiques fondamentales, moyen-

nant quelques approximations. Nous allons rapidement présenter les bases théoriques d'une telle méthode de calcul : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

L'énergie totale d'un système atomique peut être décrite par l'opérateur hamiltonien  $\hat{\mathcal{H}}$  qui se décompose en deux contributions principales : une contribution de l'énergie cinétique (électrons et noyaux) et une contribution de l'énergie potentielle (interactions électrostatiques répulsives et attractives). La masse d'un noyau quelconque étant très supérieure à celle des électrons associés, l'approximation de Born-Oppenheimer néglige la contribution cinétique des noyaux, permettant ainsi de traiter l'évolution des électrons dans un potentiel extérieur constant  $V_{\text{ext}}$ . Ainsi, on obtient l'hamiltonien électronique du système :

$$\hat{\mathcal{H}}^{\text{élec}} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} \quad (\text{II.9})$$

avec  $\hat{T}_{\text{él}}$  l'énergie cinétique des électrons,  $\hat{V}_{\text{noy-él}}$  et  $\hat{V}_{\text{él-él}}$  les interactions électrostatiques noyau-électron attractives et électron-électron répulsives, respectivement.

Les méthodes DFT expriment l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , telle que formalisée par Hohenberg et Khon [Hohenberg 64]. La densité électronique contient en effet suffisamment d'informations pour déterminer les propriétés d'un système atomique et permet d'exprimer l'énergie  $E = E[\rho(\mathbf{r})]$ . Dans la formulation de Kohn et Sham, on peut écrire :

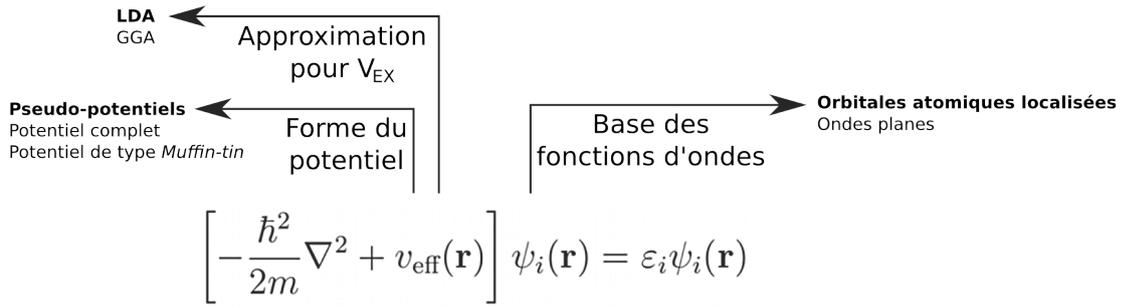
$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{\text{él}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{noy-él}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.10})$$

avec  $E_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})]$  l'énergie de Hartree des électrons. Apparaît ainsi un terme « non classique »  $E_{\text{xc}}$  dont la valeur n'est pas connue de manière exacte. C'est le terme d'« échange et de corrélation » qui reflète la nature quantique du comportement collectif des électrons [Kohn 65].  $E_{\text{xc}}$  étant inconnu, il doit être approximé. Mais l'intérêt de l'approche de Kohn et Sham est d'avoir restreint l'incertitude à ce terme qui, dans de nombreux cas, contribue le plus faiblement à l'énergie totale du système, minimisant d'autant les erreurs commises [Jones 89].

Plusieurs méthodes existent pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. On peut citer les méthodes d'approximation de la densité locale (LDA) [Kohn 65, Perdew 81] et d'approximation des gradients généralisée (GGA) [Perdew 96].

On peut alors déterminer le potentiel effectif vu par chaque électron uniquement à partir de la densité électronique et de la position des noyaux :

$$v_{\text{eff}} = V_{\text{ext}} + V_{\text{H}} + V_{\text{xc}}, \quad (\text{II.11})$$



**Figure II.3** – Quelques traitements appliqués aux potentiels et aux fonctions d'ondes de l'équation de Schrödinger mono-électronique. Les traitements en gras sont ceux utilisés dans cette thèse.

avec  $V_{\text{ext}}$  le potentiel dû aux noyaux,  $V_{\text{H}}$  le potentiel de Hartree dû aux  $N-1$  autres électrons non corrélés

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{II.12})$$

et  $V_{\text{xc}}$  le potentiel d'échange corrélation obtenu formellement par une dérivée de la fonctionnelle

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (\text{II.13})$$

Ainsi, on peut remplacer le traitement d'une équation à  $N$ -corps, par celui de  $N$  équations à une particule avec un potentiel effectif représentant l'effet des  $N-1$  autres particules (fig. II.3) :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (\text{II.14})$$

Ce sont les équations de Kohn-Sham à une particule, qui permettent de déterminer les fonctions d'onde mono-électroniques  $\psi_i$ , à partir desquelles la densité est calculée [Kohn 65]. Comme le potentiel effectif est lui même une fonction de la densité, le problème doit être traité de manière auto-cohérente.

Pour résoudre ces équations, il est notamment nécessaire de définir une représentation du potentiel, une approximation pour le potentiel d'échange et de corrélation et une base pour les fonctions d'ondes. La figure II.3 résume les différents traitements que nous avons utilisés (en gras) avec la mention de quelques autres possibilités [Rocquefelte 01].

Les calculs *ab initio* de cette étude ont été effectués avec le code de calcul SIESTA<sup>2</sup> [Ordejón 96, Soler 02], et seront principalement décrits au chapitre 4. Dans ces simulations, nous avons utilisé une base double- $\zeta$  plus une orbitale de polarisation (DZP), avec un rayon de coupure de 6 Bohr, pour le calcul des énergies

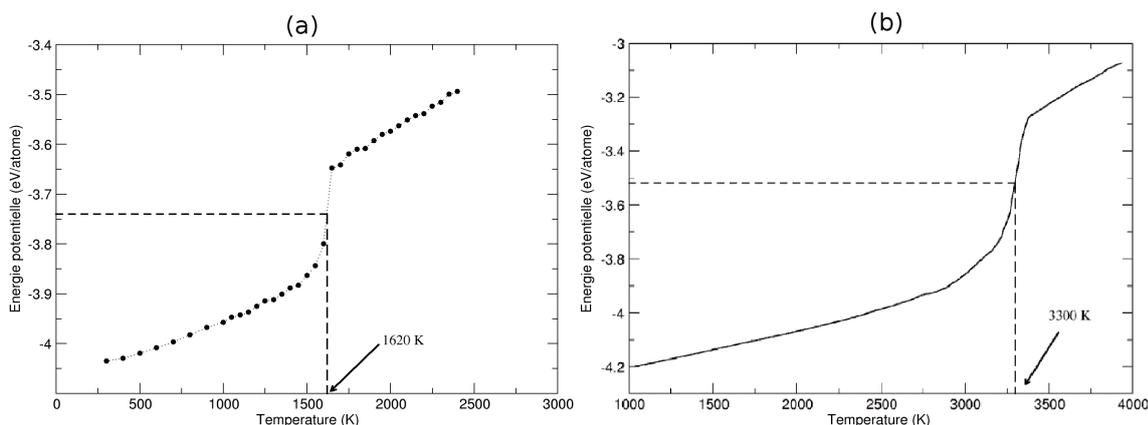
2. <http://www.icmab.cat/leem/siesta/> (accédée en septembre 2012)

de défauts d'empilements généralisés (GSF). Une base simple- $\zeta$  (SZ) avec la même extension radiale a été utilisée pour les essais de déformation des nanostructures. La base SZ est moins coûteuse en terme de temps de calcul que la base DZP, mais aussi moins précise. Nous avons effectué des tests de convergence sur les constantes d'élasticité avec chacune de ces bases et avons trouvé des résultats convergés pour une zone de Brillouin décomposée par un réseau de points  $k$  de 13 Å (respectivement 7,6 Å) pour la base DZP (respectivement SZ), et lorsque l'espace réel pour les intégrations numériques est maillé avec une énergie de coupure de 80 Ry. Notons que le choix de la base n'influence pas les résultats qualitatifs en ce qui concerne la plasticité dans le silicium [Godet 06]. Cependant, nous avons utilisés une base DZP pour les systèmes suffisamment petits afin d'obtenir des résultats quantitatifs plus précis.

### II.1.1.3 Quelques grandeurs caractéristiques

Nous présentons ici quelques grandeurs caractéristiques calculées avec les potentiels interatomiques classiques et les méthodes *ab initio* du type DFT-LDA, en les comparant à l'expérience.

Le paramètre de maille de la structure cristalline du silicium à l'équilibre est égal à 0,543095 nm et 0,5431 nm avec les potentiels SW et MEAM, respectivement. Le point de fusion du silicium pour les potentiels SW et MEAM a été récemment déterminé par Ryu et Cai [Ryu 08] à  $1694,7 \pm 0,5$  K et  $1411,3 \pm 0,4$  K respectivement. Notons qu'ils ont pu obtenir une telle précision en se basant sur le calcul de l'énergie libre de Gibbs et non sur la mesure de la stabilité entre une phase liquide et solide. Nous rappelons que le point de fusion déterminé expérimentalement est  $1685 \pm 2$  K [Lide 95] et que le potentiel SW a été ajusté pour reproduire cette valeur [Stillinger 85]. La température de fusion des NFs est plus faible que celle du matériau massif, en raison de l'importance des surfaces. Aussi, elle diminue avec la section des NFs puisque le rapport surface/volume augmente [Jing 09a]. À titre informatif, nous avons calculé la température de fusion d'un NF-Si carré d'axe  $[001]$  (cf. parties II.2.1 et III.1) de 3 nm de côté. La figure II.4 montre l'évolution de l'énergie potentielle de ce NF en fonction de la température, et met en évidence le changement de phase. Nous mesurons ainsi le point de fusion du NF à 1620 K avec le potentiel SW [Fig. II.4(a)] et à 3300 K avec le potentiel SW31 [Fig. II.4(b)]. Notons que cette hausse de la température de fusion est cohérente avec la modification des paramètres effectuée dans le potentiel SW31. Ceci ne devrait néanmoins pas avoir d'influence sur les propriétés mécaniques étudiées dans cette thèse, à la condition de prendre en compte les différentes valeurs du point de fusion. Par la suite, afin de



**Figure II.4** – Énergie potentielle d'un NF-Si carré de 3 nm de côté, en fonction de la température. Dynamique moléculaire réalisée avec le potentiel de SW (a) et SW31 (b) sur une période de 30 ps entre chaque incrément de température de 50 ou 100 K.

	MEAM	MEAM <sup>(1)</sup>	SW	SW <sup>(2)</sup>	SW31 <sup>(3)</sup>	DFT <sup>(4)</sup>	Exp. <sup>(5)</sup>
$B_0$	<b>97,5</b>	97,6	<b>108</b>	108,0	107,1	99	97,6
$C_{44}$	<b>76,8</b>	76,8	<b>60</b>	60,2	79,5	78	79,2
$\gamma'$	<b>49,5</b>	49,6	<b>40</b>	40,5	58,8	49	50,4
$C_{11}$	<b>163,5</b>	—	<b>162</b>	161,0	185,5	164	164,8
$C_{12}$	<b>64,5</b>	—	<b>82</b>	80,5	67,9	66	64,0

**Tableau II.1** – Constantes d'élasticité du silicium massif en GPa, calculées avec des potentiels (MEAM, SW), en DFT et issues de l'expérience (Exp.). Les constantes obtenues avec SW ont été redimensionnées avec l'énergie de cohésion du silicium mesurée expérimentalement ( $\times \frac{4,63}{4,33}$  avec  $E_c^{\text{exp}} = 4,63$  eV/atome et  $E_c^{\text{SW}} = 4,33$  eV/atome). Les valeurs en gras sont celles que nous avons calculées. (1) extrait de [Baskes 92], (2) extrait de [Kang 07], (3) extrait de [Pizzagalli 12a], (4) extrait de [Godet 04c] et (5) extrait de [Baskes 89].

	{100}		{110}	{111}
	idéale	$2 \times 1$	idéale	idéale
MEAM	<b>1850</b>	<b>1239</b>	<b>1536</b>	<b>1254</b>
MEAM <sup>(1)</sup>	1878	—	1535	1253
SW	—	<b>1551</b>	—	—
SW <sup>(2)</sup>	2520	1541	1260	1260
DFT-LDA <sup>(3)</sup>	2390	1450	2040	1820
Expérimentale <sup>(4)</sup>	2130	—	1510	1230

**Tableau II.2** – Énergie de surface idéale du silicium en  $\text{mJ}/\text{m}^2$ . La surface est dite « idéale » lorsqu'elle est sans reconstruction et non relaxée. Les valeurs expérimentales ont été calculées sur des surfaces clivées à 77 K. Les valeurs en gras sont celles que nous avons calculées. (1) extrait de [Baskes 92], (2) extrait de [Balamane 92], (3) extrait de [Stekolnikov 02] et (4) extrait de [Jaccodine 63].

faciliter la lecture, nous exprimerons ainsi les températures des essais de déformation effectués avec le potentiel SW31 en fonction d’une température équivalente  $T_{\text{éq}}$  rapportée à la température de fusion d’un NF obtenue avec le potentiel SW. Par exemple, la température équivalente d’un NF déformé à  $T = 2800$  K avec SW31 est  $T_{\text{éq}} = 2800 \times \frac{1620}{3300} = 1375$  K. On pourrait objecter que les températures de fusion calculées ici sont dépendantes de la section des NFs, cette dépendance n’étant en outre pas forcément linéaire. De plus, nous reconnaissons le caractère grossier de cette définition de la température équivalente puisque les potentiels SW et SW31 répondent différemment à l’agitation thermique [Vink 01]. Cependant, puisque dans le cadre de cette thèse nous ne nous intéressons qu’aux extremums de températures sans chercher à déterminer précisément les températures de transition, l’utilisation de cette température équivalente nous apparaît acceptable.

Avec comme objectifs principaux la vérification de la bonne implémentation des potentiels dans le code LAMMPS<sup>3</sup> [Plimpton 95] compilé au laboratoire et la comparaison avec l’expérience, nous avons calculé quelques constantes d’élasticité caractéristiques et quelques valeurs d’énergies de surface de bas indices. En ce qui concerne les constantes d’élasticité<sup>4</sup>, nous avons choisi le module de compression isostatique  $B_0$  et les coefficients  $C_{44}$ ,  $C_{11}$  et  $C_{12}$  (cf. partie I.1.2). Ces derniers sont fréquemment présentés sous la forme  $\gamma = C_{44}$  et  $\gamma' = \frac{C_{11}-C_{12}}{2}$ . Le tableau II.1 regroupe nos résultats et quelques résultats de la littérature. Les valeurs d’énergie de surface sont présentées dans le tableau II.2. Nous rappelons que les potentiels interatomiques que nous avons utilisés dans cette étude ne permettent pas de rendre compte du transfert de charge (cf. partie I.1.1.3). En particulier, lors de la reconstruction des surfaces  $\{100\}$ , les dimères simulés par des potentiels sont en conséquence symétriques. Notons néanmoins que la différence énergétique entre la reconstruction symétrique obtenue avec les potentiels et celle asymétrique plus stable, n’est que de  $0,12 \pm 0,01$  eV/dimère [Ramstad 95]. Cette énergie étant beaucoup plus faible que celles induites par les fortes déformations nécessaires à l’activation de la plasticité dans les systèmes que nous avons étudiés, l’utilisation exclusive de ces reconstructions symétriques ne devrait pas avoir d’incidence sur nos résultats.

Il apparaît que les valeurs des constantes d’élasticité obtenues par simulation sont en bon accord avec l’expérience. Cet accord est moins bon dans le cas des énergies

3. LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) est un code de calcul libre conçu pour effectuer des simulations en dynamique moléculaire classique. Développé en C++ sous licence GPL, il se caractérise notamment par une décomposition spatiale de la cellule de simulation et une parallélisation des calculs extrêmement efficace : le gain de performance est quasiment linéaire en fonction du nombre de processeurs. <http://lammeps.sandia.gov/>

4. Les constantes d’élasticité du matériau massif sont ici obtenues en ajustant l’équation de Birch-Murnaghan sur les variations de son énergie totale lors de petites déformations.

de surface, non seulement en raison des transferts de charges non modélisés par les potentiels, mais aussi par le fait que les surfaces expérimentales ont généralement des structures différentes (défauts, reconstructions aléatoires, etc.) de celles obtenues par les simulations.

## II.1.2 Déplacement des atomes

Nous venons de voir les méthodes utilisées pour le calcul des interactions inter-atomiques qui donnent notamment accès à l'énergie totale du système, mais aussi aux forces subies par chaque atome. Lors d'une simulation atomistique, on se base sur ces observables afin de calculer le déplacement des atomes de la manière la plus réaliste possible. Nous nous proposons d'aborder ici les deux méthodes employées pour décrire l'évolution des coordonnées atomiques.

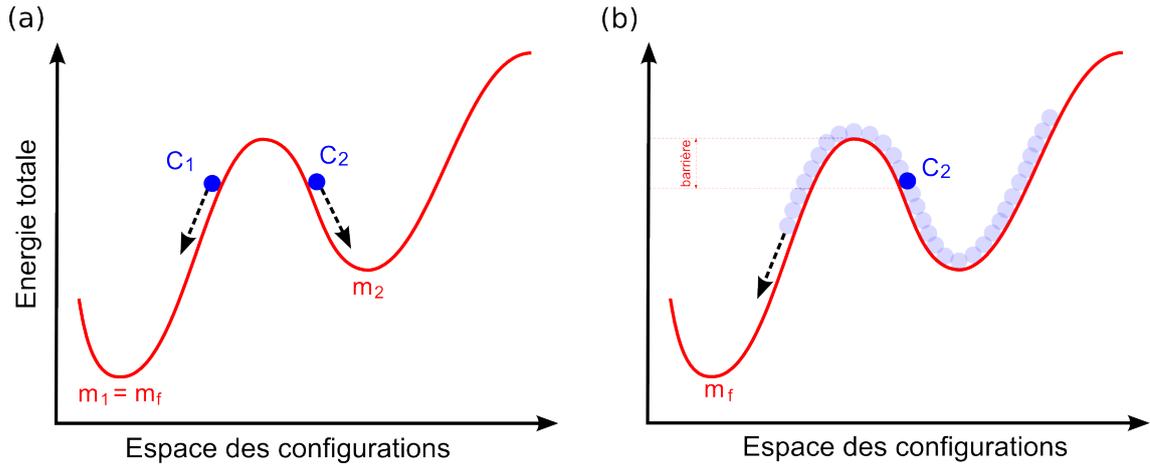
### II.1.2.1 Minimisation de l'énergie — simulation sans température

La solution la plus simple pour calculer le déplacement des atomes consiste à minimiser l'énergie du système en annulant les forces s'exerçant sur chacun des atomes. Le système est alors considéré comme relaxé lorsque la dérivée de l'énergie potentielle par rapport aux déplacements atomiques est nulle, c'est à dire lorsque les forces s'exerçant sur les atomes sont nulles (ou inférieures à un certain seuil). Il est important de noter que la vitesse des atomes est alors nulle : aucune valeur d'énergie cinétique n'est prise en compte. Le système est donc figé, sans notion de température ni de temps. C'est pourquoi les calculs effectués par cette méthode sont dits statiques ou à température nulle. La rapidité de convergence de la méthode réside dans le choix des directions à prendre lors de la modification des coordonnées atomiques. Différents algorithmes de minimisation permettent de faire ce choix et mènent à une convergence plus ou moins rapide vers la structure de plus basse énergie. Dans cette thèse, nous avons utilisé la méthode des gradients conjugués (GC) qui reste particulièrement efficace pour de gros systèmes.

Soit, à l'étape  $k$ ,  $\mathbf{r}_k$  les coordonnées d'un atome,  $\alpha_k$  l'incrément de modification des coordonnées et  $\mathbf{D}_k$  la direction de recherche pour la modification des coordonnées. Les coordonnées d'un atome à l'étape  $k + 1$  sera donc :

$$\mathbf{r}_{k+1} = \mathbf{r}_k + \alpha_k \cdot \mathbf{D}_k \quad (\text{II.15})$$

La direction de recherche  $\mathbf{D}_k$  qui correspond à l'opposé du gradient du potentiel  $V(\mathbf{r})$  dans le cas de la méthode des gradients simples, sera ici conjuguée à la direction de recherche précédente  $\mathbf{D}_{k-1}$ .



**Figure II.5** – Énergie totale d'un système en fonction de sa configuration. (a) En partant d'une configuration  $C_1$  ( $C_2$ ), les méthodes de relaxation statique permettent d'atteindre le minimum  $m_1$  ( $m_2$ ) le plus proche. Ainsi, il n'est pas possible d'atteindre l'état fondamental  $m_f$  du système à partir de la configuration  $C_2$  par les méthodes statiques. (b) Avec l'apport d'énergie sous forme de chaleur, la dynamique moléculaire permet au système de franchir la barrière d'énergie en partant de la configuration  $C_2$  et d'atteindre  $m_f$ .

Nous avons utilisé l'algorithme GC dans sa version dite de Polak-Ribiere [Polak 69], telle qu'implémentée dans le code de calcul LAMMPS [Plimpton 95]. Numériquement, le système est considéré comme relaxé lorsque la différence d'énergie du système entre deux ajustements successifs, divisée par la valeur de l'énergie du système, est inférieure à un critère d'arrêt sans dimension  $e_{\text{stop}}$  :

$$e_{\text{stop}} = \frac{E_k - E_{k-1}}{E_k} \quad (\text{II.16})$$

Pour notre étude, nous avons fixé ce critère à  $1,0 \cdot 10^{-6}$ .

La méthode de relaxation statique permet d'atteindre le premier minimum d'énergie local. Ce minimum peut néanmoins n'être que métastable et donc non représentatif de l'état fondamental du système qui est caractérisé par un minimum global (fig. II.5.a). Dans le cas d'un état métastable, une technique pour aider le système à franchir la barrière d'énergie consiste à apporter de l'énergie sous forme de chaleur (fig. II.5.b). La notion de mouvement et donc de temps est alors intégrée aux simulations, comme nous allons le voir dans la section suivante.

### II.1.2.2 Dynamique moléculaire

En complément de la méthode statique décrite ci-dessus, il est possible de prendre en compte l'énergie cinétique des atomes afin de procéder à des simulations dites dynamiques et, ainsi, de suivre la dynamique du système pour obtenir son évolution temporelle. La dynamique moléculaire (DM) permet donc de faire évoluer un

système de particules en interaction en fonction du temps. La position et la vitesse des atomes sont alors obtenues par intégration des équations de Newton par rapport au temps<sup>5</sup>. Connaissant les forces s'exerçant sur une particule (directement issues des interactions interatomiques décrites dans la section II.1.1), il est aisé de remonter à l'accélération de cette même particule à travers la relation fondamentale de la dynamique. De cette accélération, on déduit la vitesse de la particule ainsi que sa position après un intervalle de temps  $\delta t$ , connaissant sa position au début de l'intervalle. Ce pas de temps  $\delta t$  est un paramètre essentiel dans une simulation dynamique. Si  $\delta t$  est trop petit, le calcul est inutilement long et des erreurs numériques d'arrondis peuvent devenir prépondérantes. À l'opposé, si  $\delta t$  est trop grand, la trajectoire calculée s'éloigne de la trajectoire réelle : on dit alors que le calcul devient instable et diverge. Dans cette thèse, nous avons réalisé des simulations dynamiques uniquement dans le cas classique. Dans ce cas,  $\delta t$  est de l'ordre de la femtoseconde et les durées totales simulées de l'ordre de la nanoseconde. Plus précisément, nous avons choisi  $\delta t = 0,5 \cdot 10^{-15} \text{ s} = 0,5 \text{ fs}$ . Pour une telle valeur de  $\delta t$ , nous avons calculé pour un système massif une variation de l'énergie totale inférieure à  $10^{-4}$  eV par atome durant 200 ps à  $T = 1200 \text{ K}$  (1500 K) avec SW/SW31 (MEAM). Ceci confirme la bonne stabilité des calculs effectués avec un tel pas de temps. À titre d'illustration, la figure II.6 représente les variations de l'énergie totale d'un système lors d'une dynamique moléculaire de 50 ps dans l'ensemble micro-canonique (NVE) en fonction de la température, avec les potentiels SW/SW31.

Pour intégrer numériquement les équations de Newton dans le cas classique, nous avons utilisé l'algorithme de Verlet [Verlet 67] tel qu'implémenté dans le code LAMMPS [Plimpton 95]. La description suivante peut néanmoins être généralisée au cas de la dynamique moléculaire *ab initio*. Le principe de cet algorithme est d'écrire les développements de Taylor à l'ordre trois des positions atomiques  $\mathbf{r}$  aux instants  $t - \delta t$  et  $t + \delta t$  :

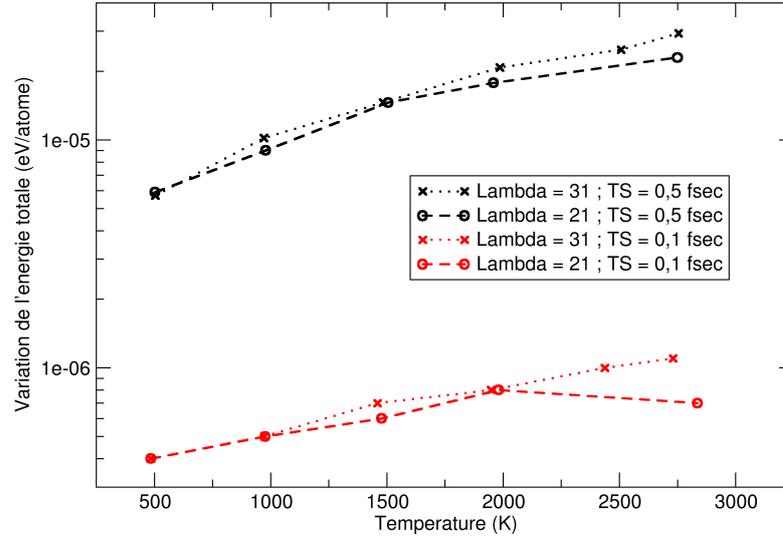
$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \dot{\mathbf{r}}(t)\delta t + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t)\delta t^2 - \frac{1}{6}\dddot{\mathbf{r}}(t)\delta t^3 + O(\delta t^4) \quad (\text{II.17})$$

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t)\delta t + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t)\delta t^2 + \frac{1}{6}\dddot{\mathbf{r}}(t)\delta t^3 + O(\delta t^4) \quad (\text{II.18})$$

La position de l'atome à l'instant  $t + \delta t$  peut alors s'écrire en fonction des positions

---

5. Il convient de garder à l'esprit que l'utilisation de lois classiques pour décrire un tel système atomique reste pertinent, en lieu et place des lois quantiques. On peut vérifier cette approximation en calculant la longueur d'onde de *de Broglie*  $\lambda_{\text{th}}$  et en la comparant avec la distance interatomique  $d_{\text{int}}$  qui est la grandeur caractéristique de nos systèmes. Il vient  $\lambda_{\text{th}} \ll d_{\text{int}}$  : l'approche classique peut donc être utilisée.



**Figure II.6** – Variation de l'énergie totale d'un système durant une séquence de dynamique moléculaire dans l'ensemble micro-canonique (NVE), pour différentes températures, pas de temps (TS) et deux valeurs de  $\lambda$ .

aux instants  $t$  et  $t - \delta t$  :

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2 \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \ddot{\mathbf{r}}(t)\delta t^2 + O(\delta t^4) . \quad (\text{II.19})$$

L'accélération  $\ddot{\mathbf{r}}$  subie par chaque atome est simplement donnée par la deuxième loi de Newton, avec  $m$  la masse de l'atome et  $V$  le potentiel interatomique défini en section II.1.1 :

$$\ddot{\mathbf{r}}(t) = -\frac{1}{m} \nabla V [\mathbf{r}(t)] . \quad (\text{II.20})$$

Bien qu'il ne soit pas nécessaire de connaître la vitesse des particules pour trouver les nouvelles positions, sa connaissance est indispensable pour déterminer les grandeurs thermodynamiques du système, comme la température, l'énergie cinétique, etc. Les vitesses  $\dot{\mathbf{r}}$  des atomes sont donc déduites de leurs positions successives :

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} + O(\delta t^2) . \quad (\text{II.21})$$

Dans nos simulations, nous gérons la température  $T$  des systèmes en deux étapes. Tout d'abord, on attribue une vitesse à chaque atome en accord avec la distribution de Boltzmann, pour reproduire la température souhaitée. Ensuite, un thermostat est chargé de maintenir cette température constante ou de la faire évoluer. Nous avons sélectionné le thermostat de Nosé-Hoover [Hoover 85], que nous avons utilisé dans les conditions NVT (volume constant) ou NPT (pression constante) suivant les cas. Ce thermostat modifie les équations du mouvement précédemment décrites en y ajoutant un terme dont le rôle est de contrôler l'énergie cinétique du système.

L'accélération d'un atome définie à l'équation II.20 devient alors :

$$\ddot{\mathbf{r}}(t) = -\frac{1}{m}\nabla V[\mathbf{r}(t)] - \zeta\dot{\mathbf{r}}(t), \quad (\text{II.22})$$

où  $\zeta$  est un coefficient de friction chargé de modifier la vitesse des atomes pour atteindre la température désirée. La dérivée de  $\zeta$  par rapport au temps pour un système de  $N$  particules (de positions  $\mathbf{r}_i$  et de masses  $m_i$ ), est telle que [Hoover 85] :

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{Q} \left[ \sum_N m_i \dot{\mathbf{r}}_i(t)^2 - Xk_B T \right], \quad (\text{II.23})$$

où  $X$  est le nombre de degrés de liberté du système et  $Q$  est un paramètre qui détermine la fluctuation de la température.  $Q$  doit être choisi avec attention, une valeur trop faible ou trop grande ne permettant plus de reproduire convenablement l'ensemble canonique et donc de contrôler efficacement la température du système [Hoover 85]. Tel qu'implémenté dans le code LAMMPS, ce paramètre est contrôlé par le temps de relaxation de la température (`Tdamp`).

Nous venons de voir qu'un thermostat modifie inévitablement les vitesses des atomes du système. Il se pourrait alors que les propriétés simulées dans cette thèse — notamment celles concernant la nucléation des dislocations pour laquelle les vitesses des atomes du système sont très inhomogènes — soient biaisées par l'utilisation d'un thermostat. Néanmoins, les différents essais que nous avons effectués (redistribution aléatoire des vitesses, calculs NVE, calculs avec d'autres thermostats, calculs statiques, etc.) corroborent toujours nos conclusions et montrent que ces dernières ne sont pas significativement altérées par les thermostats.

## II.2 Conception et analyse des systèmes

### II.2.1 Géométrie des systèmes

Dans cette thèse, nous nous intéressons aux nanofils (NFs). Ils se caractérisent notamment par un axe aligné suivant leur dimension la plus longue. Par référence aux NFs expérimentaux majoritairement obtenus par croissance, nous l'appellerons *axe de croissance*. Le choix de cet axe revêt une grande importance pour au moins deux raisons. Tout d'abord, en particulier dans le cas des NFs de section carrée ou losange, il détermine les surfaces libres possibles du NF qui joueront un rôle important dans les mécanismes de déformation, notamment en raison d'un rapport surfaces/volume élevé. Enfin, dans cette thèse, l'axe de croissance correspond à la direction de la déformation uni-axiale, choisie ainsi afin de limiter la flexion des NF.

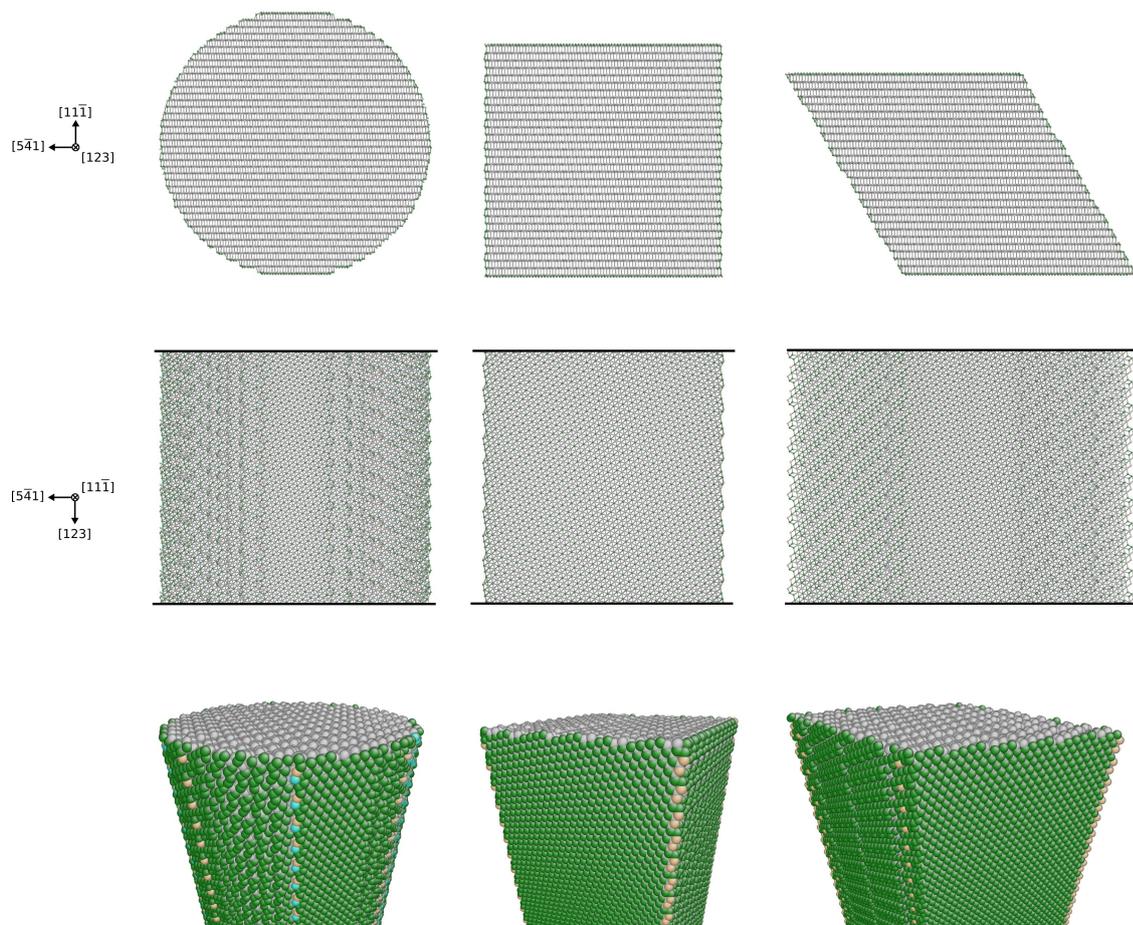
**Tableau II.3** – Les facteurs de Schmid des dislocations parfaites (directions de glissement  $\langle 01\bar{1} \rangle$ ) et partielles (directions de glissement  $\langle 21\bar{1} \rangle$ ) lors d'un glissement dans les plans  $\{111\}$  ou  $\{011\}$ , pour chacun des deux axes de déformation.

Axe de déformation	[001]		[123]	
Direction(s) de glissement	$\langle 01\bar{1} \rangle$	$\langle 11\bar{2} \rangle$	$\langle 01\bar{1} \rangle$	$\langle 11\bar{2} \rangle$
Plan de glissement $\{111\}$	0,41	0,47	0,47	0,47
Plan de glissement $\{011\}$	0,50	-	0,29	-

Nous avons choisi des NFs avec des axes de croissance suivant deux directions. La direction  $[001]$  permet d'activer le plus grand nombre de systèmes de glissement (jusqu'à 4) avec un facteur de Schmid relativement élevé (tab. II.3), tout en permettant d'avoir des surfaces de bas indices dans le cas des NFs de section carrée. La direction  $[123]$  permet d'activer un seul système de glissement (mode *single slip*) en maximisant le facteur de Schmid sur le seul plan  $(\bar{1}11)$ . Cette direction de déformation est ainsi souvent utilisée dans les expériences pour faciliter les analyses de la plasticité.

Tous les NFs de cette thèse ont été directement coupés dans du silicium cristallin massif. Nous avons sélectionné des sections de différentes formes : circulaire, carrée et losange. Les NFs de section circulaire (NFs circulaires) sont très fréquemment utilisés dans les expériences. Une telle forme est couramment obtenue par gravure par FIB et par la croissance de NFs de gros diamètre (plusieurs dizaines de nanomètres). De leur côté, les NFs qui présentent des facettes permettent l'étude du déclenchement de la plasticité à partir de deux sites particuliers — les surfaces et les arêtes — qui apparaissent très intéressants, notamment en raison de leurs différents volumes d'activation [Weinberger 12]. Afin d'avoir une structure modèle offrant de tels sites, nous avons utilisés des NFs de section losange (NFs losanges). De plus, il est possible de faire varier les angles de la section losange pour obtenir une série de NFs losanges avec des angles et des types de surfaces très différents. Enfin, les NFs de section carrée (NFs carrés) sont un cas particulier de NFs losanges. La figure II.7 montre certaines des géométries utilisées dans cette thèse.

Les NFs étudiés dans cette thèse ont généralement des côtés ou un diamètre compris entre  $5a_0$  (2,72 nm) et  $20a_0$  (10,86 nm), avec quelques essais à  $80a_0$  (43,45 nm),  $a_0$  étant le paramètre de maille. Comme montré par Justo *et al.* [Justo 07], la longueur du périmètre — et non le diamètre ou le côté — est la dimension caractéristique permettant de comparer les énergies des NFs avec des sections de différentes formes. Ainsi, des NFs carrés de 10,86 nm ( $20a_0$ ) de côté sont comparés à des NFs circulaires de 12,7 nm de diamètre. Sauf mention contraire, le rapport hauteur sur



**Figure II.7** – Nano-fils d’axe  $[123]$  de section circulaire (colonne 1), carrée (colonne 2) et losange (colonne 3), à 0 K, découpés dans un cristal de silicium massif et relaxé avec le potentiel de SW. Vue projetée de dessus (ligne 1) et de côté (ligne 2). Vue en perspective (ligne 3). Atomes colorés suivant leur coordinence : 1 (bleu), 2 (marron), 3 (vert) et 4 (gris).

largeur est établi à 3 pour 1, ce qui peut-être considéré comme la frontière entre un *fil* et un *pilier* et comme le rapport maximum évitant la flexion des NFs en compression [Moser 07]. Néanmoins, afin d’estimer dans quelle mesure la modification de ce rapport pourrait influencer nos résultats, nous avons calculé la limite d’élasticité de NFs-Si circulaires d’axe  $[123]$  de 5,9 et 12,7 nm de diamètre pour différents rapports hauteur  $h$  sur diamètre  $d$  (simulations dynamiques classiques à 300 K — cf. fig. II.8). Pour  $h/d$  variant de 0,3 à 3,0, la limite d’élasticité semble légèrement décroître, mais le premier évènement plastique est toujours le même — soit la nucléation d’une dislocation parfaite. De plus, cette décroissance de la limite d’élasticité n’est pas très significative au regard de la dispersion importante des résultats et du faible nombre d’essais réalisés. Dans ces conditions, le ratio  $h/d$  ne semble pas avoir d’incidence notable sur le déclenchement de la plasticité. Les systèmes constitués avec les caractéristiques mentionnées ci-dessus peuvent contenir un grand nombre d’atomes :

généralement de quelques dizaines de milliers d’atomes pour les NFs les plus petits ( $5a_0$ ), à près de 400 000 atomes pour les NFs carrés de  $20a_0$ . Pour les quelques essais avec des NFs de  $80a_0$ , nous avons réduit le rapport hauteur / largeur pour rester avec un nombre d’atomes « supportable » (près de 3 millions).

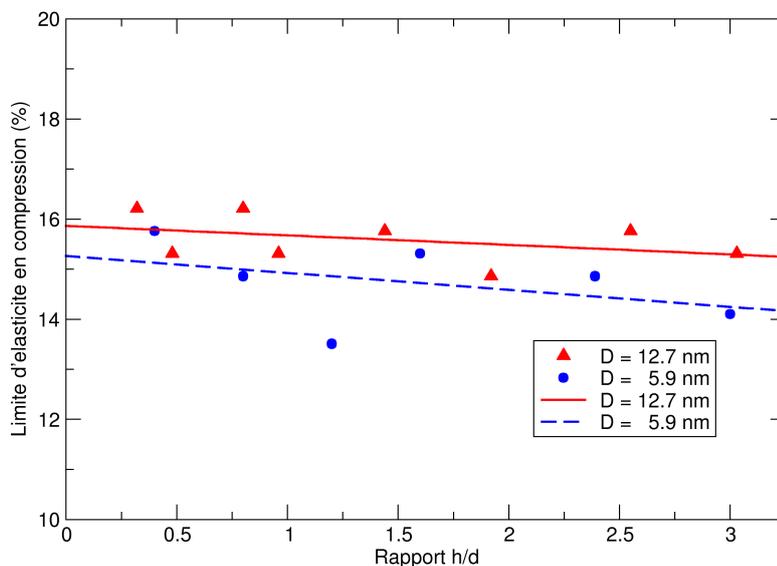
Dans ce travail, nous avons appliqué la déformation de deux façons différentes. Dans la plupart des cas, la cellule de calcul — et donc toutes les coordonnées des atomes — est redimensionnée suivant un pas de déformation donné. Le système est ensuite relaxé en modifiant les positions atomiques, de manière statique ou dynamique (cf. partie II.1.2.1). Le pas de déformation a été fixé entre 0,1% et 1,0%. Nous avons choisi ces valeurs afin d’obtenir un bon compromis entre le temps de calcul et une relaxation correcte du système entre deux pas de déformation. Dans certains cas, nous avons choisi d’appliquer une contrainte uniaxiale désorientée par rapport à l’axe du NF (fig. II.9) ; la déformation correspondante est alors appliquée en déplaçant chaque atome individuellement. Dans ce cas, le champ de déformation correspondant à la contrainte uniaxiale est calculé à partir des lois de l’élasticité linéaire [Hirth 82]. Pour ce faire, nous avons obtenu les *compliances*  $S_{ijkl}$  à partir des coefficients d’élasticité  $C_{ijkl}$  calculés dans la partie II.1.1.3 et réécrits dans un repère aligné sur l’axe de la contrainte souhaitée. La déformation correspondante est alors obtenue à partir de la contrainte uniaxiale. Dans ce cas, nous avons généralement fixé arbitrairement l’incrément de contrainte à 1 GPa, ce qui correspond approximativement à un incrément de déformation de 0,7%.

Dans l’ensemble de nos simulations, nous avons utilisé des conditions aux limites périodiques (CLPs) le long de l’axe des NFs  $[001]$  ou  $[123]$  [Fig. II.9(b)]. Cependant, dans le cas où la contrainte uniaxiale est légèrement désaxée par rapport à l’axe du NF, il n’est pas possible d’utiliser les CLPs. Nous avons alors appliqué des conditions aux limites strictes en figeant les 10 premières couches atomiques en haut et en bas du NF [Fig. II.9(c)].

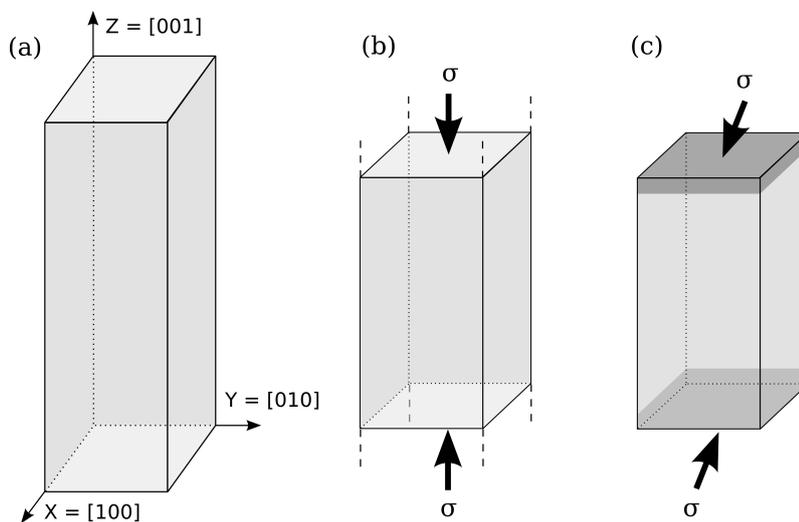
## II.2.2 Données thermodynamiques

L’observation et l’analyse de la structure atomique des NFs avant et pendant la déformation est au cœur de cette thèse. Pour réaliser cette analyse, on peut utiliser deux types de données issues des simulations : les données thermodynamiques (température, énergie totale, *etc.*) et les configurations atomiques (positions des atomes dans l’espace).

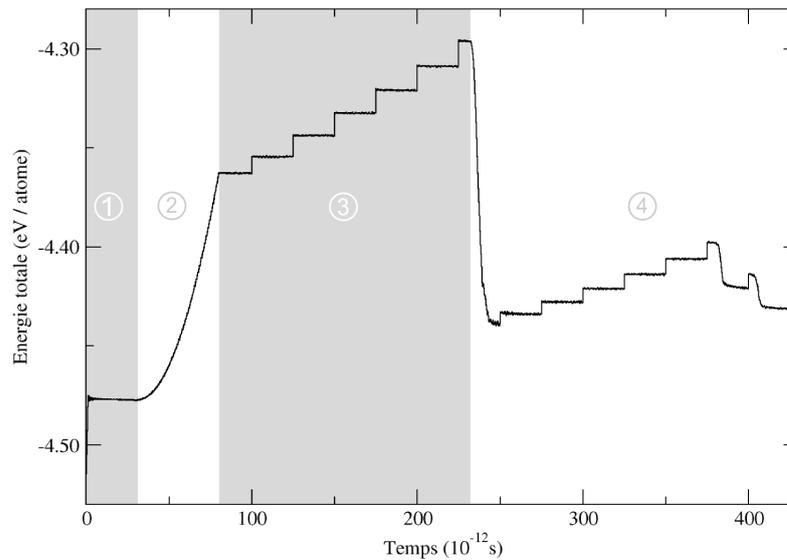
Les données thermodynamiques permettent principalement de suivre et de quantifier l’évolution du système au cours de la simulation. Dans le cas de la DM, le suivi de la température permettra de s’assurer que le système évolue conformément aux



**Figure II.8** – Limite d'élasticité de NFs-Si circulaires d'axe  $[1\ 2\ 3]$  de 5,9 et 12,7 nm de diamètre, déformés à 300 K (Potentiel SW31). Les droites sont des ajustements linéaires des points correspondants.



**Figure II.9** – (a) Géométrie typique d'un NF-Si  $[001]$  carré; les surfaces latérales sont libres. (b) Des conditions aux limites périodiques sont utilisées lorsque la contrainte est appliquée suivant l'axe du NF. (c) Des conditions aux limites strictes sont utilisées suivant l'axe Z pour l'application d'une contrainte désorientée par rapport à l'axe du NF. Dans ce cas, les atomes du bas et du haut sont gelés (zones foncées). Cette figure ne représente que les déformations en compression.



**Figure II.10** – Évolution de l'énergie totale d'un NF-Si en fonction du temps, lors de la simulation dynamique d'une déformation en compression. Délimitation des différentes phases : thermalisation (1), déformation élastique rapide (2), déformation élastique lente (3) et après déformation plastique (4).

attentes. Mais de manière plus générale (cas dynamique et statique), le suivi de l'énergie totale  $E_T$  du système est très intéressant. La figure II.10 montre une évolution caractéristique de l'énergie par atome d'un NF-Si en fonction du temps, lors d'une déformation en compression. Nous pouvons ainsi retracer l'historique de l'essai de déformation. Le palier de la zone 1 correspond à la thermalisation du NF durant laquelle la température de l'ensemble des atomes est stabilisée. Ce palier est suivi d'une augmentation rapide de  $E_T$  (zone 2) associée à une phase de compression rapide du NF. En effet, puisque les premiers stades de la déformation sont forcément dans le régime élastique, nous déformons le système rapidement afin de s'approcher du régime de déformation plastique tout en « économisant » du temps de calcul. La vitesse de déformation est beaucoup plus faible dans la zone 3. On voit alors des paliers de  $E_T$  correspondant aux paliers de déformation de 0,7 % décrit à la partie II.2.1. La brusque chute d'énergie de la zone 4 caractérise les premiers événements plastiques. C'est donc la déformation appliquée au palier à l'origine de cette brusque baisse de  $E_T$  que nous qualifierons de limite d'élasticité.

Nous avons vu au chapitre I qu'expérimentalement, la limite d'élasticité est estimée en fonction de l'apparition successive des régimes micro- et macro-plastique ; c'est à dire en fonction de l'apparition de la déformation plastique (nucléation et/ou mouvement de dislocations) à l'échelle locale et globale. À l'échelle atomique avec des systèmes initialement sans dislocation, comme dans le cadre des études de cette thèse, les notions de régimes micro- et macro-plastique n'ont plus lieu d'être. Le

régime de déformation plastique est alors atteint lorsque survient un réarrangement non-local et irréversible de la structure atomique. Par non-local, nous entendons notamment ne pas considérer des réarrangement locaux irréversibles, comme les reconstructions de surface ou la formation de défauts ponctuels aux interfaces. Par irréversible, nous écartons notamment la formation des embryons de dislocations qui disparaissent lorsqu'on relâche la déformation appliquée. Ainsi, les phénomènes caractérisant la transition élasto-plastique dans le cadre de cette thèse sont notamment les dislocations effectivement nucléées ou les fissures formées. Ces mécanismes qui permettent de déterminer avec certitude la limite d'élasticité, peuvent être mis en évidence sans équivoque en analysant les configurations atomiques, comme détaillé dans la partie suivante.

### II.2.3 Configurations atomiques

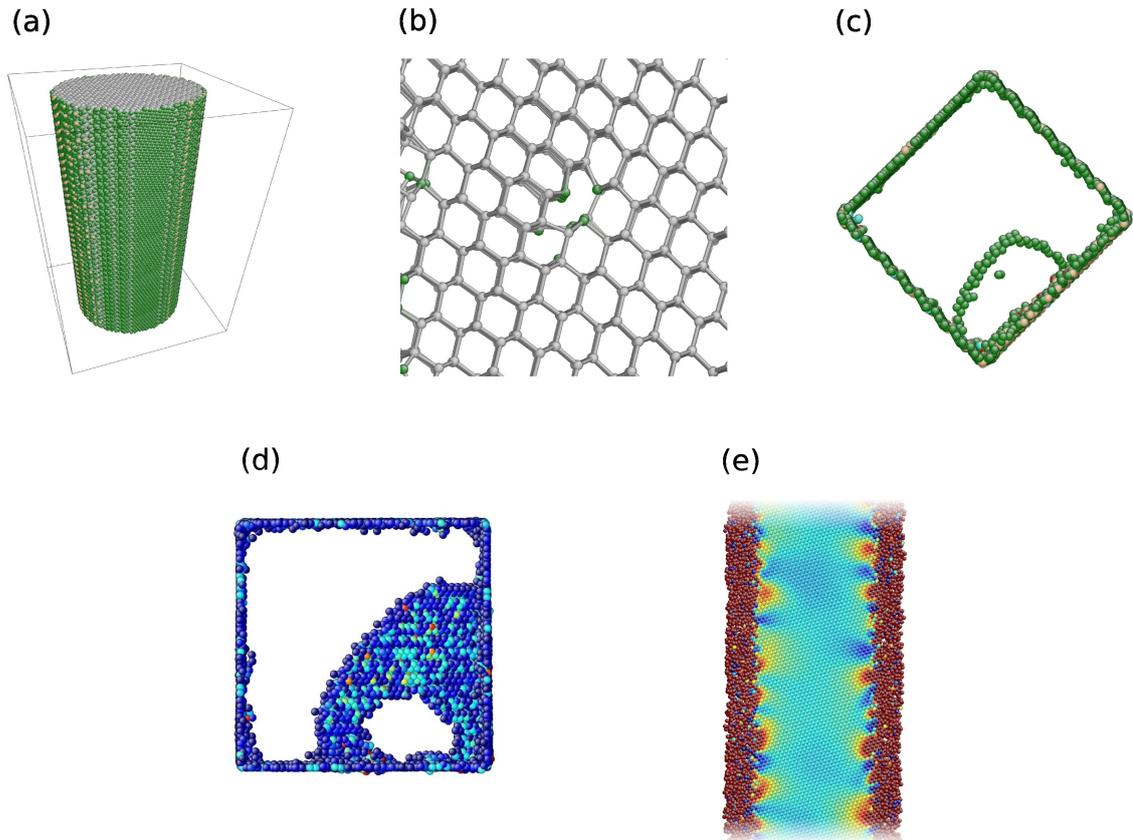
La configuration atomique déterminée à un instant donné, peut fournir des informations très précises sur les défauts à l'échelle atomique. Ainsi, nous utilisons le logiciel ATOMEYE<sup>6</sup> [Li 03b] qui permet un affichage rapide et une manipulation aisée des structures de grande taille, tout en autorisant un post-traitement assez poussé. La visualisation directe des configurations atomiques peut en effet ne pas suffire à mettre en évidence les défauts. Nous avons alors recours à deux techniques permettant de catégoriser les atomes des structures et, ainsi, de faire ressortir les défauts recherchés.

La solution la plus simple consiste à caractériser les atomes en leur attribuant une couleur suivant leur coordinence, après avoir défini la distance entre premiers voisins. Les atomes verts, gris, rouges, marrons et violets sont ainsi coordonnés 3, 4, 5, 6 et 7 fois, respectivement. Nous pouvons alors mettre en évidence la sous-coordination au niveau des surfaces (fig. II.11a) ainsi que certains défauts internes, comme un cœur de dislocation (fig. II.11b). En choisissant de faire disparaître toute une catégorie d'atomes, on peut mettre en évidence d'autres défauts, comme les boucles de dislocation (fig. II.11c).

Une autre solution consiste à calculer un invariant de cisaillement local (ICL) associé à chaque atome. Mais puisque aucune référence n'est contenue dans les configurations atomiques déformées, il est nécessaire de calculer cet invariant sur la seule base de la position des atomes, un peu à la manière du nombre de coordination (voir annexe B). L'ICL, qui présente des analogies avec l'invariant de VON MISES, peut ainsi mettre en évidence aussi bien des boucles de dislocations partielles avec leur

---

6. <http://li.mit.edu/Archive/Graphics/A/>



**Figure II.11** – Coloration des atomes de NFs-Si. Coloration suivant la coordinnence pour (a) un NF circulaire en perspective, (b) un cœur de dislocation dans  $\{110\}$  et (c) une vue projetée de dessus d'une demi-boucle de dislocation parfaite dans un NF carré. Coloration suivant l'invariant de cisaillement local (ICL) pour (d) une vue projetée de dessus de deux demi-boucles de dislocations partielles dans un NF carré et (e) une coupe transverse de l'interface cristal-amorphe d'un NF circulaire cœur-coquille. Sur (c) et (d), seuls les atomes qui ont un paramètre (coordinnence ou ICL) éloigné de la valeur moyenne sont montrés.

défaut d'empilement (figure II.11d) que la répartition qualitative des déformations à une interface cristal-amorphe (figure II.11e).

## II.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les simulations atomistiques que nous avons utilisées pour notre étude. Les interactions interatomiques sont, suivant les cas, décrites par des potentiels semi-empiriques classiques (Stillinger-Weber original et modifié, et MEAM) ou par des méthodes *ab initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. A partir de ces interactions, nous effectuons des simulations statiques (sans température) ou en dynamique moléculaire (avec température), ces dernières permettant notamment de suivre l'évolution temporelle du système simulé.

Dans ce contexte, nous avons présenté la géométrie des objets simulés : nanofils d'axe  $[001]$  et  $[123]$  ; section de forme circulaire, losange et carrée. Enfin, les outils et les méthodes utilisés dans cette thèse pour analyser les résultats des simulations ont été présentés.

---

---

# Chapitre III

---

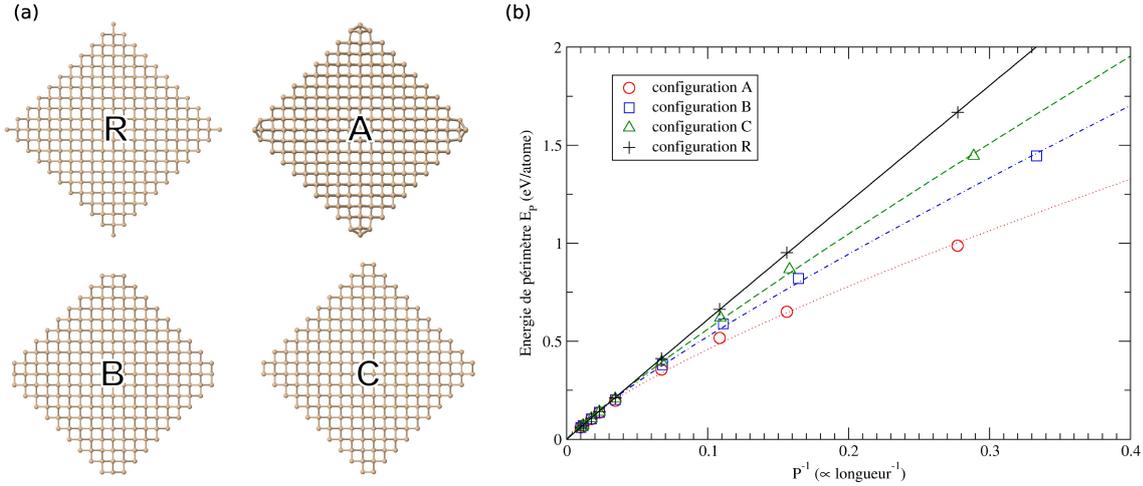
## Déclenchement de la plasticité dans les systèmes monocristallins

Nous allons tout d'abord nous intéresser à l'étude de la plasticité dans les systèmes monocristallins, complètement homogènes, et plus particulièrement à l'initiation de la plasticité depuis les surfaces ou les arêtes en ne considérant que des NFs carrés. La structure particulière des objets utilisés dans ce chapitre sera décrite en détail, avant de présenter quelques résultats sur l'évolution de la limite d'élasticité en fonction de paramètres thermodynamiques. Ensuite, nous détaillerons puis discuterons l'ensemble des mécanismes plastiques que nous avons obtenus en tension et en compression, avec les potentiels SW, MEAM et avec le potentiel SW31 aux paramètres légèrement modifiés par rapport à la version originale (cf. chapitre II).

### III.1 Structure avant déformation

Au chapitre précédent, nous avons fait une description globale de la structure des NFs utilisés dans cette thèse. Nous présentons ici en détail la structure de ceux que nous avons employés pour les études décrites dans ce chapitre : tout d'abord les NFs  $[001]$  dont nous avons recherché l'état fondamental, puis ensuite les NFs  $[123]$  dont nous définissons deux variantes.

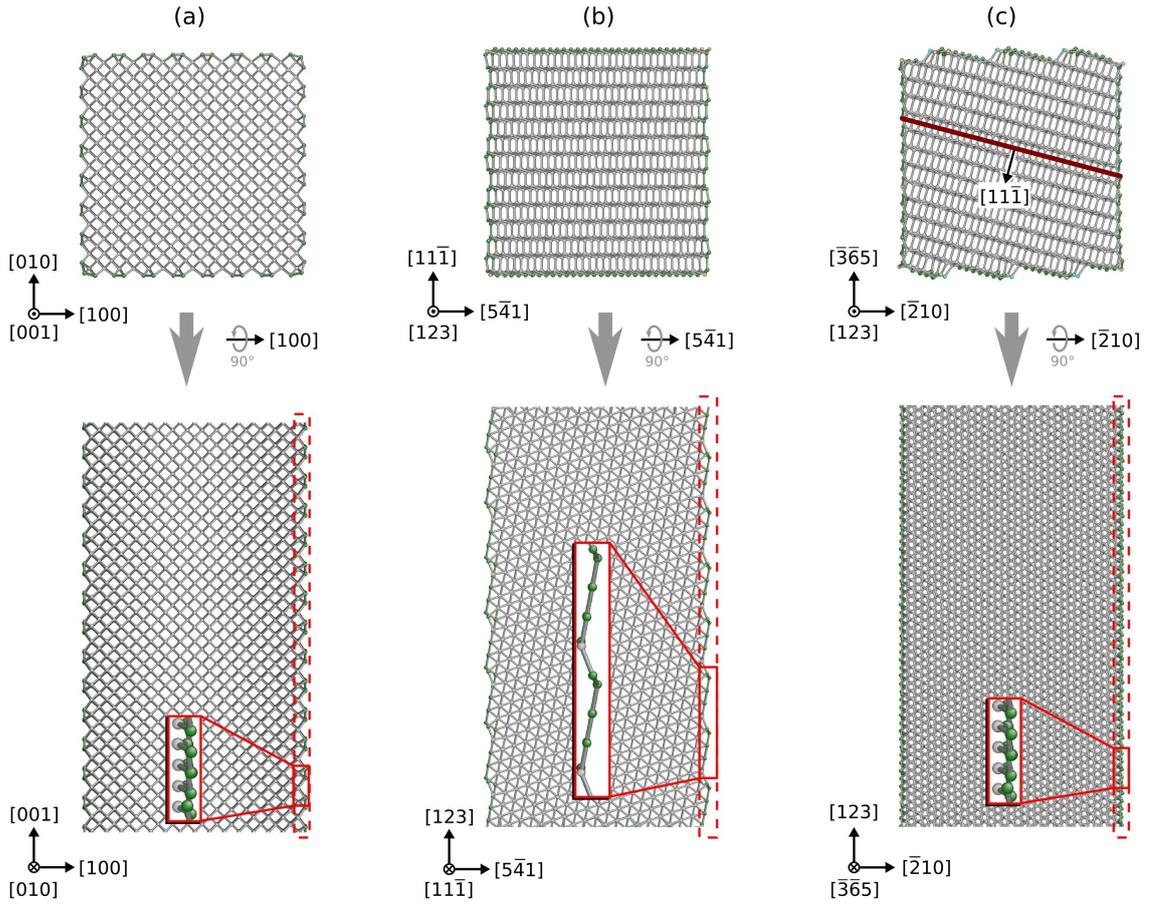
Les NFs  $[001]$  ont des surfaces latérales de type  $\{100\}$  qui présentent une reconstruction  $2 \times 1$  limitant les liaisons pendantes (cf. chap. I). Nous rappelons que même si les transferts de charge caractéristiques de cette reconstruction (cf. partie I.1.1.3) ne peuvent pas être reproduits par les potentiels que nous utilisons, nos simulations ne devraient pas en être significativement modifiées (cf. partie II.1.1.3). Dans le cas d'un nombre impair de colonnes atomiques sur un côté de la section, la reconstruction de surface peut laisser une colonne « isolée » (c'est à dire, ne formant pas de liaison avec les colonnes atomiques voisines de la surface) avec le potentiel



**Figure III.1** – (a) vues projetées suivant  $[001]$  des différentes configurations pour les arêtes d'un NF  $[001]$  carré de  $5a_0$  (2,7 nm) de côté à 0 K. R, configuration d'arêtes de référence directement découpée dans le massif avec des atomes 1 fois coordonnés. A, configuration d'arêtes avec des atomes 3 fois coordonnés, reconstruite à partir de la configuration R. B est une configuration d'arêtes avec des atomes coordonnés deux et trois fois et la configuration d'arêtes C présente des atomes coordonnés deux fois. Notons que les surfaces visibles ici ne sont pas reconstruites. (b) énergie de périmètre des NFs en fonction de l'inverse de la longueur du périmètre, pour chacune des configurations R, A, B et C. Notons que les périmètres les plus petits correspondent à des sections carrées de 1 à 2 paramètres de maille de côté (0,5 à 1,1 nm).

MEAM ou former un trimère avec le potentiel SW. Notons qu'en l'absence de température, un faible déplacement des atomes de surface est nécessaire avec le potentiel SW pour initier la reconstruction, alors que celle-ci est obtenue spontanément avec le potentiel MEAM.

Suivant la position des plans de coupe lors de la construction des NFs-Si, différentes configurations d'arête sont possibles [cf. Fig. III.1(a)]. La comparaison des différentes configurations d'arêtes n'est pas triviale puisque les nombres d'atomes des sections — et donc les dimensions des sections — sont différents. Ainsi, pour faciliter la comparaison, nous suivons la méthode proposée par Justo *et al.* [Justo 07] en décomposant l'énergie  $E_{NF}$  des NFs en deux parties : une pour le volume  $E_V$  et une dite de périmètre  $E_P$ .  $E_P = E_S + E_A$  contient les contributions énergétiques des surfaces  $E_S$  et des arêtes  $E_A$ , qui sont difficiles à décorrélérer. Nous obtenons  $E_P$  en calculant l'énergie totale par atome du NF à laquelle on soustrait l'énergie d'un atome en volume. Nous traçons l'énergie de périmètre  $E_P$  des différents NFs en fonction de l'inverse du périmètre afin de faciliter la visualisation [cf. Fig. III.1(b)]. Notons qu'il n'est pas aisé de calculer la longueur du périmètre, surtout pour les petites sections. Nous avons donc pris une valeur directement proportionnelle à la longueur du périmètre : la racine carrée du nombre d'atomes contenus dans la section. Comme attendu, l'énergie de périmètre  $E_P$  devient négligeable par rapport à



**Figure III.2** – Géométrie des NFs  $[001]$  (a) et  $[123]$  régulier (b) et vicinal (c), vue de dessus et vue en coupe. Les atomes sont colorés suivant leur coordinence (voir p. 52).

l'énergie de volume  $E_V$  lorsque la section des NFs devient très grande. À l'opposé, pour les petites sections (1 ou 2 paramètres de maille de côté), l'énergie de périmètre devient significative avec des valeurs variant de 1,0 à 1,5 eV/atome. Enfin, il apparaît clairement que la structure d'arête la plus stable correspond à la configuration A (cf. Fig. III.1), qui est celle contenant le plus d'atomes coordonnés 3 fois, c'est à dire celle avec le moins de liaisons pendantes [Guénolé 11]. Nous utiliserons donc par la suite les NFs-Si carrés  $[001]$  tels que présentés à la figure III.2(a).

En ce qui concerne les NFs-Si  $[123]$ , nous avons considéré deux variantes [Fig. III.2(b) et (c)]. Pour la première, nous avons choisi les surfaces latérales de type  $\{11\bar{1}\}$  qui sont les seuls plans denses parallèles à l'axe du NF. La surface perpendiculaire associée est  $(5\bar{4}1)$  (puisque nous conservons une section carrée) [Fig. III.2(b)]. Cette variante sera appelée par la suite « NF régulier ». Pour étudier le rôle de la géométrie de la surface sur l'initiation de la plasticité, nous avons aussi considéré une autre variante de NF  $[123]$ , définie par la surface de bas indices  $(\bar{2}10)$  et la surface perpendiculaire associée  $(\bar{3}\bar{6}5)$ . Cette dernière est une surface vicinale

**Tableau III.1** – Évolution de la limite d'élasticité de NFs-Si [001] en fonction de la température, avec le potentiel SW. Les NFs ont une section de  $10 a_0$  (5,43 nm) de côté et sont déformés à une vitesse de  $10^9 s^{-1}$ . Notons que les échantillons ne sont pas identiques à ceux présentés aux tableau III.3. Les valeurs présentées ici peuvent donc être différentes.

Température (K)	0	150	300	500	700	900	1200
Compression (%)	-24,5	-15,9	-13,2	-11,7	-10,8	-10,7	-8,9
Tension (%)	19,6	-	14,2	13,0	12,0	-	10,2

composée de marches alignées suivant l'axe du NF, correspondant à l'émergence de terrasses  $(11\bar{1})$  [Fig. III.2(c), vue de dessus]. Cette seconde variante sera appelée par la suite « NF vicinal ».

Les NFs-Si [123] présentent donc certaines surfaces de hauts indices dont la géométrie est difficile à décrire simplement. Nous n'avons donc pas étudié en détail les éventuelles reconstructions des surfaces et des arêtes. Afin d'obtenir des systèmes stables, nous avons cependant effectué un recuit à 300 K pendant 20 ps. L'état ainsi obtenu a servi de point de départ pour nos essais de déformation. Notons que la différence d'énergie de périmètre entre les différentes reconstructions étant inférieure à 0,1 eV/atome pour les NFs [001] dont la section est supérieure à 10 nm, nous pouvons raisonnablement attendre une différence du même ordre de grandeur dans le cas des NFs [123]. L'impact sur la limite d'élasticité de l'existence d'éventuelles autres structures que celle obtenue par recuit devrait ainsi être négligeable.

## III.2 Paramètres influençant la limite d'élasticité

Dans un premier temps, nous avons étudié essentiellement avec le potentiel SW l'effet de différents paramètres sur la limite d'élasticité des NFs [001], tels que la température, la vitesse de déformation et la taille de la section. Il s'agit ici d'une étude préliminaire, avant d'analyser en détail les mécanismes associés à cette limite d'élasticité.

### Température

Le tableau III.1 présente la limite d'élasticité obtenue avec le potentiel SW en tension et compression pour différentes températures. Dans les deux modes de déformation, la limite d'élasticité est de l'ordre de 20 % en l'absence de température. Bien qu'élevée, cette valeur n'est pas aberrante en comparaison de la limite d'élasticité

**Tableau III.2** – Évolution de la la limite d'élasticité de NFs-Si [001] en fonction de la vitesse de déformation, avec le potentiel SW. Les NFs ont une section de  $10 a_0$  (5,43 nm) de côté et sont déformés en compression à 500 K.

Vitesse de déformation ( $s^{-1}$ )	$10^7$	$10^9$	$2 \times 10^9$
Limite d'élasticité (%)	$-10,2 \pm 0,1$	$-11,7 \pm 0,1$	$-12,3 \pm 0,2$

du silicium massif sans défaut [Godet 06]. Néanmoins, dès que de l'agitation thermique est introduite dans le système, la limite d'élasticité décroît fortement jusqu'à environ 10 %.

### Vitesse de déformation

Les échelles de temps accessibles aux simulations étant limitées, la comparaison entre les vitesses de déformations utilisées en simulation ( $\approx 10^8 s^{-1}$ ) et celles couramment utilisées expérimentalement ( $\approx 10^{-3} s^{-1}$ ) est difficile. Nous avons néanmoins étudié le rôle de la réduction de la vitesse de déformation en la faisant varier de deux ordres de grandeur, en compression (cf. Tab. III.2). On peut voir que même cette variation relativement faible de la vitesse de déformation modifie significativement la limite d'élasticité, ce qui est en accord avec la littérature [Kang 10]. Ainsi, en passant des vitesses de déformation caractéristiques de la dynamique moléculaire à celles caractéristiques de l'expérience, on peut s'attendre à une réduction de la limite d'élasticité aussi importante que celle observée dans les métaux [Zhu 08], où une réduction de près de 50 % a été prédite.

### Taille de la section

Enfin, nous avons testé l'effet de la taille de la section des NFs sur la limite d'élasticité, pour des côtés de section de 10 à 43 nm. Dans cette gamme de dimensions, la limite d'élasticité reste approximativement constante, en accord avec la littérature où un effet de taille a été observé seulement pour les NFs-Si de diamètre inférieur à 3 nm [Kang 10]. Ceci tend d'ailleurs à être confirmé par certains de nos essais préliminaires sur de petits NFs de 4 nm de côté (non présentés dans cette thèse) qui ne montrent pas d'influence significative de la taille sur la limite d'élasticité.

### Conclusion

Nous venons de décrire l'influence de différents paramètres sur la limite d'élasticité des NFs [001]. En ce qui concerne les mécanismes à l'origine de la plasticité,

ils ne sont en général pas modifiés par la variation des paramètres. Cependant, dans de rares cas, le mécanisme a été légèrement modifié. Un changement de température avec le potentiel SW31 a notamment permis d’observer soit des dislocations parfaites, soit des dislocations partielles. Aussi, une vitesse de déformation encore plus lente a permis d’identifier en détail un glissement difficile à analyser. Enfin, sur les quelques essais que nous avons effectués avec des NFs de 4 nm, nous avons dans certains cas observé un glissement alors que les NFs de 10 nm dans les mêmes conditions présentent une fissure (voir l’annexe C).

Nous détaillerons dans la partie suivante l’ensemble des mécanismes à l’origine de la plasticité et nous discuterons des effets de la température et de la vitesse de déformation sur ces mécanismes dans la partie III.4.

### III.3 Premiers événements plastiques : résultats

Cette partie est consacrée à la description du premier événement plastique à l’origine de la plasticité dans les NFs-Si considérés dans ce chapitre. Nous rappelons qu’il s’agit de NFs-Si carrés de  $20a_0$  (10,86 nm) de côté, d’axe de croissance  $[001]$  et  $[123]$ , déformés en compression et en tension à une vitesse de  $\dot{\epsilon} \approx 10^8 \text{s}^{-1}$ . Nous faisons varier la température et considérons différents potentiels. Les résultats, synthétisés dans le tableau III.3, seront discutés dans la partie III.4.

#### III.3.1 Potentiel SW

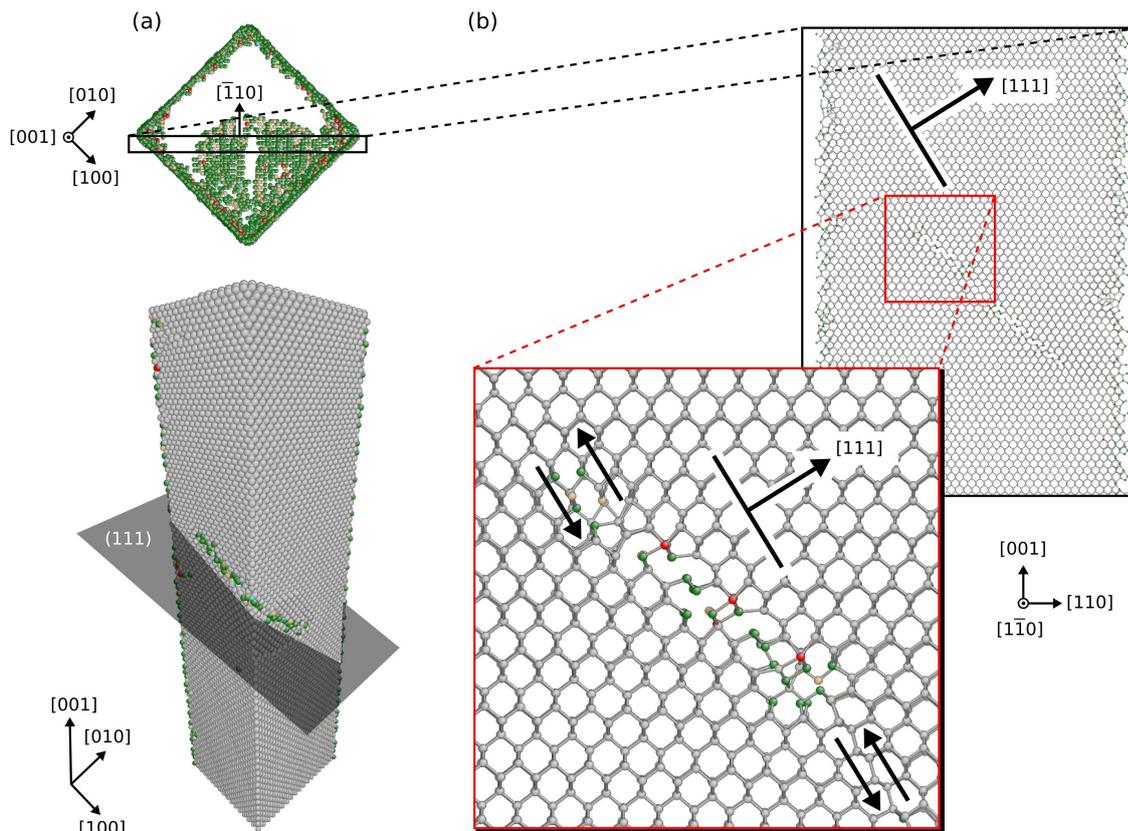
Nous présentons ici les résultats obtenus avec le potentiel SW original.

##### III.3.1.1 Cas des NFs $[001]$

**Tension** Le déclenchement de la plasticité dans les NFs-Si  $[001]$  se produit en tension sous la forme d’un événement de glissement dans les plans  $\{111\}$ , comme déjà rapporté par Yang *et al.* [Yang 09]. La figure III.3 présente ce glissement qui débute au niveau des arêtes du NF et traverse toute sa section, laissant derrière lui un défaut d’empilement comme après le glissement d’une dislocation partielle dans le *glide set* [Fig. III.3(a)]. Ce résultat est surprenant puisque la déformation en tension appliquée le long de l’axe du NF produit dans les plans  $\{111\}$  une contrainte de cisaillement dans le sens d’anti-maclage. En principe, cette contrainte devrait interdire toute formation de dislocation partielle. Cependant, une analyse détaillée de la structure atomique [Fig. III.3(b)] montre que le glissement que nous observons est un défaut non-physique, déjà décrit dans la littérature [Godet 04a]. Ce défaut

**Tableau III.3** – Déformation critique et type d'évènement plastique correspondant dans des NFs carrés de  $20a_0$  (10,86 nm) de côté, pour différents axes de croissance, températures et potentiels. Les événements plastiques sont décrits en détail dans le texte. L'incertitude sur la valeur de la déformation critique est  $\pm 0,7$  % avec les potentiels SW et MEAM. Avec le potentiel SW31, elle est entre  $\pm 0,5$  et  $\pm 1,4$  % et la température T correspond à la température équivalente  $T_{eq}$  (cf. chapitre II.1.1.3).  $N_A$  et  $N_S$  indiquent le nombre de simulations pour lesquelles le défaut s'initie depuis les arêtes ou depuis les surfaces, respectivement. L'essai marqué d'un \* est effectué avec un NF de 4 nm de côté.

Type de NF	Pot	T(K)	Déformation(%)		Système de glissement	$N_A$	$N_S$
[001]	SW	300	tens	+14,2	artéfact {111}	1	0
[001]	SW	1200	tens	+10,3	artéfact {111}	2	0
[001]	SW	300	comp	-12,4	parfaite {011}	5	1
[001]	SW	1200	comp	-8,9	parfaite {011}	3	0
[001]	SW31	53	tens	+18,3	fissure (001)	1	0
[001]	SW31	1210	tens	+11,3	fissure (001)	1	0
[001]	SW31	53	comp	-16,1	parfaite {011}	1	0
[001]	SW31	1375	comp	-7,5	partielles {111}	1	0
[001]	MEAM	300	tens	+20,2	fissure (001)	1	0
[001]	MEAM	1200	tens	+11,2	fissure (001)	1	0
[001]	MEAM	300	comp	-12,6	parfaite {011}	0	1
[001]	MEAM	1200	comp	-5,0	parfaite {011}	1	0
[123]vicinal	SW	300	tens	+11,6	parfaite ( $\bar{1}11$ )	2	$3\{\bar{2}10\}$
[123]vicinal	SW	1200	tens	+9,3	parfaite ( $\bar{1}11$ )/artéfact {111}	2/3	0
[123]vicinal	SW	300	comp	-8,7	artéfact ( $\bar{1}11$ )	1	0
[123]vicinal	SW	1200	comp	-7,7	artéfact ( $\bar{1}11$ )	1	0
[123]vicinal	SW31	491	tens	+14,4	fissure (123)	1	0
[123]vicinal	SW31	1375	tens	+8,5	fissure (123)	1	0
[123]vicinal	SW31	150	comp	-14,0	parfaite ( $\bar{1}11$ )	2	0
[123]vicinal	SW31	1210	comp	-7,8	parfaite ( $\bar{1}11$ )	1	0
[123]vicinal	MEAM	300	tens	+15,6	fissure (123)	1	0
[123]vicinal	MEAM	1200	tens	+10,2	fissure (123)	1	0
[123]vicinal	MEAM	300	comp	-10,1	amorphe 45°	1	0
[123]vicinal	MEAM	1200	comp	-5,2	amorphe 45°	1	0
[123]régulier	SW	300	tens	+10,7	artéfact {111}	4	0
[123]régulier	SW	1200	tens	+9,0	parfaite ( $\bar{1}11$ )/artéfact {111}	2/2	0
[123]régulier	SW	300	comp	-8,2	parfaite ( $\bar{1}11$ )/artéfact ( $\bar{1}11$ )	1/1	0
[123]régulier	SW	1200	comp	-7,2	artéfact ( $\bar{1}11$ )	1	0
[123]régulier*	SW31	491	tens	+16,1	fissure (123)	1	0
[123]régulier	SW31	1375	tens	+9,0	fissure (123)	1	0
[123]régulier	SW31	150	comp	-14,0	parfaite ( $\bar{1}11$ )	2	0
[123]régulier	SW31	1375	comp	-6,5	parfaite ( $\bar{1}11$ )	1	0

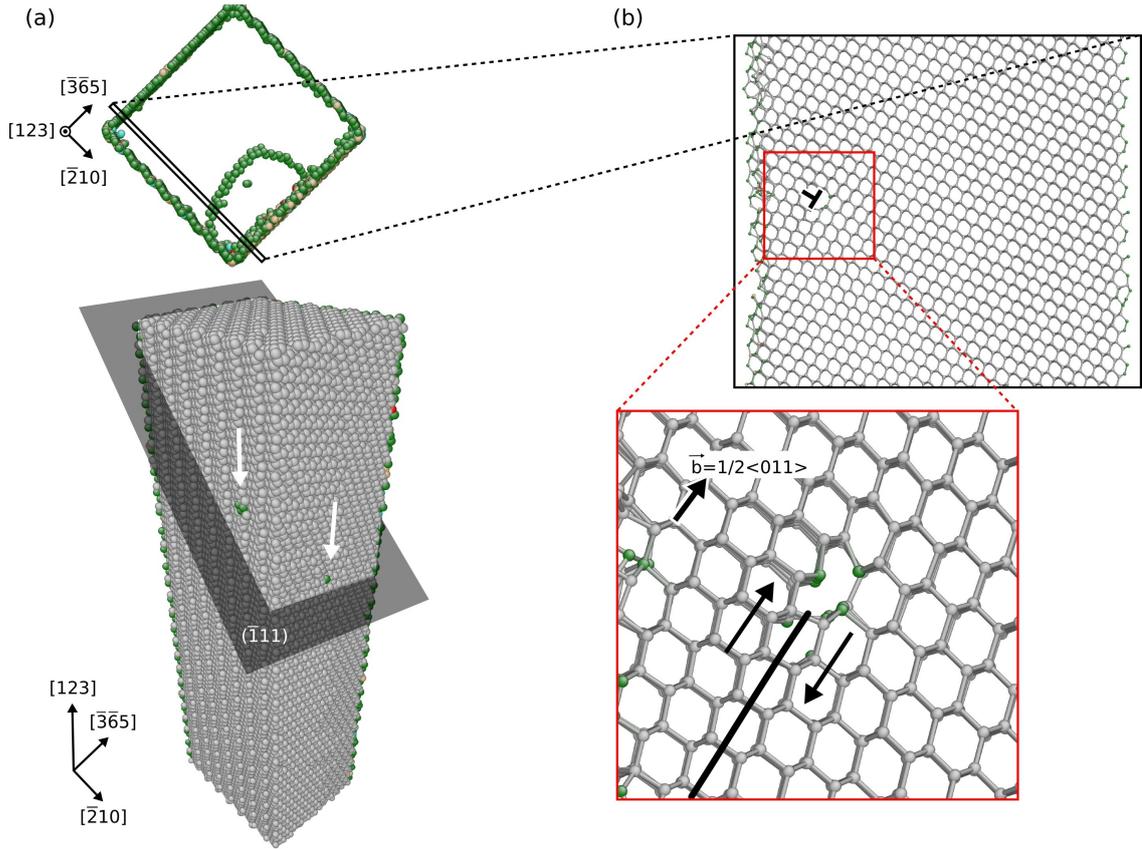


**Figure III.3** – (a) Formation d'un défaut d'empilement dans un NF-Si [001] en tension à 1200 K. (b) Une coupe selon un plan de type  $\{110\}$  est effectuée à travers le défaut d'empilement afin de visualiser la structure atomique en détail. Le défaut est formé par un cisaillement dans le sens d'anti-maclage, comme indiqué par les couples de flèches noires. Dans la vue de dessus (a), les atomes 4 fois coordonnés ne sont pas affichés. Les atomes sont colorés suivant leur coordinence (voir p. 52).

est attribué à un artéfact du potentiel SW qui se produit lorsque les contraintes de cisaillement sont dans le sens d'anti-maclage<sup>1</sup>. L'apparition d'un tel défaut plastique ne semble pas dépendant de la température, puisque nous l'observons aussi bien à 300 K qu'à 1200 K (voir Tab. III.3). Cela signifie que la formation de l'artéfact de SW est bien plus favorable que la formation de dislocations conventionnelles dans le silicium : il n'est donc pas possible d'étudier d'avantage la plasticité de NFs-Si dans de telles conditions de contrainte, de géométrie et de potentiel.

**Compression** Lorsque les NFs-Si sont déformés en compression, la plasticité est initiée par la nucléation de dislocations. La nucléation se produit depuis les arêtes et les surfaces du NF, avec cependant une probabilité plus grande pour la nucléation à partir des arêtes. Une observation attentive des dislocations montre que celle-ci

1. Dans la suite, par abus de langage, nous appellerons « artéfact » le défaut dû à l'artéfact du potentiel SW.



**Figure III.4** – (a) Formation d’une dislocation parfaite dans un NF [1 2 3] vicinal en tension, avec le potentiel de SW à 300 K. Les flèches blanches indiquent les points d’émergence de la dislocation sur les surfaces du NF. (b) Une tranche de quelques plans atomiques d’épaisseur est découpée de sorte à traverser le défaut pour visualiser le détail de la structure atomique. Les atomes sont colorés suivant leur coordinence (voir p. 52).

se forme dans un plan à priori non attendu. En effet, si la dislocation nucléée a un vecteur de Burgers conventionnel  $\vec{b} = 1/2 \langle 01\bar{1} \rangle$ , elle glisse dans un plan  $\{011\}$  et non dans un plan conventionnel  $\{111\}$ . Notons que l’activation d’un plan  $\{011\}$  a déjà été observé par Yang *at al.* [Yang 09] dans des NFs-Si avec des simulations atomistiques. Ceci est surprenant, puisque même si le facteur de Schmid du système de glissement conventionnel  $\langle 01\bar{1} \rangle \{111\}$  est plus faible que celui du système de glissement inattendu  $\langle 01\bar{1} \rangle \{011\}$ , ce dernier n’a jamais été observé expérimentalement dans le silicium. Nous analyserons en détail ce glissement inattendu au chapitre IV.

### III.3.1.2 Cas des NFs [123]

**Tension — NF vicinal** La déformation en tension de NFs [1 2 3] vicinaux avec le potentiel SW à 300 K montre une limite d’élasticité d’environ 11,6 %, avec la nucléation d’une dislocation parfaite de vecteur de Burgers  $\vec{b} = 1/2 \langle 01\bar{1} \rangle$  (voir Fig. III.4). Après qu’un embryon de dislocation se soit formé, cette dernière glisse dans

un plan  $\{111\}$  du *shuffle set*. Nous avons effectué cinq fois la même simulation en modifiant la distribution initiale des vitesses, et avons toujours observé la nucléation du même type de dislocation (voir Tab. III.3). La demi-boucle de dislocation est nucléée aussi bien depuis les arêtes du NF, que depuis la surface non-vicinale  $\{\bar{2}10\}$ . Enfin, remarquons que les dislocations ne se sont jamais nucléées depuis la surface vicinale  $\{\bar{3}\bar{6}5\}$  composée de terrasses  $(11\bar{1})$  [cf. Fig. III.2(c)].

**Tension — NF régulier** Dans le cas de NFs  $[123]$  réguliers, la déformation en tension à basse température conduit à la formation de l'artéfact de SW pour une déformation de 10,7 %. Ce résultat semble surprenant puisque la contrainte de scission résolue sur le plan le plus cisailé  $(\bar{1}11)$  est dans le sens de maclage, empêchant en principe la formation de l'artéfact. Cependant, une analyse plus approfondie montre que l'artéfact est nucléé dans un plan de glissement  $\{111\}$  moins incliné que  $(\bar{1}11)$ , avec une contrainte de scission résolue plus faible, mais avec une orientation de la contrainte dans le sens d'anti-maclage, favorable à la formation de l'artéfact. Ainsi, une déformation en tension suivant l'axe  $[123]$  empêche la formation de l'artéfact de SW dans le plan  $(\bar{1}11)$  mais le permet dans d'autres plans  $\{111\}$ . On remarque par ailleurs qu'à basse température avec le potentiel SW, il apparaît une différence significative entre les sites de nucléation dans les NFs vicinaux et ceux dans les NFs réguliers. Nous discuterons ce point dans la partie III.4.2.

**Tension — haute température** En effectuant les mêmes essais en tension à 1200 K sur les deux types de NFs carrés  $[123]$ , nous observons que des artéfacts ou des dislocations parfaites sont aléatoirement nucléés (Tab. III.3), mais toujours à partir des arêtes. La différence entre les énergies nécessaires à la nucléation de chacun de ces défauts doit donc être très faible et facilement dépassée par les fortes fluctuations thermiques du système.

**Compression** La compression de NFs  $[123]$  carrés donne une contrainte de scission résolue dans le sens d'anti-maclage, favorisant donc fortement la formation de l'artéfact du potentiel SW. Les résultats présentés dans le tableau III.3 le confirment à la fois dans le régime des hautes et des basses températures. Remarquons que, avec un NF régulier déformé à basse température, nous avons aussi observé la formation d'une dislocation parfaite dans le *shuffle set* en plus de la formation de l'artéfact — mais une seule fois. De plus, tous ces défauts ont été nucléés depuis les arêtes, comme dans la plupart des essais en tensions.

### III.3.1.3 Résumé pour le potentiel SW original

Nous venons de voir qu’il est fréquent d’observer la nucléation d’un défaut non physique — l’artéfact du potentiel SW — lors de la déformation de NFs d’axe  $[001]$  et  $[123]$ , que ce soit en compression ou en tension, à haute ou basse température. De plus, la compression de NFs  $[001]$  fait apparaître un système de glissement inattendu à haute et basse température. Enfin, la déformation en tension à basse température de NFs  $[123]$  attire l’attention : les NFs à surfaces vicinales se plastifient par la nucléation de dislocations parfaites, alors que seul l’artéfact de SW se nucléé dans les NFs à surfaces régulières. Ainsi, la géométrie des surfaces semble jouer un rôle majeur dans l’initiation de la plasticité.

Avant de discuter ces résultats dans la partie III.4, nous avons effectué des essais identiques avec d’autres potentiels semi-empiriques. Les objectifs principaux sont non seulement d’éviter l’artéfact du potentiel SW, identifié comme un défaut non physique, mais aussi de mettre à l’épreuve l’observation d’un glissement dans les plans non conventionnels  $\{011\}$ .

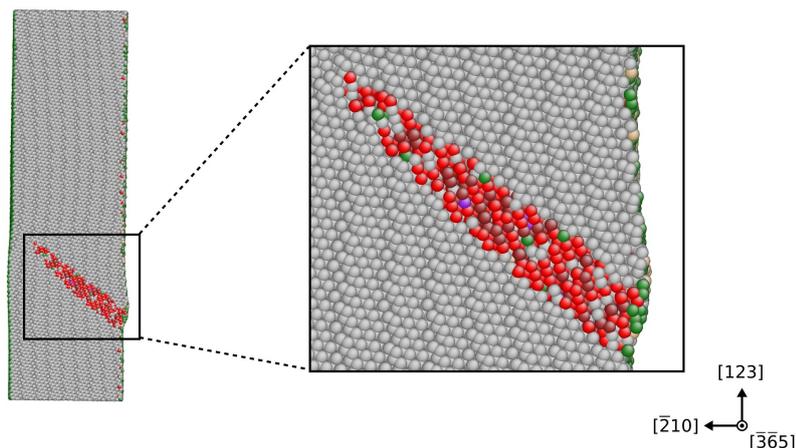
## III.3.2 Potentiel MEAM

Nous avons dans un premier temps effectué des simulations identiques (mêmes NFs, mêmes températures, etc.) en utilisant le potentiel MEAM.

### III.3.2.1 Cas des NFs $[001]$

**Tension** La déformation en tension à basse et haute température montre un comportement différent de celui observé avec le potentiel SW. Alors que la plasticité était initiée par un glissement non physique, elle est ici amorcée par la formation d’une fissure depuis l’arête (voir Tab. III.3). La fissure se propage jusqu’aux surfaces opposées, dans le plan  $(001)$  normal à l’axe du NFs qui est aussi, rappelons-le, l’axe de traction. Ce mécanisme a également été observé par Kang *et al.* [Kang 10] dans le cas de NFs-Si  $[011]$  circulaires de 4 nm de diamètre, à basse température.

**Compression** Lors de la compression de NFs  $[001]$ , nous observons cette fois-ci le même événement que celui obtenu avec le potentiel SW, à savoir la nucléation d’une dislocation parfaite dans un plan de glissement de type  $\{011\}$ . Même si davantage d’analyses sont nécessaires (cf. chapitre IV), le fait que ce glissement inattendu se produise avec deux potentiels très différents semble indiquer qu’il s’agit d’un comportement réaliste.



**Figure III.5** – Propagation d’une bande de cisaillement de structure désordonnée dans un NFs-Si [1 2 3] vicinal déformé en compression avec le potentiel MEAM. Les atomes sont colorés suivant leur coordinnence (voir p. 52).

### III.3.2.2 Cas des NFs [123]

Nous avons vu avec le potentiel SW que les NFs [1 2 3] vicinaux permettent d’observer la nucléation aux surfaces alors que leurs homologues réguliers ne le permettent pas (Tab. III.3). Ainsi, nous n’étudierons que les NFs [1 2 3] vicinaux avec le potentiel MEAM.

**Tension** En tension, dans les NFs [1 2 3], nous observons la formation d’une fissure depuis les arêtes, qui se propage dans le plan (1 2 3) normal à l’axe du NF ; et ce quelle que soit la température (voir Tab. III.3).

**Compression** Lors de la compression, ce sont des bandes de cisaillement de structure désordonnée qui initient la plasticité. Elles se forment à basse et haute température et sont composées d’atomes sur-coordonnés par rapport à la coordinnence des atomes de la structure cubique diamant (Fig. III.5). Ces bandes de cisaillement sont orientées à 45° de l’axe du NF. Cette orientation correspond à un plan ayant la contrainte de scission résolue la plus grande possible, ce qui permet la relaxation la plus importante de la déformation.

### III.3.2.3 Résumé

Les simulations avec le potentiel MEAM confirment donc l’existence du système de glissement inattendu  $\langle 01\bar{1} \rangle \{011\}$  lors de la compression de NFs [0 0 1]. En revanche, pour toutes les autres géométries, les résultats sont différents de ceux obtenus avec SW. En particulier, nous n’avons logiquement pas observé l’artéfact caractéristique du potentiel SW, mais pas non plus de dislocations conventionnelles,

ce qui pose question. Dans ce contexte, nous avons réalisé des essais de déformation avec le potentiel SW modifié, SW31 (voir partie II.1.1.1).

### III.3.3 Potentiel SW31

Nous avons dans un second temps effectué des simulations identiques à celles réalisées avec le potentiel SW (mêmes NFs, mêmes températures, etc.) en utilisant le potentiel SW31. Cette modification du potentiel SW original, présentée au chapitre II.1.1.1, consiste principalement à redéfinir le paramètre lambda tel que  $\lambda = 31$ . L'effet escompté est de réduire voire supprimer l'artéfact du potentiel SW original. Nous rappelons par ailleurs que la notion de température équivalente  $T_{eq}$  est définie à la page 39.

#### III.3.3.1 Cas des NFs [001]

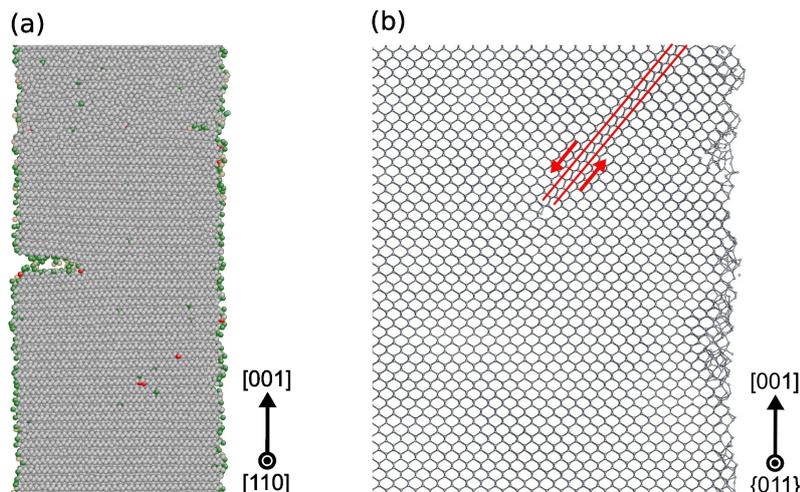
La déformation de NFs-Si [001] en tension avec le potentiel SW original s'était soldée par la formation de l'artéfact de SW et par la formation de fissures avec le potentiel MEAM. Avec le potentiel SW31, l'artéfact n'est plus présent et nous observons la formation de fissures depuis les arêtes des NFs (Tab. III.3) [Fig. III.6(a)]. L'apparition de fissures semble couplée à des événements de glissement, mais ceux-ci sont difficiles à caractériser.

La compression de NFs [001] à basse température permet à nouveau l'activation du système de glissement inattendu, avec la nucléation d'une dislocation parfaite dans un plan de type  $\{011\}$ . Cependant, à la différence des potentiels SW et MEAM, à haute température nous observons la nucléation de dislocations partielles se propageant dans un plan  $\{111\}$  du *glide set* [Fig. III.6(b)].

#### III.3.3.2 Cas des NFs [123]

Dans le cas de la déformation de NFs-Si [123], et contrairement à ce que nous avons observé avec le potentiel SW, nous n'observons plus de différence entre un NF vicinal et un NF régulier : les limites d'élasticité et les mécanismes plastiques observés sont similaires, aussi bien en tension qu'en compression (Tab. III.3). En tension, les NFs [123] se plastifient par la formation d'une fissure depuis les arêtes (Fig. III.6.b)<sup>2</sup>. Lors de la compression, avec SW31, la plasticité des NFs [123] se

2. Notons cependant que pour des NFs de petite taille (4 nm de côté) non présentés ici, nous avons observé une plasticité par glissement dans le régime des hautes températures.



**Figure III.6** – (a) Vue en coupe d’une fissure dans un NF carré [001] déformé en tension à  $T_{ég} = 1210$  K. Les atomes sont colorés suivant leur coordinence (voir p. 52). (b) Vue en coupe d’une dislocation partielle localisée dans un plan  $\{111\}$  du *glide set*, dans un NF carré [001] déformé en compression à  $T_{ég} = 1375$  K. Les lignes rouges indiquent le défaut d’empilement laissé après le passage de la dislocation partielle. Les flèches rouges indiquent le sens du cisaillement.

manifeste dans la grande majorité des cas par la nucléation d’une dislocation parfaite se propageant dans le *shuffle set*<sup>3</sup>.

## III.4 Premiers événements plastiques : discussion

Dans cette partie, nous discutons de l’effet des différents paramètres sur les mécanismes initiant la plasticité.

### III.4.1 Dépendance avec le potentiel

Dans cette étude, nous avons utilisé les potentiels SW (original et modifié) et MEAM et comparé leur comportement lors de l’initiation de la plasticité. Ces résultats montrent un événement de glissement similaire pour les trois potentiels uniquement dans le cas de la compression de NFs [001]. De plus, seuls les potentiels SW et SW31 montrent une plasticité produite par dislocations dans les NFs [1 2 3] (Tab. III.3). La capacité du potentiel SW à produire des glissements apparaissant comme pertinent, a déjà été analysée précédemment [Godet 09b, Godet 09a] et confirmée par des simulations *ab initio* [Godet 06, Godet 03]. L’utilisation de ce potentiel reste donc judicieuse. De plus, les problèmes rencontrés avec le potentiel SW original quand la contrainte de cisaillement est dans le sens d’anti-maclage, avec

3. Notons aussi que pour des NFs de petite taille (4 nm de côté) non présentés ici, l’artéfact de SW semble se former dans le régime des hautes températures.

**Tableau III.4** – Liste des résultats les plus sûrs par rapport à leur indépendance vis-à-vis des potentiels. La « température » désigne le régime de température dans lequel est observé l'évènement : basse température "B" et/ou haute température "H". La « certitude » correspond au nombre de potentiels (parmi les potentiels SW, SW31 et MEAM) qui prédit l'évènement plastique dans les conditions précisées.

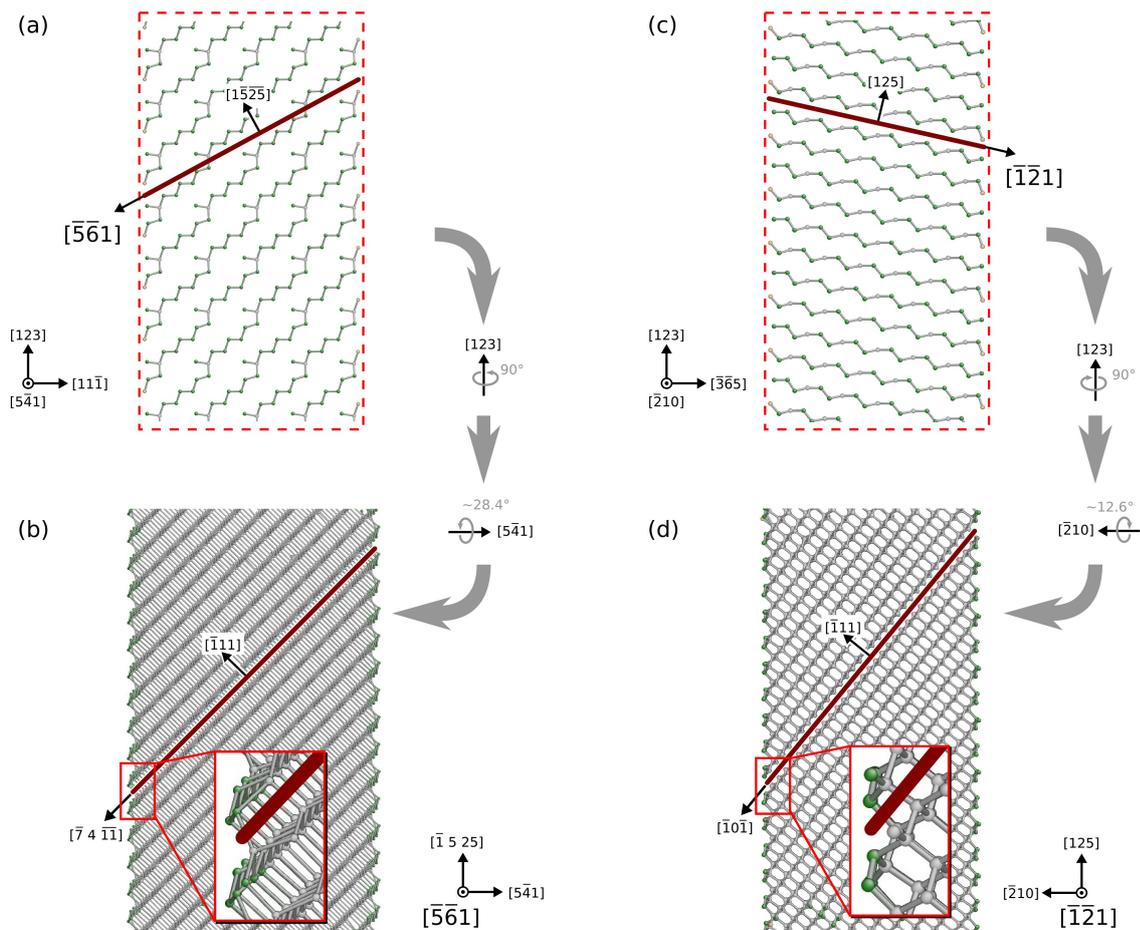
Axe du NF	Déformation	Température	Évènement plastique	Certitude
[001]	compression	B	parfaite {011}	<b>3</b>
[001]	tension	B + H	fissure (001)	<b>2</b>
[123]régulier	compression	B	parfaite ( $\bar{1}11$ )	<b>2</b>
[123]	tension	B + H	fissure [123]	<b>2</b>

la formation d'un artefact, disparaissent en grande partie en modifiant légèrement ce potentiel. Le potentiel SW31 offre ainsi la possibilité d'obtenir des dislocations comme avec le potentiel SW original, tout en limitant fortement la formation de l'artefact du potentiel SW original. Ce potentiel SW31 nous semble donc constituer un bon compromis [Pizzagalli 13]. En revanche, même si le potentiel MEAM semble suffisamment robuste pour pouvoir modéliser la transition fragile-ductile du silicium aux petites dimensions [Kang 10], la question de son utilisation pour simuler des dislocations se pose. C'est pourquoi nous considérerons principalement, dans la suite de cette discussion, les résultats obtenus avec les potentiels SW et SW31. Quoi qu'il en soit, nous avons résumé dans le tableau III.4 certains événements plastiques qui peuvent être prédits par les simulations atomistiques. Nous leurs avons attribué un niveau de « certitude » correspondant au nombre de potentiels prédisant les événements : plus l'évènement est indépendant du potentiel considéré, plus sa prédiction est fiable.

Notons par ailleurs que même si les limites d'élasticité semblent, à basses températures, plus basses avec le potentiel SW qu'avec les potentiels SW31 et MEAM, tous les potentiels donnent dans la plupart des cas des limites d'élasticité comparables et surtout les mêmes tendances par rapport aux différents paramètres.

### III.4.2 Rôle des surfaces et des arêtes

Les sections carrées considérées dans ce chapitre permettent la comparaison entre les surfaces plates et les arêtes. Aussi, le tableau III.3 montre clairement une plus grande probabilité de nucléer des défauts depuis les arêtes que depuis les surfaces planes. Dans les NFs de cuivre, un comportement similaire a été associé au volume d'activation qui est plus faible aux arêtes qu'aux surfaces [Zhu 08].



**Figure III.7** – Intersection entre le plan de glissement  $(\bar{1}11)$  et les surfaces des NFs-Si  $[123]$  carrés. (a), (c) Vue de face de la couche atomique superficielle des surfaces  $(5\bar{4}1)$  et  $(\bar{2}10)$  des NFs réguliers et vicinaux, respectivement. La ligne épaisse marron correspond ici à la trace du plan de glissement  $(\bar{1}11)$  sur la surface du NF. (b), (d) Le NF régulier (respectivement vicinal) est légèrement tourné autour de la direction  $[541]$  (respectivement  $[\bar{2}10]$ ) afin d'obtenir la projection du plan  $(\bar{1}11)$  suivant la ligne épaisse marron. Les incrustations montrent l'émergence du plan de glissement au niveau des surfaces planes du NF. Les atomes sont colorés suivant leur coordinnence (voir p. 52).

De plus, dans les NFs  $[123]$  qui arborent une grande variété de types de surfaces, seule la surface  $(\bar{2}10)$  est la source de dislocations lorsque celles-ci proviennent des surfaces. Cette nucléation depuis les surfaces a été obtenue uniquement avec le potentiel SW original ; nous allons néanmoins la discuter dans la suite, car elle permet de mettre en évidence le rôle déterminant de la structure des surfaces, qu'on pourra également généraliser aux arêtes. Parmi les différentes surfaces des NFs  $[123]$ , la surface  $(11\bar{1})$  des NFs  $[123]$  réguliers [III.2(b)] correspond aux plans denses de la structure cubique diamant, conduisant à la formation de surfaces parfaitement planes sans aucune aspérité. Ces surfaces de basse énergie, libres de tout défaut pouvant initier la plasticité (tel qu'une marche atomique) [Godet 04b], sont les surfaces les moins favorables à l'apparition de la plasticité. Les NFs  $[123]$  vicinaux ont les

mêmes types de surfaces très faiblement favorables à la plasticité : la surface  $(\bar{3}\bar{6}5)$  est en effet formée de terrasses  $(11\bar{1})$  [III.2(c)]. Bien que la surface  $(\bar{3}\bar{6}5)$  contienne des marches, celles-ci sont alignées suivant l'axe du NF qui est aussi la direction de déformation. Ainsi, ces marches ne peuvent concentrer la contrainte, et la surface vicinale  $(\bar{3}\bar{6}5)$  peut être considérée comme aussi peu favorable à la plasticité que les surfaces planes  $(11\bar{1})$ .

A première vue, les surfaces restantes des NFs réguliers et vicinaux — c'est à dire les surfaces  $(5\bar{4}1)$  et  $(\bar{2}10)$  — semblent relativement équivalentes : elles présentent un défaut ressemblant à une marche de surface à l'intersection du plan de glissement  $(\bar{1}11)$  et de la surface latérale [Fig. III.7(b) et (d)]. Pour ces deux surfaces, ces défauts de même hauteur et de même géométrie apparente pourraient favoriser la nucléation de dislocations par concentration de la contrainte [Godet 04b] et/ou par reconstruction des liaisons covalentes [Godet 06]. Cependant, nous avons vu que seule la surface  $(\bar{2}10)$  semble mise en jeu dans l'initiation de la plasticité (Tab. III.3). Ainsi, en regardant plus en détail au niveau de la dernière couche atomique des surfaces  $(5\bar{4}1)$  et  $(\bar{2}10)$  [Fig. III.7(a) et (c)], on peut voir que l'émergence du plan de glissement  $(\bar{1}11)$  à la surface est différente pour les deux types de NFs [1 2 3]. En effet, sur le NF vicinal, les rangées atomiques visibles à la figure III.7(c) correspondent aux marches de surface identifiées sur la figure III.7(d) et la trace du plan de glissement est parfaitement alignée avec ces rangées de marches [Fig. III.7(c)]. À l'opposé, sur les NFs réguliers, les marches de surface apparentes vues sur la figure III.7(b) ne sont pas parallèles aux rangées atomiques visibles sur la figure III.7(a) ; la trace du plan de glissement coupe alors au travers de ces rangées atomiques. Dans ce dernier cas, la nucléation des dislocations est donc inhibée, de façon analogue à ce qui a été observé pour la nucléation de dislocations à partir de marches de surface dans l'aluminium [Hirel 07] où la limite d'élasticité s'accroît en présence de marches avec des décrochements par rapport à celle de systèmes contenant des marches linéaires. Ainsi, pour les NFs vicinaux, les marches des surfaces  $(\bar{2}10)$  [Fig. III.7(c) et (d)] sont favorables à la nucléation de dislocations, alors que ce n'est pas le cas pour les autres types de surface, en particulier dans les NFs réguliers.

Pour résumer, avec tous les potentiels, les arêtes des NFs sont clairement un site préférentiel pour l'initiation de la plasticité et les surfaces ne jouent un rôle que dans quelques cas, et seulement lorsque la nucléation de dislocations se produit. Parmi les différentes surfaces des NFs [1 2 3], seule la surface  $(\bar{2}10)$  apparaît favorable à la nucléation, ce que s'explique par le détail de sa géométrie. Ainsi, la structure particulière de cette surface est déterminante dans le déclenchement de la plasticité. On peut penser de même que la structure particulière des arêtes (et des surfaces

**Tableau III.5** – Sens du cisaillement (maclage ou anti-maclage) dans le plan  $\{111\}$  de facteur de Schmid maximum, en fonction de la direction de la contrainte uniaxiale et du mode de déformation. Nous rappelons que les dislocations partielles situées dans les plans  $\{111\}$  du *glide set* ne peuvent pas se former dans le sens d’anti-maclage.

Axe du NF et de la contrainte uniaxiale	Mode de déformation	
	tension	compression
[0 0 1]	anti-maclage	maclage
[1 2 3]	maclage	anti-maclage

à proximité des arêtes) pour des NFs complètement homogènes — par opposition aux NFs cœur-coquille considérés dans le chapitre V — va être déterminante quand l’évènement plastique débute aux arêtes.

### III.4.3 Température — transition *shuffle-glide*

Nous avons vu dans la partie III.2 que la limite d’élasticité décroît lorsque la température augmente. En ce qui concerne le défaut nucléé, il apparaît généralement indépendant de la température de l’essai (Tab. III.3). Notons cependant que les artéfacts et dislocations parfaites observés dans les NFs [1 2 3] avec le potentiel SW sont en compétition à basse comme à haute température, suggérant une énergie d’activation similaire.

Contrairement à ce qui a été observé dans une précédente étude réalisée avec le potentiel SW original [Godet 09b], nous n’avons pas observé ici la transition *shuffle-glide* caractérisée par la formation de dislocations parfaites dans les plans  $\{111\}$  du *shuffle set* à basse température et la formation de dislocations partielles dans les plans  $\{111\}$  du *glide set* à haute température. Nous avons quand même observé des dislocations partielles à haute température avec le potentiel SW31, mais pas avec le potentiel SW original. Une des raisons principale est probablement liée aux orientations cristallographiques que nous avons choisies, qui autorisent fréquemment un cisaillement dans la direction d’anti-maclage favorable à la formation de l’artéfact de SW. Notons que pour les orientations des contraintes avec lesquelles des dislocations partielles ont été observées dans les études précédentes avec le potentiel SW original [Godet 09b], aucune composante de la contrainte n’est alignée suivant la direction d’anti-maclage.

Le tableau III.5 indique les sens du cisaillement (maclage ou anti-maclage) dans le plan  $\{111\}$  de facteur de Schmid maximum, en fonction de l’axe du NF et du mode de déformation. Par exemple, la déformation de NFs [0 0 1] en tension produit

un cisaillement dans la direction d’anti-maclage. Ainsi, nous observons soit l’artéfact de SW qui est fortement favorisé avec cette direction de cisaillement, soit une fissure lorsque l’artéfact est inhibé par la modification des paramètres du potentiel SW31. Dans tous les cas, nous n’observons pas de glissement. La déformation de NFs [1 2 3] en compression produit elle aussi un cisaillement dans la direction d’anti-maclage. Logiquement, nous constatons la très forte prédominance de l’artéfact avec le potentiel SW. Mais nous avons également observé des dislocations parfaites dans les plans  $(\bar{1} 1 1)$  une fois à basse température avec SW et tout le temps avec SW31. Cependant, nous ne constatons dans ce contexte aucun effet notable de la température.

A l’inverse, la déformation en compression de NFs [0 0 1] permet un cisaillement dans la direction de maclage, favorisant a priori la formation des dislocations partielles. Si à basse température nous avons toujours observé un glissement dans les plans inattendu  $\{0 1 1\}$  — glissement qui sera, rappelons-le, détaillé au chapitre 4 —, nous avons pu observer à haute température la nucléation d’une dislocation partielle avec SW31. Ce résultat à haute température est cohérent avec les études précédentes, bien qu’il ne s’agisse pas d’une transition *shuffle-glide* [Godet 09b].

En ce qui concerne la déformation en tension de NFs [1 2 3], le cisaillement produit est dans le sens du maclage (Tab. III.5). Néanmoins, pour les NFs [1 2 3] réguliers avec le potentiel SW, on observe la nucléation de l’artéfact dans des plans  $\{1 1 1\}$  moins inclinés que le plan  $(\bar{1} 1 1)$  qui subit la plus grande contrainte de cisaillement. Une fois de plus, nos résultats montrent que l’artéfact de SW est plus favorable que nombre d’autres comportements, ce qui est évidemment un défaut important de ce potentiel pour les configurations considérées dans cette étude. L’utilisation du potentiel SW31 empêche, comme attendu, la formation de l’artéfact. La plasticité des NFs [1 2 3] se déclenche alors exclusivement par fissuration, tout comme avec le potentiel MEAM. Cependant, il est intéressant de noter que avec le potentiel SW31, nous avons observé la formation d’une dislocation partielle à haute température en diminuant fortement la vitesse de déformation et la taille du NF (voir annexe C).

En ce qui concerne la localisation de l’initiation de la plasticité, il est intéressant de comparer ce qui se produit à 300 K et 1200 K dans les NFs [1 2 3] vicinaux déformés en tension. Avec le potentiel SW, les dislocations se nucléent fréquemment depuis les surfaces à basse température, alors qu’elles se nucléent systématiquement depuis les arêtes à haute température. Dans une étude que nous avons déjà évoquée portant sur des NFs de cuivre, Zhu *et al.* [Zhu 08] ont montré que la nucléation depuis une surface plane implique un volume d’activation plus grand que dans le cas de la nucléation depuis une arête. De plus, nous savons que le mécanisme de nucléation est d’autant plus sensible aux fluctuations thermiques que son volume d’activation

est petit [Li 07]. Cette sensibilité pourrait expliquer ce que nous observons ici : la prépondérance de la nucléation depuis les surfaces planes (grand volume d'activation) sous forte contrainte et basse température (faibles fluctuations thermiques), et la nucléation depuis les arêtes (petit volume d'activation) sous faible contrainte et haute température (grandes fluctuations thermiques). Même si nous ne disposons que de peu d'essais, ce comportement semble aussi confirmé par la compression de NFs [001] avec les potentiels SW et MEAM, pour laquelle la nucléation depuis les surfaces se produit ponctuellement à 300 K (une fois avec chaque potentiel) mais disparaît à 1200 K.

### III.4.4 Vitesse de déformation

Toutes les simulations présentées dans cette partie ont été réalisées, nous le rappelons, avec une vitesse de déformation de l'ordre de  $10^8 \text{ s}^{-1}$ . Cependant, même si nous avons vérifié qu'une variation de deux ordres de grandeur ne modifiait pas le mécanisme à l'origine de la plasticité (cf. partie III.2), on peut légitimement se poser la question de la validité de ce résultat pour des vitesses de déformation encore plus faibles. Des simulations ont déjà montré que des glissements peuvent disparaître au profit de la formation de matériau amorphe lorsque la vitesse de déformation est fortement augmentée, dans les NFs métalliques [Ikeda 99] ou semiconducteurs simples [Tang 12] et composés [Tsunami 11]. Pour les NFs-Si que nous avons étudiés, bien qu'il soit difficile d'anticiper un changement aussi radical, on ne peut inversement ignorer la possibilité que les fissures et la formation de matériau amorphe ne soient remplacées par des mécanismes de glissement, pour des vitesses de déformation plus faibles que celles que nous avons utilisées. Comme évoqué dans la partie III.4.3, nous avons comparé le déclenchement de la plasticité dans un NF [1 2 3] de 4 nm de diamètre déformé en tension à haute température, pour des vitesses de déformation de  $10^8$  et  $10^6 \text{ s}^{-1}$ . Nous avons ainsi observé la formation d'une dislocation partielle à basse vitesse de déformation, alors que nous observions un glissement difficile à caractériser à haute vitesse de déformation (voir annexe C).

Tant que nous considérons la nucléation de dislocations, le principal effet attendu de la décroissance de la vitesse de déformation, est une diminution de la température d'une éventuelle transition d'un mode de plasticité à un autre, comme par exemple dans le cas de la transition *glide-shuffle* [Godet 09b, Godet 09a]. En effet, si la vitesse de déformation est diminuée, il y a plus de temps pour nucléer les défauts, ce qui nécessite alors moins d'énergie thermique. En particulier dans le cas de la compression des NFs [001] avec SW31, puisque le mécanisme associé au déclenchement de la plasticité est différent à haute température et basse température, on

peut s’attendre à une diminution de la température de transition entre ces deux mécanismes lorsque la vitesse de déformation est réduite. Mais dans tous les autres cas, puisque les dislocations que nous avons décrites sont aussi obtenues sinon à 0 K, au moins à basse température, nous pouvons affirmer qu’il n’y a pas de transition entre les différents mode de plasticité en diminuant la vitesse de déformation. Dans ces cas-là, il ne devrait alors pas y avoir d’effet de la vitesse de déformation sur le type de dislocation mis en jeu lors de la plasticité.

### III.4.5 Comparaison avec l’expérience

La comparaison directe entre les expériences et les simulations est toujours difficile à réaliser, pour plusieurs raisons. En particulier, nos résultats ont montré que la plasticité est très dépendante de la géométrie des NFs qui, bien que de mieux en mieux contrôlée expérimentalement (cf. partie I.2.1.2), ne l’est pas totalement. De plus, lors des expériences, le champ de contrainte à l’intérieur des NFs est bien plus complexe que celui appliqué lors des simulations. En particulier, la contrainte, même si uniaxiale, n’est pas strictement alignée avec l’axe du NF. Enfin, les NFs réels sont rarement complètement exempts de défauts de surface et/ou de volume, qui sont généralement introduit lors des processus de fabrication (voir chapitre V). Mais malgré ces limitations, nous allons essayer de comparer à l’expérience les limites d’élasticité et les défauts plastiques observés dans nos simulations.

Expérimentalement, la plupart des essais sont effectués à température ambiante. Dans nos simulations, la limite d’élasticité de NFs [001] à 300 K en tension est d’environ 14,2% (12,5 GPa) avec le potentiel SW et environ 20,2% (14,3 GPa) avec MEAM. Ces très hautes valeurs de contraintes critiques en comparaison de celles généralement observées dans le cristal massif, sont cependant du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées dans des NFs déformés en tension, avec par exemple 5 GPa (10%) pour des NFs-Si [001] [Kizuka 05] et 12,2 GPa (12%) pour des NFs-Si [011] [Zhu 09]. Des valeurs similaires ont aussi été mesurées localement lors d’essais en flexion [Hoffmann 06, Zheng 09].

Dans nos simulations, deux scénarios sont principalement observés pour l’initiation de la plasticité : la nucléation d’une dislocation parfaite ou partielle et la formation d’une fissure. Expérimentalement, en tension, ces deux types de défauts ont aussi été observés dans les NFs-Si : dislocations parfaites suivies de la formation de fissures [Han 07] et fracture sans plasticité [Zhu 09]. Une déformation plastique sans observation de dislocation a aussi été mentionnée [Kizuka 05]. Lors d’essais en flexion, pour des vitesses de déformation suffisamment petites, il est aussi possible d’observer des dislocations parfaites avant la fracture des NFs-Si. Les dislocations

semblent alors nucléées à une marche de surface dans la zone en tension du NF [Zheng 09], confirmant le rôle majeur joué par les marches de surfaces aussi mis en avant par nos résultats (voir partie III.4.2). En compression, les résultats expérimentaux disponibles sont moins nombreux. On peut cependant noter que les plus petits des nanopiliers de silicium se déforment par glissement plastique [Östlund 09], probablement par l'intermédiaire de dislocations nucléées aux surfaces. Par ailleurs, une étude toujours en cours a mis en évidence des glissements secondaires dans les plans  $\{011\}$  dans des piliers de silicium déformés en compression [Rabier 12b]. Finalement, même si nos simulations sont effectuées avec des objets idéaux en comparaison de ceux disponibles expérimentalement, la plupart des mécanismes de la plasticité que nous avons observés et les limites d'élasticité correspondantes sont cohérents avec les résultats expérimentaux.

## III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le déclenchement de la plasticité dans des NFs-Si carrés d'axe  $[001]$  et  $[123]$ , déformés en tension et en compression, avec différents potentiels semi-empiriques et sous différentes conditions (température, vitesse de déformation). Nos essais montrent clairement que beaucoup de résultats sont dépendants du potentiel. Même si on peut dans la plupart des cas expliquer l'origine de ces différences, il est souvent difficile de déterminer quel potentiel donne le « vrai » comportement (Tab. III.4). Néanmoins, deux cas se détachent principalement. Tout d'abord, la déformation en compression des NFs-Si  $[001]$  est « l'exception qui confirme la règle » : un évènement plastique identique a été observé avec les trois potentiels considérés, à savoir la nucléation d'une dislocation dans un plan inattendu  $\{011\}$ . Nous aborderons donc en détail ce mécanisme dans le chapitre IV. Ensuite, la déformation en tension de ces mêmes NFs montre une fissuration avec les potentiels SW31 et MEAM. Même si le potentiel SW original ne confirme pas ce mécanisme, l'observation du défaut non-physique qu'est l'artéfact de SW ne contredit pas non plus la prédiction des deux autres potentiels. Enfin, même s'il est moins flagrant, un troisième cas peut être retenu : les NFs-Si  $[123]$  déformés en compression. Il s'agit en effet de la seule configuration pour laquelle nous avons observé la formation de dislocations parfaites conventionnelles dans les plans  $\{111\}$  du *shuffle set* ; et cela avec deux potentiels (SW et SW31). Nous utiliserons donc cette configuration pour l'étude des systèmes cœur-coquille avec le potentiel SW31 au chapitre V.

---

---

# Chapitre IV

---

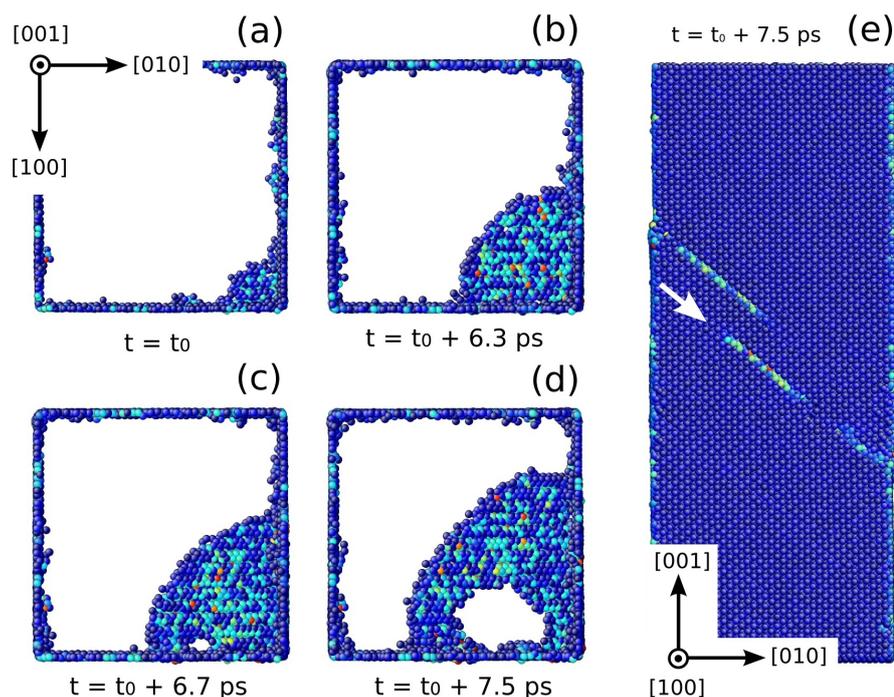
## Système de glissement inattendu dans les plans $\{011\}$

Nous avons vu au chapitre III que lors de la compression de NFs-Si  $[001]$ , la limite d'élasticité s'est caractérisée par l'activation d'un système de glissement inattendu, à savoir une dislocation de vecteur de Burgers  $\vec{b} = 1/2\langle 01\bar{1} \rangle$  glissant dans les plans  $\{011\}$ . Ce résultat est d'autant plus surprenant qu'il n'a jamais été observé expérimentalement dans les matériaux semi-conducteurs de structure cubique diamant. De plus, ce glissement inattendu dans les plans  $\{011\}$  a non seulement été déjà rapporté par Yang *et al.* [Yang 09] pour des essais en dynamique moléculaire classiques dans des conditions similaires aux nôtres (potentiel SW, NFs-Si  $[001]$ , section carrée et circulaire, compression), mais surtout nous l'avons observé quel que soit le potentiel considéré (SW, SW31 et MEAM) alors que d'autres résultats de tests de déformation étaient très dépendant du potentiel (cf. chapitre III). Dans ce chapitre, nous proposons d'étudier en détail ce système de glissement inattendu. Nous présenterons dans une première partie le mécanisme observé et les différentes conditions sous lesquelles il se produit, puis dans une seconde partie, nous analyserons et discuterons des origines de cet événement plastique inattendu.

### IV.1 Description des résultats

#### IV.1.1 Mécanisme

Un résultat typique d'essai de compression suivant l'axe d'un NF  $[001]$  à 300 K est présenté à la figure IV.1. La limite d'élasticité caractérisée, rappelons-le, par l'apparition du premier événement plastique, est ici atteinte pour une déformation de  $-12,5 \pm 0,7$  %. La figure IV.1.a montre la nucléation d'une demi-boucle de dislocation depuis une arête. La dislocation glisse à travers le NF-Si dans un plan de glissement  $(011)$  (Fig. IV.1.e), à l'instar de ce qui a été observé par Yang *et al.*



**Figure IV.1** – Nucléation et propagation d’une demi-boucle de dislocation à travers un NF-Si de  $20 a_0$  de côté (10,86 nm), à 300 K, pour une déformation en compression de  $-12,5 \pm 0,7 \%$ . Les vues de dessus montrent la nucléation (a) et la propagation de la dislocation (b-d). La vue en coupe (e), correspondant à l’état (d), montre deux plans de glissement (011) activés. Cependant, un seul plan de glissement, indiqué par la flèche blanche, est montré dans les vues de dessus (a-d) pour plus de clarté. Les atomes sont colorés suivant l’invariant de cisaillement local (cf. page II.2.3).

[Yang 09]. Le vecteur de Burgers de la dislocation est  $\vec{b} = a_0/2 \cdot \langle 01\bar{1} \rangle$ . Les figures IV.1.c et IV.1.d semblent indiquer que durant la propagation, la dislocation est dissociée avec une distance de dissociation d’approximativement 2 nm (Fig. IV.1.d). Toutefois, le défaut étendu visible dans les figures IV.1.c et d pourrait aussi être dû à l’extension d’un cœur de dislocation parfaite. Ce point sera discuté plus en détail dans la partie IV.2 à la lumière des énergies de défaut d’empilement généralisé. Nous avons vérifié la reproductibilité du mécanisme montré à la figure IV.1 par six essais de déformation équivalents utilisant différentes distributions de vitesse atomique initiale. Dans chaque cas, le même système de glissement  $1/2\langle 01\bar{1} \rangle\{011\}$  a été activé. Parmi les six essais que nous avons effectués, la nucléation s’est produite une seule fois depuis les surfaces planes au lieu des arêtes, en accord avec ce qui a été indiqué dans le chapitre III.

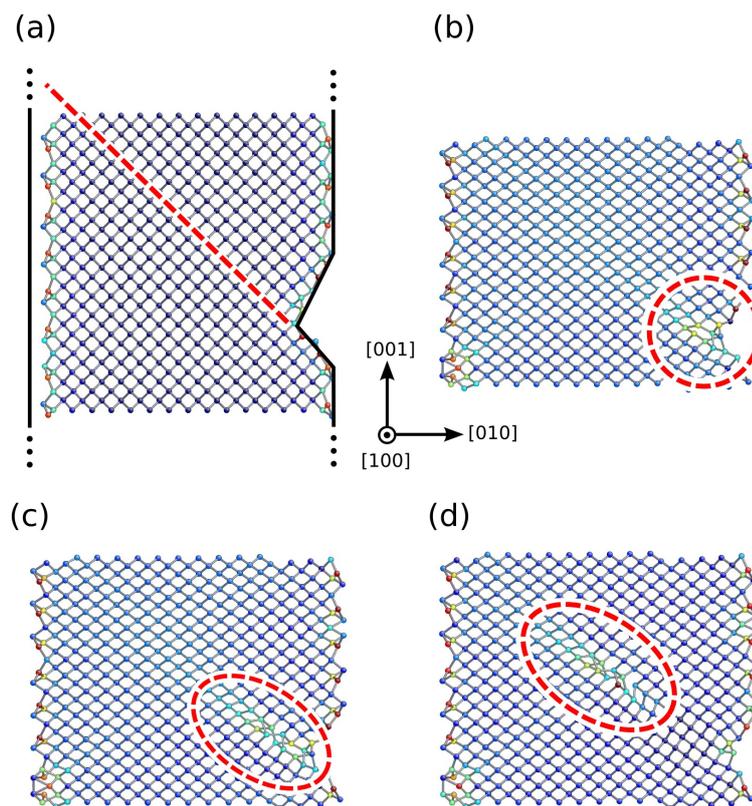
Comme indiqué au chapitre précédent, des essais identiques ont aussi été effectués avec le potentiel MEAM et le potentiel SW31 : nous avons observé un mécanisme strictement identique. À l’opposé de ce qui est observé lors d’essais en tension (chapitre III), l’activation du système de glissement  $1/2\langle 01\bar{1} \rangle\{011\}$  semble ainsi

hautement reproductible. Nous avons également étudié le rôle des arêtes dans l'activation du plan de glissement atypique  $\{011\}$ , en effectuant des essais de déformation en dynamique moléculaire sur des films minces (FMs). Ces essais ont été conduits dans les mêmes conditions que ceux effectués sur des NFs, en particulier avec la même direction de contrainte. Là aussi, pour chaque essai, la limite d'élasticité a été caractérisée par l'activation du système de glissement  $1/2\langle 01\bar{1} \rangle \{011\}$ . Notons que, pour une température donnée, la limite d'élasticité des FMs et des NFs est identique lorsque l'épaisseur du FM est égale à la taille du côté du NF. Les arêtes du NF ne semblent ainsi pas avoir d'influence sur l'activation de ce système de glissement inattendu.

Enfin, on pourrait relever que, contrairement à ce qui se passe lors d'essais de déformation expérimentaux, la déformation appliquée est parfaitement alignée suivant l'axe du NF lors de nos simulations. Cette grande symétrie du système pourrait limiter les possibilités de cisaillement. C'est pourquoi, afin de briser cette symétrie, nous avons choisi de désorienter légèrement l'axe de déformation par rapport à l'axe du NF [voir Fig. II.9(c)] et d'effectuer de nouveaux essais de déformation avec le potentiel SW. Là encore, une fois la limite d'élasticité atteinte et malgré le fait que les NFs subissent une flexion significative, les contraintes sont toujours relaxées par l'activation du même système de glissement  $1/2\langle 01\bar{1} \rangle \{011\}$ .

### IV.1.2 Calculs *ab initio*

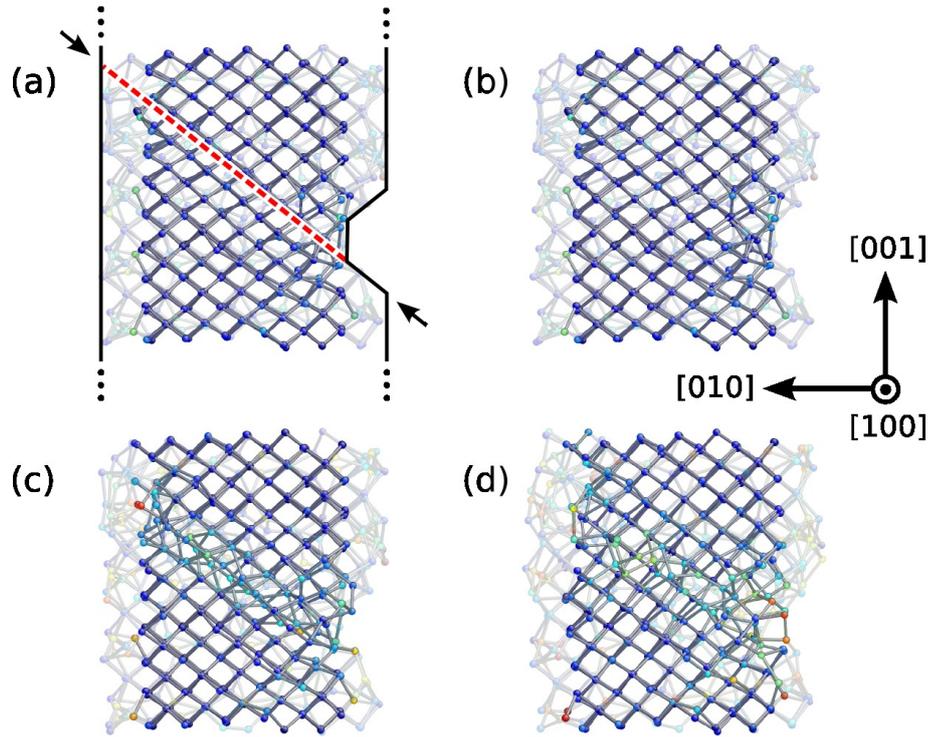
Dans le silicium massif, les dislocations glissent classiquement dans les plans  $\{111\}$ . Le système de glissement inattendu que nous avons observé ici en compression avec des simulations en dynamique moléculaire classique, pose la question de l'influence des potentiels interatomiques sur ce résultat. En plus de l'utilisation de trois potentiels empiriques différents, nous avons donc aussi effectué des calculs *ab initio* pour renforcer les résultats obtenus avec les méthodes classiques. Mais en raison du coût en temps CPU très important des simulations premiers principes, nous avons dû limiter l'épaisseur du système à un maximum de  $7a_0$  (3,8 nm) et effectuer les essais à 0 K. En l'absence de température, tous les sites de nucléation sont équiprobables et une compression mène inéluctablement à une transformation vers une phase de haute densité. C'est pourquoi, afin de briser la symétrie des sites de nucléation et de déterminer s'il est possible ou non d'obtenir un glissement dans un plan  $\{011\}$ , nous avons choisi d'introduire un défaut de surface asymétrique sous la forme d'une fissure de trois à quatre plans atomiques de profondeur, alignée suivant  $\langle 100 \rangle$  (Fig. IV.2.a et IV.3.a). Deux calculs similaires, à la fois sur un film mince (Fig. IV.2) et un nanofil (Fig. IV.3) ont été réalisés dans ces conditions. Les



**Figure IV.2** – Simulation *ab initio* de la déformation d'un film mince de silicium en compression suivant  $[001]$ . (a) Film mince non déformé avec une fissure asymétrique. La ligne rouge en tirets représente le plan  $(011)$ . (b-d) Film mince à une déformation de  $-17\%$  en compression. De nouvelles liaisons sont tout d'abord formées à la surface (b), suivies par la nucléation (c) et la propagation (d) d'une dislocation rectiligne de vecteur de Burgers  $\vec{b} = 1/2\langle 01\bar{1} \rangle$  dans le plan  $(011)$ . Les atomes sont colorés suivant l'invariant de cisaillement local (cf. page II.2.3).

figures IV.2.b–d montrent le comportement du film mince sous une déformation de  $-17\%$ , qui correspond ici à la limite d'élasticité. Nous rappelons que cette limite d'élasticité est élevée en raison notamment de l'absence d'activation thermique. De nouvelles liaisons sont tout d'abord formées à la surface, suivies par la nucléation et la propagation d'une dislocation rectiligne de vecteur de Burgers  $\vec{b} = 1/2\langle 01\bar{1} \rangle$  dans le plan  $(011)$  contenant le défaut de surface. Sur ces figures, nous voyons le cœur de la dislocation qui n'apparaît pas dissocié, mais plutôt étendu. Des résultats similaires ont été obtenus avec le nanofil et sont présentés à la figure IV.3. Même si l'évènement plastique s'apparente d'avantage à un glissement homogène plutôt qu'à la propagation d'une dislocation, probablement en raison des très faibles dimensions du système et de l'absence d'activation thermique, le glissement se produit toujours dans les plans inattendus  $\{011\}$ .

Ces essais *ab initio* confirment ainsi les résultats obtenus avec les potentiels interatomiques classiques : un nouveau système de glissement le long des plans de



**Figure IV.3** – Simulation *ab initio* de la déformation d'un nanofil de silicium en compression suivant  $[001]$ . (a) Nanofil non déformé avec une fissure asymétrique. La ligne rouge en tirets représente le plan  $(011)$ . Différentes étapes de la déformation sont montrées aux figures (b-d) : avant (b), juste après (c) et après (d) l'évènement plastique caractéristique de la limite d'élasticité. Les atomes sont colorés suivant l'invariant de cisaillement local (cf. page II.2.3). Pour plus de clarté, le nanofil est présenté sans ses surfaces qui sont néanmoins visibles en transparence.

type  $\{011\}$  peut être activé dans des systèmes de taille nanométrique sous très fortes contraintes.

### IV.1.3 Influence des défauts de surfaces

Une caractéristique essentielle des nanostructures est l'absence ou la faible densité de sources de dislocations dans le massif, à l'origine des grandes déformations élastiques supportées par ces structures. Les grandes limites d'élasticité permettent ainsi d'activer de nouvelles sources, comme les sources de surface. Dans des études précédentes portant sur des nanostructures de silicium, il a été montré que les défauts de surface tels que les marches [Godet 04b, Godet 06] ou les coins [Izumi 08] favorisent la nucléation des dislocations. Dans de tels cas, les dislocations sont toujours nucléées à partir des défauts de surface dans les plans  $\{111\}$ , comme attendu dans une structure cubique diamant. Dans ces études, les défauts de surface sont toujours alignés suivant l'intersection d'un plan de glissement  $\{111\}$  avec la surface, c'est à dire suivant la direction  $\langle 10\bar{1} \rangle$ . Ces défauts sont ainsi particulièrement

favorables à la nucléation de dislocations dans les plans  $\{111\}$ .

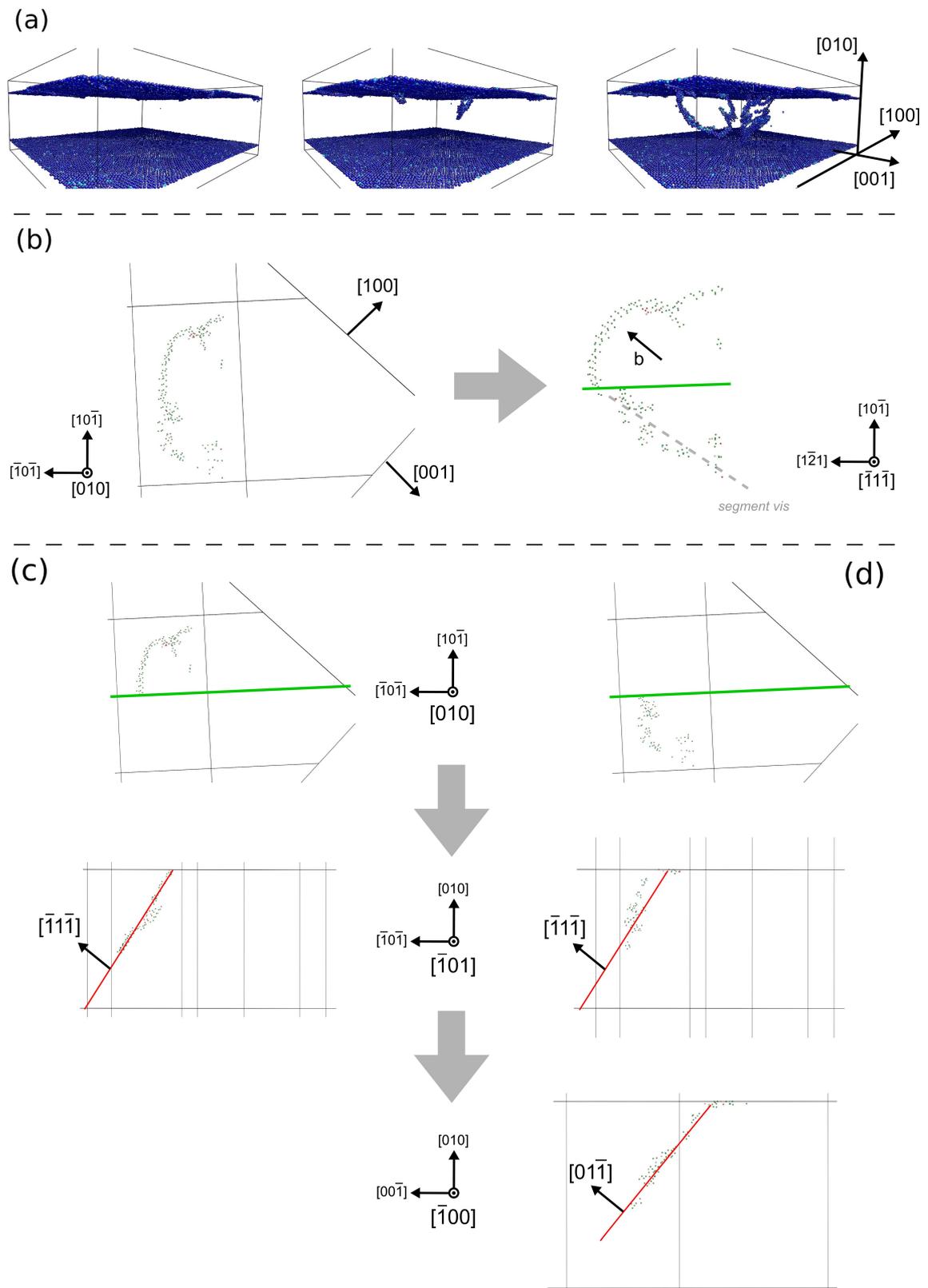
Contrairement aux objets de ces études, les FMs et NFs que nous utilisons sont sans défaut de surface et les dislocations sont nucléées uniquement dans les plans  $\{011\}$ . Pour mieux comprendre l'influence des marches de surface sur le mécanisme de nucléation, nous avons effectués des essais de compression  $[001]$  en dynamique moléculaire avec le potentiel SW sur des FMs arborant deux orientations différentes des marches de surface. Les premières sont alignées suivant la direction  $\langle 100 \rangle$ , correspondant à l'intersection entre le plan de glissement  $\{011\}$  et la surface. Les secondes sont alignées suivant la direction  $[\bar{1}01]$  (c'est à dire à  $45^\circ$  de l'axe de compression), correspondant à l'intersection du plan de glissement  $(\bar{1}1\bar{1})$  et de la surface (Fig. IV.4). Avec une marche de surface  $\langle 100 \rangle$ , une dislocation est nucléée depuis la marche dans le plan  $\{011\}$ , comme dans les systèmes sans marche de surface. Avec une marche de surface  $[\bar{1}01]$  (Fig. IV.4.a-b), nous observons tout d'abord la nucléation d'une dislocation dans le plan  $(\bar{1}1\bar{1})$ , comme rapporté dans une étude précédente (Tableau 1,  $\alpha = 45^\circ$  dans [Godet 04b]). Cependant, lorsque la nucléation se produit dans le plan  $(\bar{1}1\bar{1})$  à partir de la marche  $[\bar{1}01]$ , le plan de glissement de la dislocation semble changer pour un rayon de la boucle de dislocation supérieur à approximativement 4 nm (Fig. IV.4.c-d). Une analyse approfondie des structures atomiques, révèle un glissement dévié avec la demi-boucle de dislocation ( $\vec{b} = 1/2\langle 01\bar{1} \rangle$ ) qui dévie du plan de glissement  $(\bar{1}1\bar{1})$  au plan  $(01\bar{1})$  le long de son segment à caractère vis (Fig. IV.4.d). Cela suggère que la marche de surface influence seulement les tout premiers stades de la plasticité.

## IV.2 Analyse approfondie et discussion

Les effets que nous venons de voir peuvent être une caractéristique des nano-objets pour lesquels les petites dimensions diminuent fortement la densité de défaut, permettant d'atteindre de très grandes déformations élastiques. Dans cette partie, nous expliquons le rôle particulier de la grande déformation subie par les nanostructures dans l'activation du système de glissement  $1/2\langle 01\bar{1} \rangle\{011\}$ .

### IV.2.1 Forces de rappel et contraintes critiques

Pour déterminer l'origine de l'activation des plans de glissement secondaires  $\{011\}$ , nous avons fait une analyse basée sur la contrainte de scission résolue critique (CRSS, de l'anglais *critical resolved shear stress*) des différents systèmes de glissement. La CRSS est la contrainte de scission résolue maximum qu'un plan peu supporter avant son cisaillement en bloc. La barrière d'énergie pour la nucléation



**Figure IV.4** – Glissement dévié de la section de caractère vis d'une demi-boucle de dislocation nucléée depuis une marche de surface orientée suivant  $\langle \bar{1}01 \rangle$ , dans un film mince de silicium déformé en compression suivant  $[001]$  lors d'une simulation en dynamique moléculaire à 300 K. [Suite de la légende sur la page suivante.]

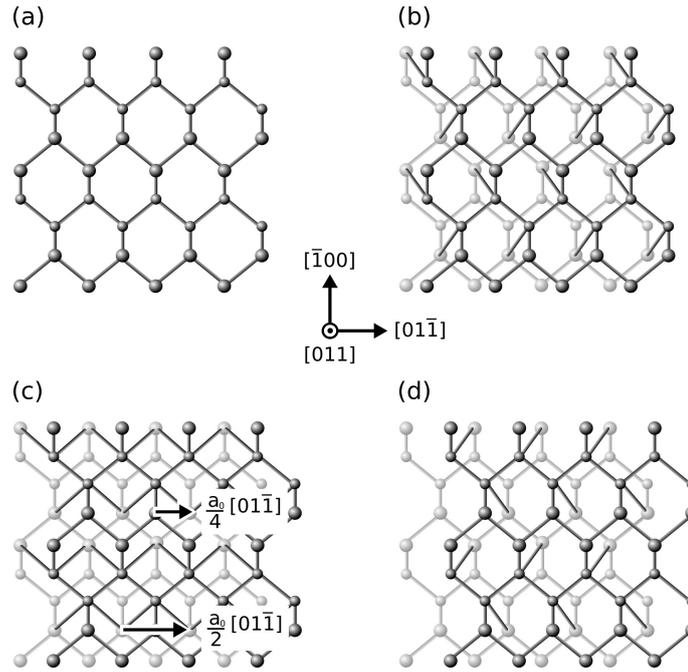
**Figure IV.4** – [Suite de la légende de la page précédente.] (a) vues en perspective de la nucléation de boucles de dislocations à partir des marches de la surface supérieure. Les atomes sont colorés suivant l’invariant de cisaillement local (voir p. II.2.3) et ceux faiblement cisailés ne sont pas affichés. (b-d) Atomes colorés suivant leur coordinnence (voir p. 52). Les atomes des surfaces et ceux coordonnés 4 fois ne sont pas affichés afin de mettre en évidence la dislocation. (b) vue d’une boucle projetée suivant le plan  $(010)$  et le plan  $(\bar{1}1\bar{1})$ . Le vecteur de Burgers de la dislocation est indiqué et met en évidence la partie de caractère majoritairement coin et celle de caractère majoritairement vis. (c) Partie majoritairement coin de la dislocation, vue projetée suivant  $(010)$ , puis suivant  $(\bar{1}01)$ . La dislocation est bien située dans un plan conventionnel  $(\bar{1}1\bar{1})$ . (d) Partie majoritairement vis de la dislocation, vue projetée suivant  $(010)$ ,  $(\bar{1}01)$ , puis suivant  $(\bar{1}00)$ . La dislocation n’est pas située dans  $(\bar{1}1\bar{1})$ , mais apparaît plutôt glisser dans  $(01\bar{1})$ .

d’une dislocation est évidemment plus complexe. Elle peut être obtenue précisément en utilisant des calculs NEB [Zhu 08, Izumi 08, Shima 10, Hirel 08]. Elle peut aussi être estimée en utilisant le modèle Peierls-Nabarro [Rice 94, Xu 97, Xu 03] qui combine la surface d’énergie de défaut d’empilement généralisé (GSF, de l’anglais *generalised stacking fault*) avec l’extension du cœur de la dislocation. La GSF permet donc de donner une bonne indication de la barrière pour la nucléation des dislocations et leur mobilité. Les surfaces d’énergie GSF sont obtenues en déplaçant une moitié d’un cristal massif parfait par rapport à l’autre moitié, suivant un plan de coupure donné (comme montré à la figure IV.5 dans le cas du plan de coupure  $\{011\}$ ) et en permettant aux atomes de se relaxer seulement dans la direction perpendiculaire au plan de coupure. En dérivant l’énergie GSF par rapport au déplacement, on peut obtenir la force de rappel maximum  $RF_{max}$ . Enfin, les CRSS correspondant à l’opposé de  $RF_{max}$ . Ainsi, la comparaison des CRSS permet de déterminer les plans les moins résistants au glissement. Les CRSS sont donc une bonne première approximation de la barrière d’énergie pour la nucléation.

Nous avons calculé les énergies GSF suivant la direction  $\langle 01\bar{1} \rangle$  dans les plans  $\{011\}$  et  $\{111\}$  avec les potentiels SW et MEAM, et avec des méthodes premiers principes<sup>1</sup> (Fig. IV.6), pour un système non déformé et pour des systèmes déformés en compression ou en tension. Les courbes présentées à la figure IV.6(a) (plan  $\{011\}$ ) montrent un seul maximum d’énergie. L’observation d’un défaut d’empilement stable n’est donc pas attendu dans un cristal non contraint. Dans un cristal contraint, le sommet des courbes tend à s’aplatir, indiquant toujours l’absence d’empilement stable mais suggérant plutôt une extension du cœur de la dislocation. Quoi qu’il en soit, la figure IV.6(a) indique que le potentiel MEAM reproduit mieux les énergies

---

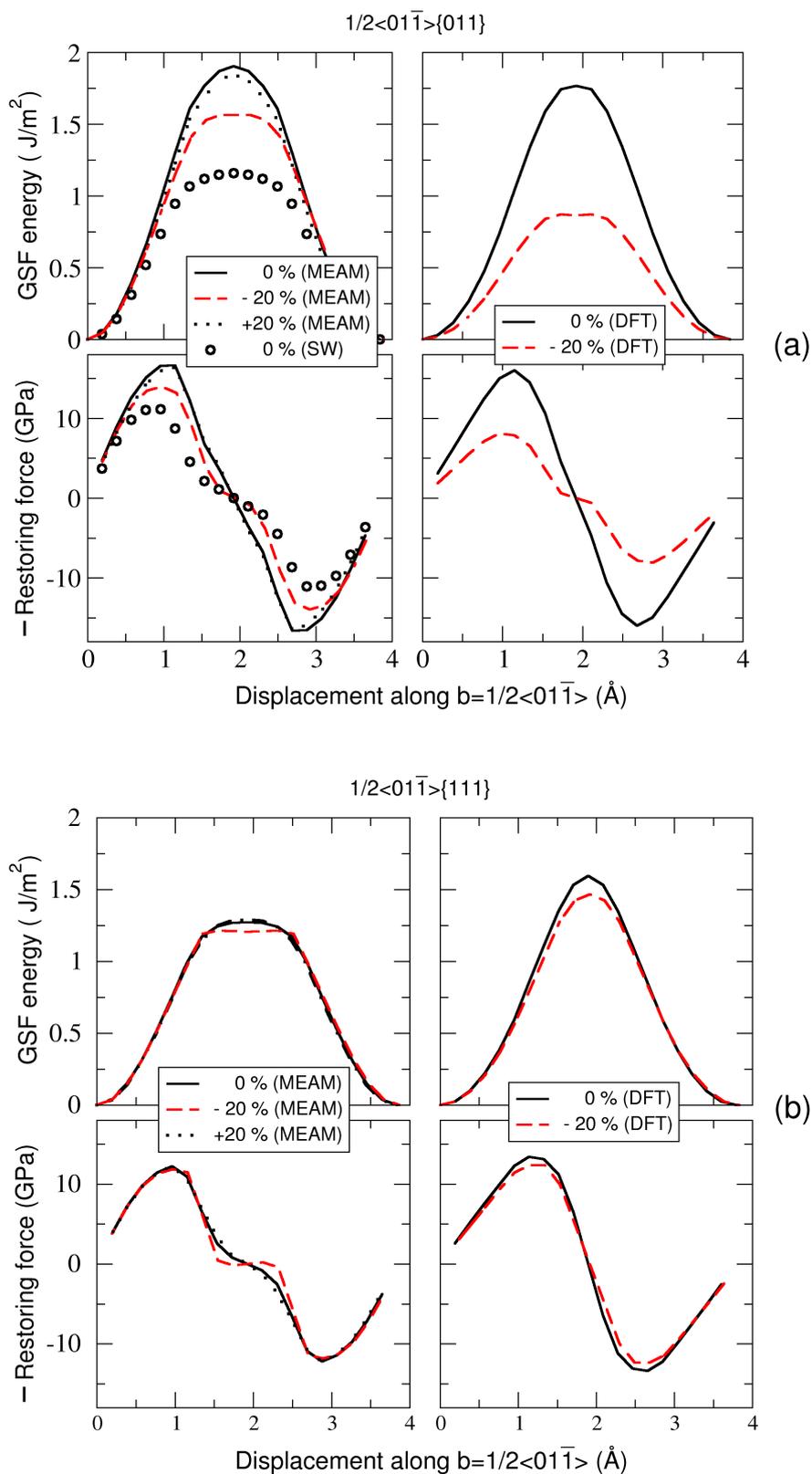
1. Le système considéré pour ces calculs des énergies GSF est un pavé délimité par deux surfaces libres et contenant le plan de coupure en son centre. L’épaisseur du pavé a été fixée à  $\approx 150$  Å avec les potentiels empiriques et  $\approx 28$  Å avec la DFT. En DFT, les surfaces libres ont été passivées avec des atomes d’hydrogène.



**Figure IV.5** – Le mécanisme atomique de cisaillement des plans utilisé pour calculé les énergies de défaut d’empilement généralisé (GSF) dans les plans  $\{011\}$  suivant la direction  $\langle 011 \rangle$ . Les atomes dans les plans  $\{011\}$  sont représentés, de bas en haut, par des symbole gris-petits, gris, noir-petits, noirs. Le plan de coupe est entre les couches atomiques composées de symboles gris et noir-petits.

GSF que le potentiel SW, par rapport à la DFT. C’est pourquoi, dans la suite de ce chapitre, nous discuterons seulement des énergies GSF obtenues avec le potentiel MEAM et la DFT.

Comme attendu, l’énergie de défaut d’empilement instable — définie comme le maximum de la courbe GSF montrée à la figure IV.6 — est plus grande pour les plans  $\{011\}$  que  $\{111\}$ . La  $RF_{max}$  est de même plus élevée pour le plan  $\{011\}$ . Si ces deux types de plan sont soumis à la même contrainte de cisaillement, le glissement doit logiquement se produire dans  $\{111\}$  plutôt que dans  $\{011\}$ . Durant les essais en compression présentés au début de ce chapitre, la contrainte uniaxiale  $\sigma$  est appliquée suivant la direction  $\langle 001 \rangle$ , conduisant à des contraintes de scission résolues  $\tau = S \cdot \sigma$  différentes entre les plans  $\{111\}$  et  $\{011\}$ . Le facteur de Schmid  $S$  permet le calcul direct de la contrainte de scission résolue en fonction de la contrainte appliquée  $\sigma$ . Pour les systèmes de glissement qui nous intéressent, les facteurs de Schmid sont  $S_{1/2[01\bar{1}](011)} = 0,50$  et  $S_{1/2[01\bar{1}](111)} = 0,41$  (Tab. II.3). La figure IV.7 montre la contrainte uniaxiale  $\sigma$  nécessaire pour atteindre la contrainte de scission résolue critique  $\tau_{max}$  dans les plans  $\{011\}$  et  $\{111\}$ . Bien que le facteur de Schmid soit plus grand dans les plans  $\{011\}$  que dans les plans  $\{111\}$ , il apparaît que la contrainte uniaxiale critique suivant  $[001]$  déclenchant la plasticité, identifiée



**Figure IV.6** – Énergie de défaut d'empilement généralisé (GSF) et les forces de rappel (RFs) calculées avec les potentiels MEAM et SW, et avec la méthode DFT : (a) pour le système de glissement  $1/2\langle 01\bar{1} \rangle\langle 011 \rangle$  ; (b) pour le système de glissement  $1/2\langle 01\bar{1} \rangle\langle 111 \rangle$  *shuffle*. Les énergies GSF ont aussi été calculées pour différentes distances interplanaires, correspondant à celles évaluées dans des NFs déformés à  $\pm 20\%$  avec MEAM et  $-20\%$  avec la DFT. Nous précisons que les RFs présentées ici sont les opposées des RFs dérivées des énergies GSF, correspondant ainsi directement à la contrainte de scission résolue (RSS).

ici comme  $RF_{max}/S$ , est plus faible dans les plans  $\{111\}$  (30 GPa) que dans les plans  $\{011\}$  (33 GPa), comme indiqué par ailleurs dans le tableau IV.1. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux dans le matériau massif qui montrent des dislocations dans les plans  $\{111\}$ , mais n’explique pas l’activation des plans de glissement  $\{011\}$  dans les NFs.

## IV.2.2 Le rôle de la contrainte normale

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au rôle des fortes contraintes sur la modification des propriétés plastiques. En particulier, la nature et l’orientation des plans  $\{111\}$  du *shuffle set* et  $\{011\}$  étant très différentes, nous nous sommes intéressés à la répartition de la contrainte et de la déformation dans les différents plans, ainsi que les conséquences sur les propriétés de glissement à travers l’analyse des GSF et des CRSS.

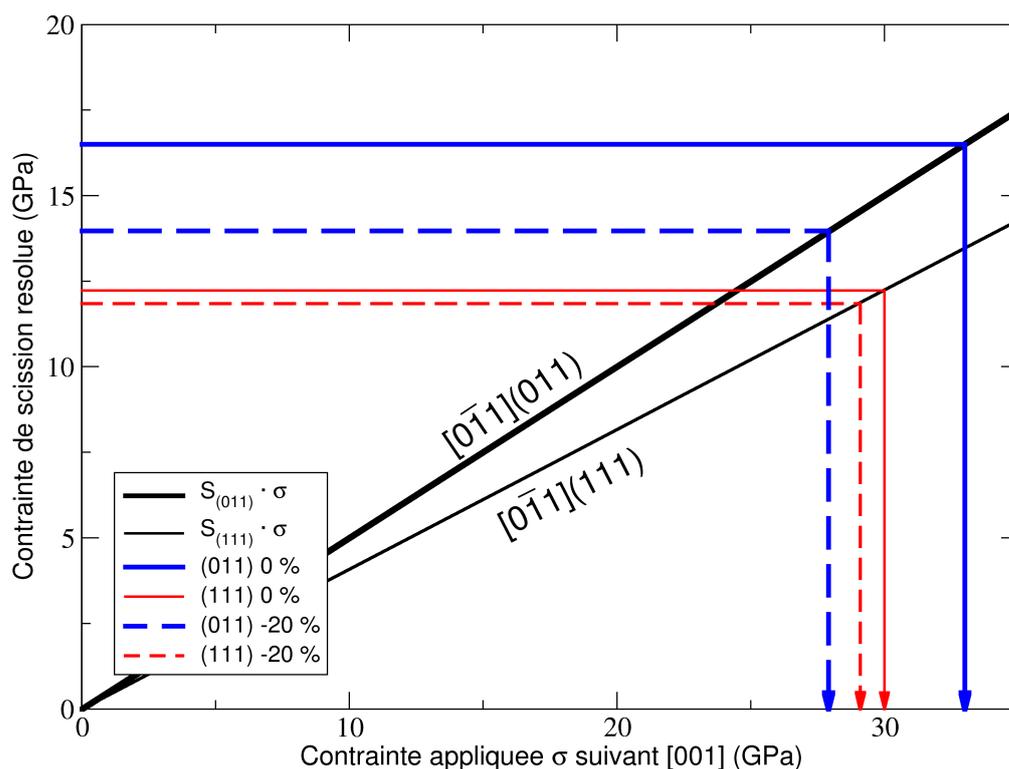
Le tableau IV.1 regroupe les variations relatives de la distance interplanaire  $\Delta d/d$  dans les plans  $\{111\}$  et  $\{011\}$  pour un NF déformé de  $\pm 20\%$  suivant son axe  $[001]$ , proche des limites d’élasticité obtenues dans nos simulations. Du tableau IV.1, il apparaît immédiatement que  $\Delta d/d$  pour les plans  $\{011\}$  est plus important que  $\Delta d/d$  pour les plans  $\{111\}$ . Cette différence s’explique principalement par l’angle entre le plan de glissement et l’axe de déformation. En effet, la composante de la contrainte appliquée normale au plan de glissement, est plus petit sur les plans  $\{111\}$  que  $\{011\}$ . Nous avons calculé et présenté à la figure IV.6 les énergies GSF et les forces de rappel pour les systèmes de glissement  $1/2\langle 01\bar{1} \rangle\{011\}$  et  $1/2\langle 01\bar{1} \rangle\{111\}$ , pour les distances interplanaires indiquées dans le tableau IV.1, correspondant à un NF déformé de  $\pm 20\%$  suivant son axe  $[001]$ <sup>2</sup>. Le tableau IV.1 résume les points principaux et permet de mettre en lumière un comportement distinct entre les modes de déformation en compression et en tension. Les  $RF_{max}$  restent quasiment constantes lors d’une déformation en tension, mais montrent clairement une décroissance lors d’une déformation en compression. La décroissance des  $RF_{max}$  dans  $\{011\}$  a aussi été confirmée avec des calculs DFT en compression (Fig. IV.6), et apparaît encore plus prononcée qu’avec le potentiel MEAM.

À première vue, un tel résultat pourrait sembler surprenant. En effet, dans la plupart des cas dans les métaux, une augmentation de la distance interplanaire à la suite d’une déformation en tension facilite le cisaillement [Vitek 75, Sun 93, Brochard 00a, Tschopp 08]. Ceci peut être expliqué par un affaiblissement de la liaison métallique. À l’opposé, il est attendu qu’une contrainte de compression normale

2. Précisons qu’une fois déformé, les couches atomiques de surface du système servant à calculer les énergies GSF sont gelées pour conserver la déformation normale.

Déformation du nanofil	Plan de glissement	$\Delta d/d$ (%)	$RF_{max}$ (GPa)	$RF_{max}/S$ (GPa)
0 %	$\{111\}$	0,00	12,2	30,0
	$\{011\}$	0,00	16,5	33,0
+ 20 %	$\{111\}$	1,81	12,2	30,0
	$\{011\}$	5,68	16,3	32,8
- 20 %	$\{111\}$	3,07	11,8	29,0
	$\{011\}$	8,28	14,0	27,9

**Tableau IV.1** – Variation des distances interplanaires  $d$  des plans  $\{111\}$  et  $\{011\}$  calculée avec le potentiel MEAM dans un NF déformé à  $\pm 20\%$  suivant  $[001]$ . Évolution des forces de rappel  $RF_{max}$  et des contraintes critiques  $RF_{max}/S$  pour les différents états de contraintes générés dans le NF.



**Figure IV.7** – Contrainte de scission résolue  $\tau$  sur deux plans de glissement (lignes noires pleines croissantes) calculée avec le potentiel MEAM, en fonction de la contrainte appliquée  $\sigma$  suivant  $[001]$ .  $RF_{max}$  (lignes horizontales) et les contraintes appliquées correspondantes  $\sigma = RF_{max}/S$  (lignes verticales), représentées par des lignes colorées se terminant par des flèches. Les lignes pleines sont pour des systèmes non déformés et les lignes en tirets sont pour les systèmes compressés avec des distances interplanaires correspondant à celles évaluées dans des NFs  $[001]$  déformés à  $-20\%$ .

aux plans de glissement rende le cisaillement plus difficile. Cependant, dans les matériaux covalents [Shima 10, Umeno 08] et ioniques [Carrez 09], les choses sont plus complexes et même une contrainte de compression peut diminuer la résistance au cisaillement ou faciliter la nucléation d’une dislocation. En particulier, dans le silicium, Shima *et al.* [Shima 10] ont calculé une réduction de l’énergie d’activation pour la nucléation d’une dislocation dans les plans  $\{111\}$  du *shuffle set* en compression. Ils ont aussi trouvé que l’énergie de défaut d’empilement instable diminue sous une contrainte de compression, alors qu’elle est légèrement augmentée en tension. Leur résultat en compression est en accord avec les nôtres, bien que leurs valeurs des énergies de défauts d’empilement instable ne soient pas relaxées. Shima *et al.* ont invoqué des arguments géométriques (dans le cadre du modèle des liaisons-bâtons) pour expliquer la diminution de la contrainte de cisaillement local sur les plans *shuffle set* sous une contrainte de compression, les liaisons entre les plans  $\{111\}$  étant perpendiculaires au plan de glissement. Les effets chimiques découlant de la nature des liaisons électroniques peuvent également expliquer cet adoucissement de contrainte. Le cisaillement des plans atomiques semble en effet faire perdre progressivement le caractère covalent des liaisons au profit de liaisons au caractère métallique [Umeno 02, Godet 04c]. Les fortes pressions rapprochant les plans pourraient favoriser cet effet et expliquer l’adoucissement des contraintes de cisaillement dans les plans  $\{011\}$ . Dans tous les cas, nous avons démontré une influence significative de la distance interplanare sur les  $RF_{max}$ , et particulièrement en compression.

Comme indiqué dans le tableau IV.1, avec le potentiel MEAM, pour une compression correspondant à celle d’un NF déformé à  $-20\%$  suivant son axe, les  $RF_{max}$  sont toujours plus grandes dans les plans  $\{011\}$  que  $\{111\}$ . Néanmoins, la contrainte appliquée critique  $RF_{max}/S$  devient plus petite dans  $\{011\}$ , comme indiqué également figure IV.7. Cette inversion de la contrainte appliquée critique explique pourquoi le glissement devient plus facile dans  $\{011\}$  que dans  $\{111\}$  pour des NFs fortement déformés.

### IV.2.3 Le rôle de la vitesse de déformation

Quelle influence peut-on attendre d’une vitesse de déformation plus faible sur l’activation d’un tel système de glissement inattendu ? L’échelle de temps accessible aux simulations en dynamique moléculaire est limitée et rend difficile la comparaison entre les vitesses de déformation utilisées dans les simulations (de l’ordre de  $10^8 \text{ s}^{-1}$ ) et celles utilisées dans les expériences (de l’ordre de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). En utilisant un modèle stochastique, Zhu *et al.* [Zhu 08] ont montré que la contrainte de nucléation est réduite significativement lorsque l’on passe d’une vitesse de déformation typique

des simulations en DM à celle typique des expériences. Une telle réduction pose la question de la possibilité de pouvoir observer ce glissement  $\{011\}$  dans les expériences. En prenant les résultats les plus sûrs, à savoir les calculs DFT, on voit que la contrainte résolue critique dans les plans  $\{011\}$  est approximativement équivalente à celle dans  $\{111\}$ , particulièrement pour des systèmes non déformés, et cette contrainte est divisée par 2 dans les plans  $\{011\}$  pour une compression de 20%. Ces résultats indiquent que le glissement dans les plans  $\{011\}$  peut se produire dans des systèmes moins déformés, et pourrait donc être observé expérimentalement dans des nanostructures déformées en compression suivant  $[001]$ , malgré les vitesses de déformation bien plus faible que celles des simulations.

### IV.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué des simulations atomistiques pour étudier le comportement mécanique de NFs-Si  $[001]$  en compression, caractérisé par un glissement dans le plan inattendu  $\{011\}$ . Nous avons vu au chapitre III que ce résultat n'était pas dépendant du potentiel considéré. Dans ce chapitre, avec des méthodes premiers principes, nous avons reproduit ce résultat avec succès en observant toujours l'activation d'un système de glissement inattendu  $1/2\langle 01\bar{1} \rangle \{011\}$ , montrant ainsi sa réalité physique. À notre connaissance, un tel système de glissement n'a jamais été observé dans le silicium massif, mais plutôt dans des nanostructures avec les dislocations de défaut d'empilement aux interfaces de semi-conducteurs expérimentaux [Albrecht 93] ou dans des NFs de cuivre maclés simulés [Wang 06a]. Cependant, l'activation de systèmes secondaires pour la plasticité a déjà été observée sous contraintes isostatiques dans des systèmes massifs comme dans des métaux de structure cubique à faces centrées où la contrainte est due à la dilatation thermique [Hazif 72, Vitek 75] et dans les oxydes sous très fortes contraintes [Carrez 09]. De plus, des études toujours en cours sur des piliers submicrométriques ( $\approx 880$  nm) de silicium d'axe  $[123]$  déformés en compression, ont mis en évidence un glissement secondaire dans les plans  $\{011\}$  [Rabier 12b].

L'activation du système de glissement  $1/2\langle 01\bar{1} \rangle \{011\}$  peut être expliqué par la comparaison entre les forces de rappel maximum et la contrainte de scission résolue. Cette comparaison montre que le glissement dans les plans  $\{011\}$  est favorisé lorsque la distance interplanaire diminue significativement, ce qui se produit pour de fortes déformations élastiques en compression. De si grandes déformations sont souvent observées dans les nanostructures comportant de faibles densités initiales

de sources de dislocation dans le volume. Ainsi, l'activation de ce système de glissement inattendu peut être considérée comme une conséquence indirecte des petites dimensions des nanostructures, lorsque la direction de la contrainte conduit à un haut facteur de Schmid sur les plans de glissement non conventionnels  $\{011\}$ .



---

---

# Chapitre V

---

## Systèmes coeur-coquille amorphe-cristal

Dans ce chapitre, nous souhaitons étudier des nanostructures plus réalistes qui sont généralement couvertes par une fine coquille amorphe formée, par exemple, lors de l'oxydation ou d'un dépôt en phase vapeur. Puisqu'il est relativement difficile de modéliser les interactions entre deux matériaux avec des potentiels classiques, notamment lors de la présence d'une interface telle que  $\text{SiO}_2 - \text{Si}$  où les transferts de charge sont complexes, nous avons choisi d'étudier un système coeur-coquille cristal-amorphe composé d'un même matériau : silicium cristallin pour le coeur et silicium amorphe pour la coquille.

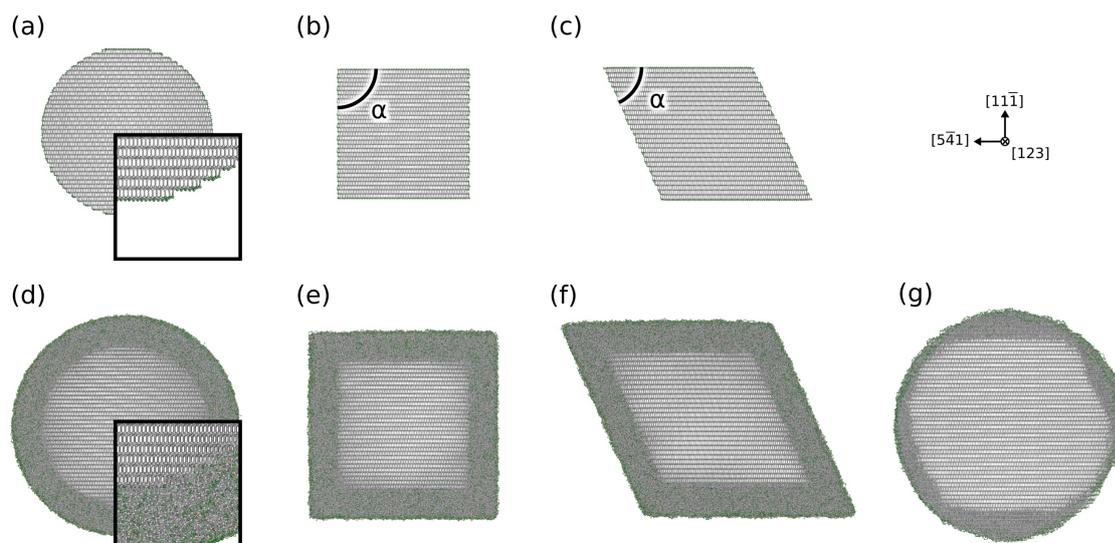
Comme nous l'avons évoqué au chapitre III, celui-ci nous a permis de choisir les méthodes et les géométries les mieux adaptées à ces études : les NFs-Si de ce chapitre seront des NFs d'axe  $[1\ 2\ 3]$  déformés en compression, de section circulaires [Fig. V.1(a)], carrées [Fig. V.1(b)] et losanges [Fig. V.1(c)]. Notons que les différentes sections losanges utilisées sont caractérisées par leur angle aigu  $\alpha$ , dont la valeur est comprise entre  $53^\circ$  et  $90^\circ$ , et que la section losange d'angle  $\alpha = 90^\circ$  est le cas particulier de la section carrée. Aussi, nous modélisons les interactions entre atomes par le potentiel SW31. En effet, comme nous l'avons évoqué au chapitre II, l'ajustement du paramètre  $\lambda$  permet de réduire le grand nombre d'atomes surcoordonnés obtenus avec le potentiel SW classique, et d'améliorer ainsi la qualité de la phase amorphe du silicium.

## V.1 Silicium amorphe : élaboration et analyse

### V.1.1 Silicium amorphe massif

#### V.1.1.1 Élaboration

Nous avons vu au chapitre I que la structure atomique de la phase amorphe du silicium n'était pas connue avec certitude, ce qui nous a amené à nous interroger sur la structure à adopter pour la coquille amorphe des NF de nos essais : modèle



**Figure V.1** – Vues par-dessus de NFs-Si monocristallins circulaire (a) et losanges avec  $\alpha = 90^\circ$  (b) et  $\alpha = 66^\circ$  (c) ainsi que les systèmes cœur-coquille associés (d), (e), (f) respectivement. L'épaisseur de la coquille amorphe avant recuit est de 2 nm et la phase amorphe est obtenue par la méthode aléatoire. (g) montre un NF-Si cœur-coquille produit avec la méthode de fonte. Les atomes sont colorés suivant leur coordinence (voir p. 52).

d'un réseau aléatoire continu ou modèle paracristallin. En particulier, l'étude récemment publiée par Treacy *et al.* dans la revue Science [Treacy 12], décrit le silicium amorphe (Si-a) comme étant de structure paracristalline, sur la base de la comparaison d'expériences et de simulations. Ils ont trouvé que le modèle d'un réseau aléatoire continu largement accepté ne semblait pas approprié pour décrire le Si-a et ont mis en évidence la présence de grains de silicium cristallin cubique noyés dans une matrice de Si-a. Ces grains semblent répartis dans la phase amorphe avec une périodicité de 1 à 2 nm. Or, l'épaisseur des coquilles amorphes que nous souhaitons simuler est de l'ordre de la périodicité des cristallites déterminée par Treacy *et al.*, et serait ainsi trop petite pour en contenir un nombre significatif. De plus, comme nous le décrirons dans ce chapitre, les événements plastiques déclenchant la plasticité sont initiés à l'interface cœur-coquille. Ces événements plastiques seraient alors faiblement affectés par les cristallites éventuellement contenus dans la coquille amorphe. De plus, une étude récente semble aller dans le sens d'une remise en cause des modèles paracristallins [Pedersen 13] : non seulement les énergies de cohésion de telles structures sont généralement bien trop élevées, mais aussi l'ordre à moyenne portée détecté lors des expériences ne nécessite pas forcément l'existence de cristallites. Nous n'avons donc pas utilisé de modèle paracristallin pour fabriquer la fine coquille de Si-a et nous considérons que des approches plus classiques devraient être appropriées pour l'étude des tout premiers stades de la plasticité dans les NFs-Si cœur-coquille considérés dans cette thèse. Deux approches traditionnelles sont ainsi

utilisées pour fabriquer du silicium amorphe, dans un premier temps à l'état massif : la première, très utilisée, basée sur des processus de fusion-recuit et une deuxième consistant en une simple distribution aléatoire suivie de recuits.

La méthode la plus utilisée pour obtenir du silicium massif en phase amorphe consiste à faire fondre du silicium massif cristallin puis de lui faire subir une trempe. Dans la suite de ce chapitre, nous appellerons cette structure amorphe « fondue ». Tout d'abord, nous définissons la vitesse de chaque atome en accord avec la distribution de Boltzmann, de manière à produire une température de 4500 K<sup>1</sup> supérieure à la température de fusion. Ensuite, nous appliquons un thermostat de Nosé-Hoover dans l'ensemble thermodynamique NPT<sup>2</sup> pour maintenir la température et pour stabiliser le système pendant 60 ps, tout en permettant la variation du volume. La pression extérieure est fixée à zéro pour permettre au système d'adapter son volume sans contrainte. Nous obtenons ainsi du silicium massif fondu. Finalement, le système subit une trempe jusqu'à une température d'environ 10 K avec une vitesse de trempe<sup>3</sup> de 10<sup>13</sup> K/s et avec une pression extérieure toujours nulle. L'énergie est ensuite minimisée par gradients conjugués. Le principal avantage de cette approche est qu'il est possible d'obtenir une phase amorphe de bonne qualité puisque ce sont des processus naturels — donc réalistes — qui sont simulés. La qualité de cette phase amorphe peut aussi être améliorée en effectuant des cycles de recuit et de trempe. Cependant, la qualité du Si-a obtenu est fortement dépendante de la vitesse de trempe : plus celle-ci est faible, plus le Si-a sera relaxé. L'obtention des phases amorphes de meilleure qualité est donc relativement coûteuse en temps de calcul.

Une méthode alternative pour produire du Si-a, consiste à utiliser une distribution aléatoire des positions des atomes, suivie par un recuit du système. Dans la suite de ce chapitre, nous appellerons la structure amorphe ainsi obtenue « aléatoire ». Plus précisément, nous disposons les atomes dans la boîte de simulation suivant une distribution pseudo-aléatoire en accord avec la densité du silicium cristallin<sup>4</sup>. Le système est ensuite relaxé statiquement pour éviter que les atomes ne soient trop près les uns des autres, puis nous effectuons un recuit pendant 60 ps en dessous de la température de fusion — à 2400 K — et avec une pression extérieure nulle. Finalement, comme pour la méthode de fonte, le système est trempé jusqu'à une

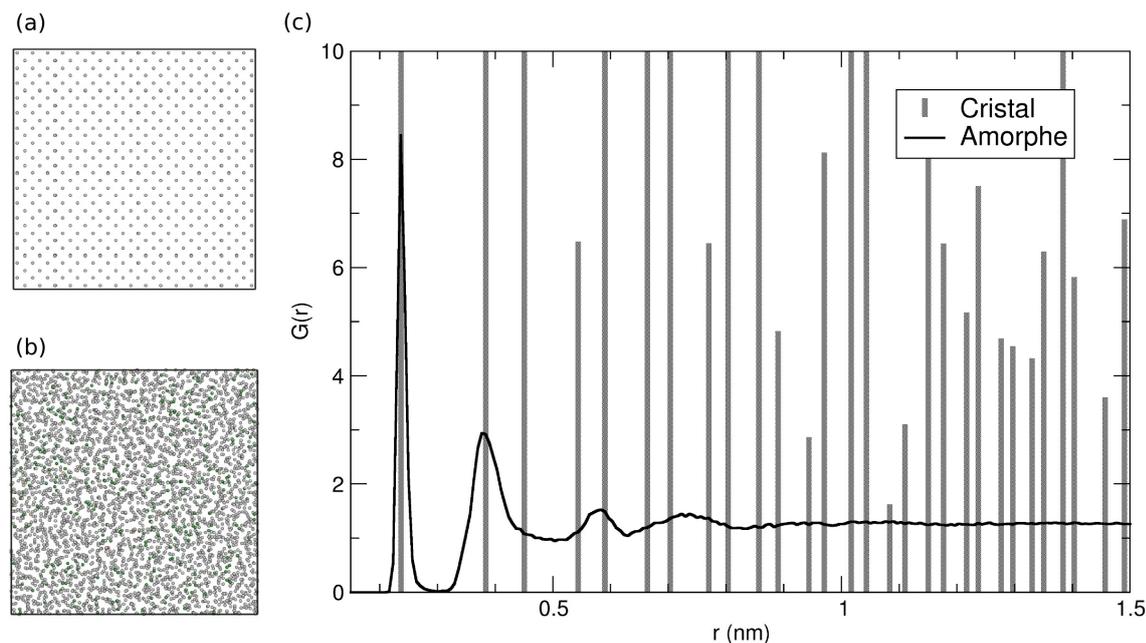
---

1. Nous rappelons que la température de fusion du silicium est de l'ordre de 1600 K avec le potentiel SW standard. Mais en considérant les modifications faites pour le potentiel SW31 ( $\lambda = 31$ ,  $E_c = 4,63$  eV/atome), la température de fusion de silicium est de l'ordre de 3300 K.

2. Nombre de particule N, pression P et température T constants.

3. Notons que les vitesses de trempe élevées utilisées dans cette thèse sont néanmoins caractéristiques de celles utilisées dans les méthodes de dynamique moléculaire et typique de celles des trempes laser [Pizzagalli 12b].

4. D'un point de vue technique, nous avons utilisé la fonction `random` telle qu'implémentée dans LAMMPS [Plimpton 95].



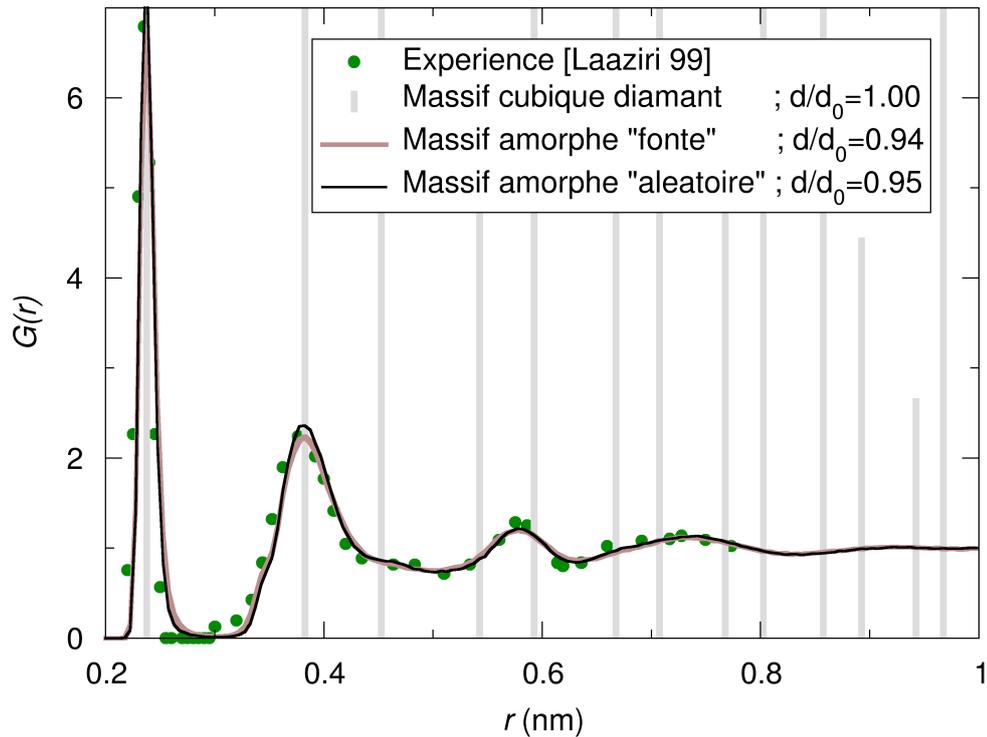
**Figure V.2** – Vue projetée d'un massif de silicium (a) cristallin et (b) amorphe. (c) fonctions de distribution radiale typique du silicium massif à l'état cristallin (barres verticales grises) et à l'état amorphe (courbe pleine noire).

température d'environ 10 K (vitesse de trempe de  $10^{13}$  K/s et pression extérieure nulle), puis son énergie est minimisée.

### V.1.1.2 Analyse

La caractérisation de la structure amorphe du silicium est principalement faite en utilisant la fonction de distribution radiale (RDF, de l'anglais *radial distribution function*) des atomes du système, aussi appelée fonction de corrélation de paires [Laaziri 99, Vink 01, Demkowicz 05, Fusco 10]. La RDF décrit la variation de la densité moyenne des voisins en fonction de leurs distances à la particule de référence. Ainsi, dans un cristal parfait à l'équilibre à 0 K où les atomes sont strictement organisés [Fig. V.2(a)], la RDF sera constituée de pics à l'emplacement des atomes voisins [Fig. V.2(c), barres verticales], alors que dans le cas d'une phase amorphe ne présentant un ordre qu'à courte distance [Fig. V.2(b)], la RDF sera une courbe présentant des pics plus ou moins marqués à courte distance. Ainsi, l'exemple visible sur la figure V.2 (ligne pleine) indique une perte complète de l'ordre au delà de 0,8 nm.

Nous avons effectué le même type d'analyse pour caractériser la qualité des structures amorphes fondue et aléatoire. La figure V.3 montre les RDFs du silicium massif cristallin (barres verticales grises) et amorphe (lignes pleines). Comme rapporté précédemment dans la littérature [Fusco 10], nous observons un épaulement



**Figure V.3** – Fonctions de distribution radiale du silicium cristallin (barres grises) et amorphe (lignes pleines), obtenues avec le potentiel SW31. Les points verts sont des données expérimentales de Laaziri *et al.* [Laaziri 99].  $d/d_0$  est le rapport de la densité de la structure considérée sur celle de la structure cubique diamant.

sur le second pic, non observé expérimentalement, mais qui est caractéristique du potentiel SW. Néanmoins, cet épaulement est bien plus faible que le pic observé lors des simulations avec le potentiel SW original : il apparaît presque confondu avec le pic des seconds voisins. Quoi qu'il en soit, les deux méthodes numériques que nous souhaitons analyser donnent des RDFs en bon accord avec les points expérimentaux [Laaziri 99] visibles sur la figure V.3 (points verts).

Nous avons aussi comparé les enthalpies de formation des différentes phases amorphes. Cette enthalpie est de 0,33 eV/atome, à la fois pour la phase amorphe fondue et aléatoire. Les études expérimentales sur du Si-a fabriqué par implantation d'ions donnent une enthalpie de 0,12 eV/atome [Roorda 89]. La différence que l'on constate entre les expériences et les simulations peut s'expliquer en partie en considérant les vitesses de trempe des simulations bien plus élevées que celles lors des expériences. De plus, une étude récente a mis en évidence l'importance de la structure électronique pour le calcul de cette enthalpie [Pedersen 13]. Enfin, les rapports de la densité du Si massif amorphe sur celle du Si massif cristallin sont similaires pour les deux méthodes considérées, fonte et aléatoire (Fig. V.3).

En relaxant suffisamment la distribution aléatoire initiale d'atomes au cours d'un recuit, nous avons montré que les méthodes de fonte et aléatoire produisent du silicium massif amorphe de qualité équivalente. Dans la partie suivante, nous décrivons la construction des structures cœur-coquille à l'aide de ces deux méthodes.

## V.1.2 Coquille de silicium amorphe

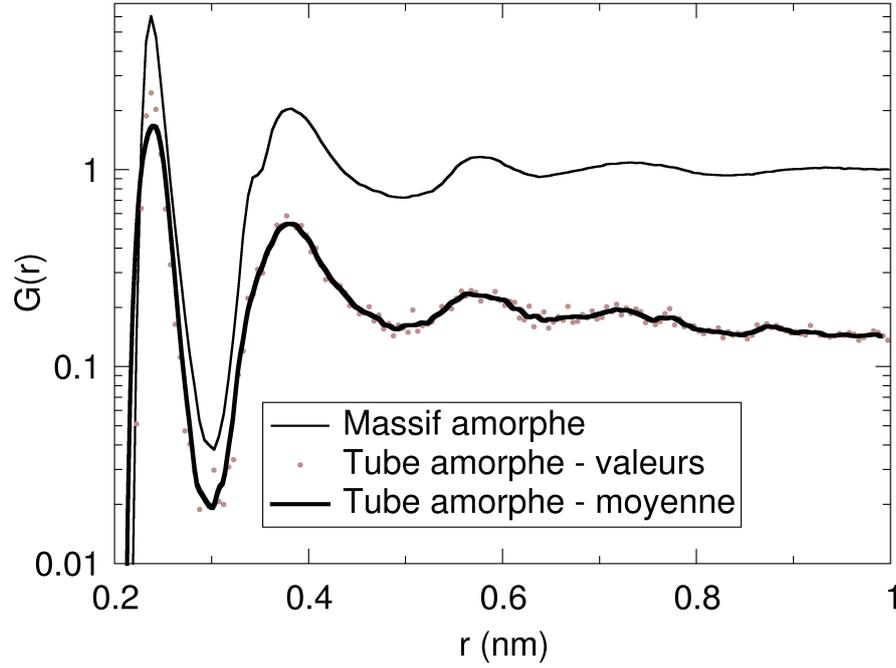
### V.1.2.1 Élaboration

Afin de modéliser un NF cœur-coquille, nous l'avons divisé en deux parties coaxiales. La partie intérieure est le cœur et la partie extérieure est la coquille sur laquelle nous appliquerons les méthodes décrites précédemment pour obtenir une phase amorphe. Dans le cas de NFs cœur-coquille fabriqués par la méthode de fonte, la partie coquille est fondue et trempée pendant que la partie cœur est figée. Cependant, durant le recuit des NFs, on observe la recristallisation de la partie fondue depuis l'interface cristal-amorphe. Cette recristallisation se produit aussi lorsque le cœur n'est pas figé. Ainsi, hormis pour des vitesses de trempe supérieures à  $10^{14}$  K/s, la partie fondue des NFs apparaît largement recristallisée à la fin de la trempe. La figure V.1(g) montre une vue de dessus d'une telle structure cœur-coquille, mettant en évidence l'importante recristallisation en comparaison, par exemple, de la figure V.1(d). La recristallisation irrégulière de l'interface peut être limitée par une trempe très rapide, ou une minimisation par gradients conjugués, qui peut-être assimilée à une trempe infiniment rapide. La figure V.1(g) montre aussi les rugosités de surface qui sont apparues lors du processus de fonte. Puisque la formation de ces rugosités est intrinsèque à la méthode de fonte, il n'est pas possible de l'empêcher. Le système amorphe ainsi formé perd inévitablement la forme qu'il avait avant le processus d'amorphisation par fonte.

D'un autre côté, la méthode aléatoire permet un contrôle plus précis de la forme de la section et limite la recristallisation aux interfaces. En effet, avec cette méthode, la température est toujours choisie en dessous du point de fusion afin de restreindre à la fois la formation des rugosités de surface et la recristallisation aux interfaces, tout en permettant une réorganisation suffisante des atomes pour que la phase amorphe soit de qualité suffisante. De plus, le cœur du NF n'a pas besoin d'être figé tout au long du processus.

### V.1.2.2 Analyse

Quelle que soit la méthode utilisée, il est important d'avoir des informations quantitatives sur la position des interfaces, leurs épaisseurs et la qualité de la phase

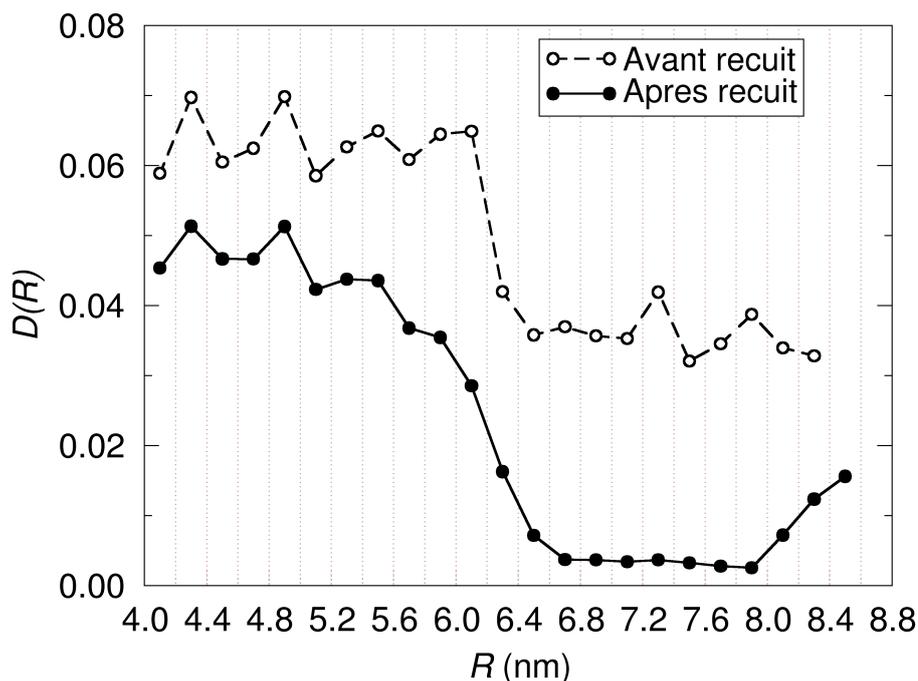


**Figure V.4** – Fonctions de distribution radiale du silicium amorphe massif (ligne fine) et d’un tube de silicium amorphe (points et ligne épaisse), obtenues avec le potentiel de SW31 et la méthode aléatoire.

amorphe constituant la coquille. Nous avons développé dans ce but un programme de post-traitement en FORTAN qui nous permet d’effectuer un scan radial de la composition du NF, par l’intermédiaire de la RDF, comme décrit ci-dessous.

Pour caractériser la coquille amorphe d’un NF, nous le divisons en une série de tubes coaxiaux de rayon  $R$  et d’épaisseur  $th$ , puis nous comparons la RDF (appelée par la suite  $G^R$ ) obtenue dans chacun de ces tubes avec la RDF (appelée par la suite  $G^B$ ) d’un tube similaire directement issu du silicium amorphe massif. Les atomes considérés dans le tube sont ceux compris entre un cylindre de rayon  $R$  et un autre cylindre de rayon  $R+th$ , ceci sur toute la hauteur du NF. Nous déterminons tout d’abord l’épaisseur de tube la plus petite possible pour avoir une description correcte de la phase amorphe. Elle doit être un compromis entre une bonne résolution d’analyse à travers le NF (petite épaisseur de tube) et une description suffisante de la phase amorphe à travers la RDF (grande épaisseur de tube). Nous avons trouvé  $th = 0,2$  nm. La figure V.4 montre que la RDF d’un tel tube extrait du silicium amorphe massif reproduit la plupart des caractéristiques de la RDF du silicium amorphe massif. Pour une comparaison rapide et quantitative des RDFs en fonction du rayon  $R$  du tube, nous estimons la différence  $D(R)$  :

$$D(R) = \langle |G^R - G^B| \rangle \quad (\text{V.1})$$



**Figure V.5** – La différence  $D(R)$  entre la RDF évaluée à partir d’un tube extrait d’un NF cœur-coquille et celle évaluée à partir d’un tube similaire extrait du silicium massif amorphe. La phase amorphe est obtenue avec la méthode aléatoire et le potentiel SW31. Le NF-Si cœur-coquille a une épaisseur de coquille avant recuit de 2,0 nm.

où  $G^R$  est la RDF d’un tube de rayon intérieur  $R$  et d’épaisseur  $th$ , virtuellement coupé dans un NF-Si cœur-coquille ;  $G^B$  est la RDF d’un tube similaire, virtuellement coupé dans du silicium amorphe massif.  $D(R)$  doit tendre vers zéro lorsque le tube extrait du NF est constitué de Si-a ayant une structure équivalente à celle du Si-a massif.

Les différences  $D(R)$  sont montrées sur la figure V.5 pour des NFs cœur-coquille avec une épaisseur de coquille initiale de 2,0 nm, obtenue avec la méthode aléatoire, avant et après le recuit. Par définition,  $D(R)$  pour du silicium amorphe est proche de zéro et, dans tout les cas, plus faible que  $D(R)$  pour du silicium cristallin. La transition cristal-amorphe est ainsi clairement mise en évidence par une décroissance brutale de  $D(R)$  sur la figure V.5, divisant les courbes en deux parties avec d’un côté le cœur cristallin (valeurs de  $D(R)$  les plus hautes) et de l’autre la coquille amorphe (valeurs de  $D(R)$  les plus basses). Après recuit, la décroissance de  $D(R)$  est moins abrupte, suggérant une relaxation des premières couches atomiques à l’interface qui conduit à la baisse des contraintes d’interface. De plus, la qualité de la coquille amorphe après recuit paraît très correcte, comme indiqué par la valeur quasi-nulle de  $D(R)$  (Fig. V.5) pour  $R > 6,6$  nm. Enfin, l’extrémité des courbes de  $D(R)$  après recuit remonte et indique une extension du rayon de la coquille ; ce que

nous attribuons aux légères rugosités de surface qui apparaissent lors du recuit.

### V.1.3 Résumé

Pour résumer ce que l'on vient de voir, la méthode aléatoire semble plus efficace que la méthode de fonte pour contrôler l'épaisseur de la coquille et la position de l'interface cœur-coquille le long du NF. Les recuits successifs en dessous de la température de fusion permettent d'obtenir une qualité relativement bonne de la structure amorphe de la coquille. Pour ces raisons, nous avons utilisé cette méthode aléatoire pour construire les NFs cœur-coquille étudiés dans la suite de ce chapitre.

## V.2 Déclenchement de la plasticité

L'objectif de cette partie, dernière de cette thèse, est d'étudier les effets de la forme de la section et de la coquille amorphe sur les tout premiers stades de la plasticité en compression. Premièrement, nous étudierons l'influence de l'épaisseur de la coquille amorphe et de la géométrie de la section sur la limite d'élasticité  $\varepsilon_y$  par l'intermédiaire d'essais sur des NFs circulaires et losanges. Ensuite, les mécanismes atomiques à l'origine de la formation de la première dislocation dans les NFs-Si ayant une coquille amorphe seront détaillés. Enfin, nous discuterons ces résultats. Avec ces objectifs en tête, nous avons effectué toutes les simulations à 0 K pour éviter les variations de  $\varepsilon_y$  provoquées par la température. Cependant, il est important de noter qu'une tendance identique a aussi été obtenue avec des simulations en dynamique moléculaire à 300 K. Enfin, nous rappelons que nous considérons la limite d'élasticité comme la valeur de la déformation minimum nécessaire à la formation du premier évènement plastique irréversible et non local (voir chapitre II). Pour les tests décrits dans ce chapitre, ce premier évènement plastique a toujours été la nucléation d'une dislocation.

### V.2.1 Paramètres influençant la limite d'élasticité

#### V.2.1.1 Le rôle de l'épaisseur de la couche amorphe : le cas des NFs circulaires

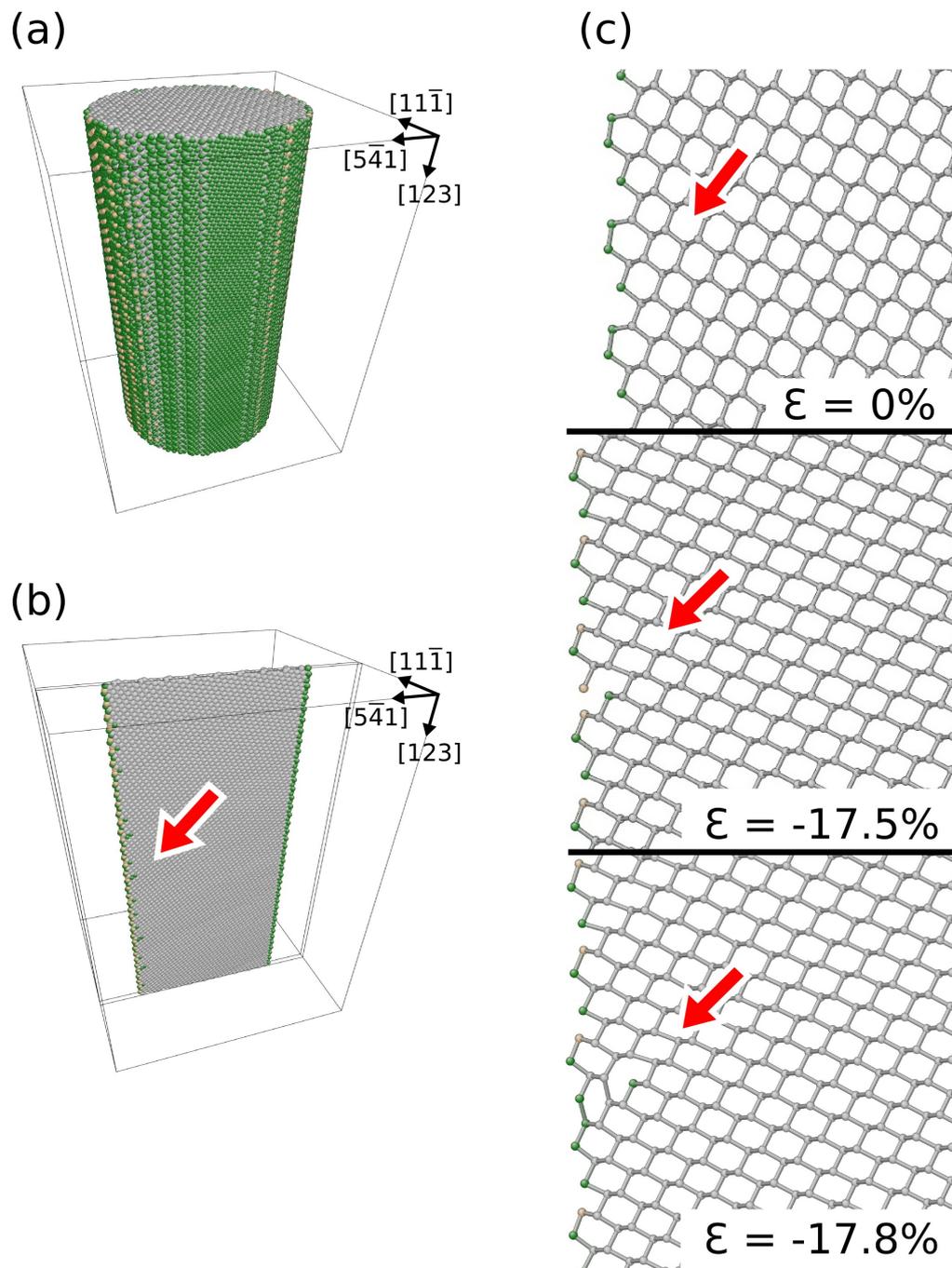
Pour étudier le rôle de l'épaisseur de la coquille amorphe, nous avons choisi des NFs circulaires avec trois revêtements de surface différents. Les surfaces reconstruites périodiquement ont une structure bien organisée, avec en particulier des marches atomiques de surface (Chapitre III), alors que les surfaces « recuites » présentent des défauts moins organisés et non périodiques. Les essais de déformations de NFs

ayant ces deux types d'états de surface sont tout d'abord considérés, et ensuite comparés aux cas de NFs cœur-coquille avec une coquille amorphe de différentes épaisseurs.

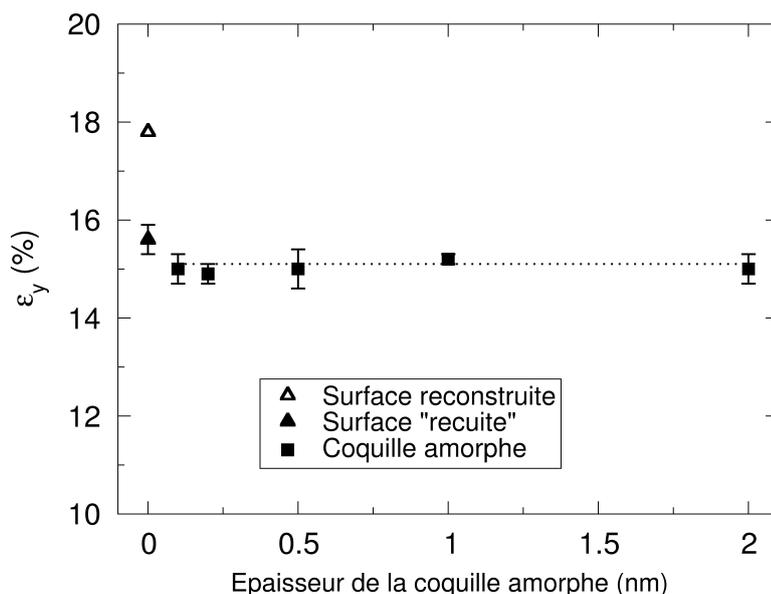
Pour les NFs-Si avec des surfaces reconstruites, celles-ci n'ont pas de singularité et laissent apparaître de nombreux défauts équivalents qui sont ordinairement organisés comme des marches de surface. La figure V.6 présente un essai de déformation caractéristique et les différentes vues de la structure atomique montrant le mécanisme associé à la limite d'élasticité à l'échelle atomique. La figure V.6(a) montre le NF-Si au moment du déclenchement de la plasticité avec les atomes colorés suivant leur coordinence. Il peut être noté que la reconstruction de surface donne la plupart du temps des atomes coordonnés 3 fois ( $\pm 90\%$ ) et seulement quelques uns coordonnés 2 fois ( $\pm 10\%$ ). À l'endroit où apparaît une demi-boucle de dislocation, une tranche de cristal est coupée suivant l'axe du NF [Fig. V.6(b)] afin d'étudier les mécanismes présentés en détail à la figure V.6(c). La structure non déformée ( $\varepsilon = 0\%$ ) comporte une marche atomique de surface à l'emplacement du site de nucléation. Peu avant la limite d'élasticité ( $\varepsilon = -17,5\%$ ), une liaison est brisée à proximité de l'atome sous-coordonné de la marche de surface. À la limite d'élasticité ( $\varepsilon_y = -17,8\%$ , figure V.7, triangle vide), un cœur de dislocation parfaite est formé et glisse dans un plan  $(\bar{1}11)$  du *shuffle set*. Le mécanisme est ainsi similaire à celui observé avec une marche de surface modèle dans le silicium, avec des simulations classiques [Godet 04b] et *ab initio* [Godet 06].

Pour les NFs avec des surfaces « recuites », bien que la dislocation nucléée soit identique à celle observée dans le cas de NFs avec des surfaces reconstruites, la limite d'élasticité est bien plus faible avec une valeur de  $-15,6\%$  (Fig. V.7, triangle plein). Ainsi, les défauts de surface non organisés semblent favoriser la nucléation des dislocations, contrairement à ceux qui sont organisés, tels la marche de surfaces des NFs avec surfaces reconstruites (Fig. V.7, triangle vide).

Enfin, pour étudier la variation de  $\varepsilon_y$  en fonction de l'épaisseur de la couche amorphe, nous avons fabriqué plusieurs NFs-Si circulaires de rayon de cœur identique, et avec une épaisseur initiale de coquille comprise entre 0,1 et 2,0 nm. Ici aussi, une dislocation similaire à ce que nous avons observé dans les NFs-Si sans coquille amorphe est nucléée à la limite d'élasticité. Cependant, la nucléation se produit à l'interface cristal-amorphe. Elle est décrite et discutée en détail à la partie V.2.2. Comme montrée à la figure V.7 (carrés pleins),  $\varepsilon_y$  reste quasiment constant quelle que soit l'épaisseur de la coquille amorphe. Un résultat similaire avait aussi été obtenu par Jing *et al.* [Jing 10] pour des NFs-Si circulaires de plus petit diamètre, orientés suivant  $[111]$  et en utilisant un autre potentiel semi-empirique. Nos



**Figure V.6** – Vues d'un NF-Si circulaire monocristallin à la limite d'élasticité  $\epsilon_y = -17,8\%$  (a-b). Une tranche de deux plans atomiques coupée dans (a) et montré en (b), englobe le site du premier évènement plastique, indiqué par une flèche rouge. Le mécanisme associé est montré en (c) à différentes étapes de la déformation (voir le texte pour plus de détails). Les atomes sont colorés suivant leur coordinence (voir p. 52).



**Figure V.7** – Limite d'élasticité en compression pour des NFs-Si circulaires cœur-coquille. Le point triangulaire vide (plein) correspond aux NFs-Si avec les surfaces reconstruites (« recuites »). Les points carrés sont pour les NFs-Si avec une coquille amorphe et la ligne en pointillés est un guide pour l'œil. Pour chaque valeur, la barre d'erreur est déterminée par deux essais de déformation.

résultats confirment que l'épaisseur d'une coquille amorphe n'a pas d'influence sur la limite d'élasticité des NFs-Si, au moins pour les dimensions que nous avons étudiées. De plus, nos résultats montrent que la limite d'élasticité est plus faible dans les systèmes cœur-coquille que dans les NFs mono-cristallin avec ou sans reconstruction périodique de la surface. Ainsi, puisque  $\varepsilon_y$  ne dépend pas de l'épaisseur de la coquille amorphe, nous avons considéré par la suite une épaisseur de coquille de 2,0 nm. Cette épaisseur est caractéristique de celles observées expérimentalement pour des coquilles de matériau amorphe [Cui 01, Lauhon 02, Dong 08].

### V.2.1.2 Le rôle de la géométrie : le cas des NFs losanges

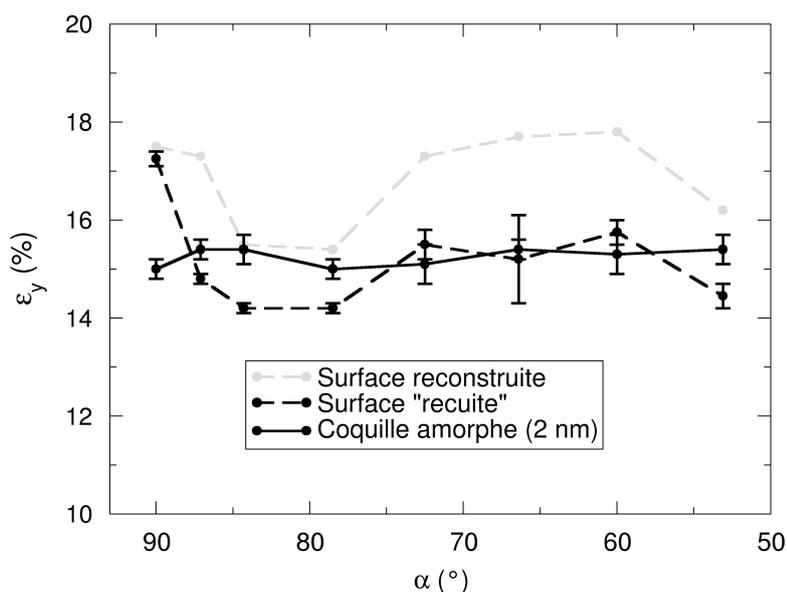
Pour étudier le rôle de la géométrie, nous considérons des NFs losanges. Ils peuvent être artificiellement coupés dans du matériau massif en adoptant n'importe quel angle, ce qui permet l'étude de l'influence de l'ouverture de l'angle sur la plasticité. Comme l'orientation cristallographique des surfaces ou interfaces résulte directement de la valeur des angles, on obtient des NFs-Si losanges avec une grande variété de type de surfaces par la simple variation de l'angle  $\alpha$  (Fig. V.1). Notons que de telles constructions présentent souvent des surfaces de hauts indices, et donc de haute énergie. Comme pour les essais sur les NFs-Si circulaires de la partie précédente, les analyses sont effectuées sur les NFs-Si losanges avec trois revêtement

$\alpha$ (degré)	Surface reconstruite		Surface « recuite »		Coquille amorphe	
	Arête	Surface plane	Arête	Surface plane	Arête	Interface plane
90	1	0	2	0	1	1
87	1	0	2	0	1	1
84	0	1	2	0	0	2
79	0	1	2	0	0	2
73	1	0	2	0	1	1
66	1	0	1	1	0	2
60	1	0	2	0	1	1
53	1	0	2	0	1	1
Total	6	2	15	1	5	11

**Tableau V.1** – Nombre de nucléation de la première demi-boucle de dislocation dans des NFs-Si losanges de différents angles  $\alpha$ , en fonction du site de nucléation (arête ou surface plane). Les essais sont effectués à 0 K pour les NFs-Si losanges avec des surfaces reconstruites, « recuites » ou recouvertes d’une coquille amorphe de 2 nm.

de surfaces différents : des surfaces reconstruites, « recuites » et avec une coquille amorphe. Notons que dans le cas des NFs-Si losanges, les surfaces « recuites » sont plus ou moins désordonnées suivant leur orientation cristallographique précise.

Pour les NFs losanges avec des surfaces reconstruites ou « recuites », tous les essais de déformation montrent que la nucléation de la première demi-boucle de dislocation se produit préférentiellement depuis les arêtes du NF (voir tableau V.1). Comme déjà mentionné au chapitre III, un tel comportement a été précédemment rapporté pour des NFs de cuivre de section carrée [Zhu 08] et associé au volume d’activation qui est plus faible aux arêtes qu’aux surfaces planes. Puisque nos calculs sont effectués à 0 K, ils montrent que la limite d’élasticité athermique — et non seulement le volume d’activation — est plus petite pour la nucléation de dislocations aux arêtes qu’aux surfaces. En tout cas, nous pouvons ainsi nous attendre à ce que l’ouverture de l’angle joue un rôle significatif dans le déclenchement de la plasticité dans les NFs-Si, comme dans le cas des métaux [Weinberger 12]. Cependant, pour les NFs avec les surfaces reconstruites, la limite d’élasticité  $\varepsilon_y$  en fonction de l’angle  $\alpha$  présentée sur la figure V.8 (ligne en tirets gris), montre de grandes variations, sans aucune tendance claire vis à vis de  $\alpha$ . Puisque les NFs losanges sont directement coupés dans du silicium massif suivant l’angle souhaité, les surfaces sont de hauts indices et présentent de nombreuses marches. Au chapitre III, nous avons notamment montré que la nucléation est fortement corrélée à la structure des surfaces. Ainsi, la géométrie des surfaces des NFs losanges — particulièrement à proximité des arêtes —



**Figure V.8** – Limite d'élasticité en compression pour des NFs-Si losanges cœur-coquille, en fonction de la valeur de l'angle aigu  $\alpha$  de la section losange. La ligne en tirets gris (noirs) correspond aux NFs-Si losanges avec les surfaces reconstruites (« recuites »). La ligne pleine noire correspond aux NFs-Si losanges avec une coquille amorphe de 2 nm obtenue par la méthode aléatoire. Les lignes ne sont là que pour faciliter la lecture. Pour chaque valeur, la barre d'erreur est déterminée avec deux essais de déformation sur deux NFs différents de mêmes dimensions.

plutôt que la valeur des angles de la section, doit être à l'origine des variations de  $\epsilon_y$ .

Dans le cas des NFs-Si losanges avec des surfaces « recuites », la limite d'élasticité  $\epsilon_y$  en fonction de l'angle  $\alpha$  est également présentée sur la figure V.8 (ligne en tirets noirs). Malgré une diminution globale de la limite d'élasticité par rapport aux NFs avec des surfaces reconstruites, la variation de  $\epsilon_y$  est quasiment similaire à celle que nous venons d'analyser. De plus, la courbe est légèrement plus aplatie que dans le cas des NFs avec les surfaces reconstruites, suggérant un affaiblissement de l'influence des surfaces de hauts indices. Par contre, puisqu'il n'y a toujours pas de corrélation claire entre les angles  $\alpha$  et  $\epsilon_y$ , les structures des surfaces et des arêtes, plutôt que la valeur des angles, semblent ici aussi à l'origine des variations de la limite d'élasticité.

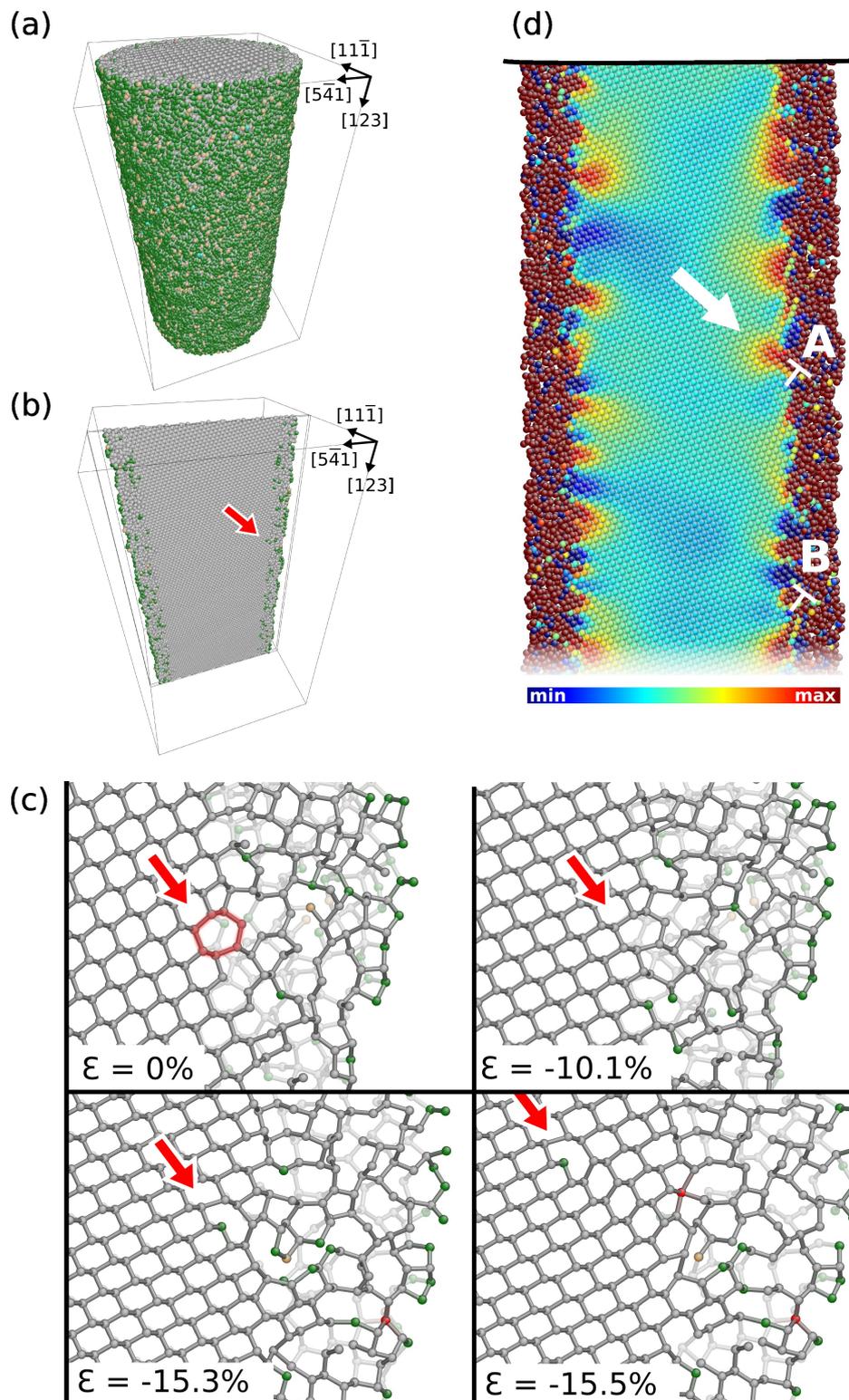
Le cas des NFs-Si carrés ( $\alpha = 90^\circ$ ) est particulier : nous mesurons presque la même limite d'élasticité  $\epsilon_y \approx -17,4\%$ , aussi bien avec les surfaces reconstruites qu'avec les surfaces « recuites » (Fig. V.8). Les NFs-Si carrés présentent deux surfaces d'indices relativement bas, qui sont donc plutôt stables lors des recuits. La conséquence est que l'état des surfaces des NFs-Si avec des surfaces reconstruites est similaire à celui des NFs-Si avec des surfaces « recuites », ce qui explique la limite d'élasticité équivalente.

Finalement, nous avons considéré le cas des NFs-Si losanges avec une coquille amorphe (Fig. V.8, ligne pleine). De manière surprenante, l’allure de la courbe représentant  $\varepsilon_y$  en fonction de l’angle  $\alpha$  est très différente de celle que nous venons d’analyser. En effet,  $\varepsilon_y$  reste quasiment constant quelque soit la valeur de  $\alpha$ . Le rôle déterminant de la structure des surfaces que nous avons observé et décrit dans le cas des NFs-Si losanges avec des surfaces reconstruites et « recuites », semble neutralisé par l’ajout d’une coquille amorphe. L’analyse des sites de nucléation (Tab. V.1) tend à confirmer cette assertion : alors que la nucléation depuis les arêtes est privilégiée dans les NFs-Si losanges avec des surfaces reconstruites et « recuites », la nucléation se produit aussi bien depuis les arêtes que depuis les surfaces planes dans le cas des NFs-Si losanges avec une coquille amorphe. De plus, dans ce dernier cas, la nucléation depuis les surfaces planes semblerait même plus favorable. Quoi qu’il en soit, l’orientation cristallographique de l’interface et la valeur des angles ne semblent pas avoir d’influence sur la limite d’élasticité dans le cas des NFs-Si losanges avec une coquille amorphe.

## V.2.2 Mécanisme de nucléation des dislocations

Pour analyser les mécanismes plastiques dans les NFs-Si cœur-coquille, nous avons choisi un NFs-Si circulaire avec une coquille amorphe d’épaisseur initiale de 2,0 nm. Néanmoins, il est important de noter que nous avons observé des résultats analogues dans des NFs-Si circulaires avec une coquille amorphe plus fine, et dans des NFs-Si losanges quel que soit  $\alpha$ , aussi bien à 0 K qu’en température. La figure V.9(a) montre un NF-Si circulaire cœur-coquille pour une déformation  $\varepsilon = -15,3\%$ , avant la limite d’élasticité ( $\varepsilon_y = -15,5\%$ ). Une tranche de deux plans atomiques est coupée suivant l’axe du NF ; cette coupe englobe le site de la première nucléation de dislocation, indiqué par la flèche rouge [Fig. V.9(b)]. Le mécanisme atomique est détaillé à la figure V.9(c). Avant la déformation ( $\varepsilon = 0\%$ ), l’interface présente de nombreux sites qui, à première vue, peuvent favoriser la nucléation d’une dislocation. Mais une analyse méticuleuse des nombreux essais de déformation effectués avec des NFs-Si circulaires et losanges, a permis de mettre en évidence une structure caractéristique que nous qualifierons de défaut ponctuel<sup>5</sup>. Comme surligné en rouge clair sur la figure V.9(c), l’interface présente une structure atomique locale proche — mais non identique — à la structure d’un cœur de dislocation parfaite. Dans la suite de notre travail, cette structure sera appelée « simili-cœur ». Dans une structure cubique diamant parfaite, les hexagones visibles dans les plans  $\{111\}$  sont

5. Cette structure est qualifiée de « défaut » par rapport aux hexagones des plans  $\{011\}$  du cristal parfait, et de « ponctuel » parce qu’il ne s’étend dans aucune direction.



**Figure V.9** – Vues d'un NF-Si circulaire cœur-coquille avant la limite d'élasticité  $\epsilon_y = -15,5\%$ , (a-b). Une tranche de deux plans atomiques coupée dans (a) et montré en (b), englobe le site de la nucléation de la première dislocation, indiqué par une flèche rouge. Le mécanisme associé est montré en (c) à différentes étapes de la déformation (voir le texte pour plus de détail). Les atomes sont colorés suivant leur coordinence (voir p. 52). La vue (d) est la même coupe que celle présentée en (b) avec les atomes colorés suivant l'invariant de cisaillement local (voir partie II.2.3).

composés de 6 atomes coordonnés 4 fois, alors qu'une dislocation parfaite de type  $60^\circ$  a un cœur formé par 7 atomes coordonnés 4 fois et un atome coordonné 3 fois. Un tel cœur est visible, par exemple, sur la figure V.9(c) pour  $\varepsilon = -15,3\%$ . Comme dans l'exemple présenté à la figure V.9(c), le simili-cœur est composé de 7 ou 9 atomes coordonnés 4 fois. Un ou deux atomes peuvent être coordonnés 3 fois, même si ce n'est pas toujours le cas. Dans le cas caractéristique présenté à la figure V.9(c) ( $\varepsilon = 0\%$ ), la structure simili-cœur est composée de 7 atomes coordonnés 4 fois. Au cours de la déformation, ce simili-cœur subit diverses reconstructions, comme par exemple au niveau de déformation  $\varepsilon = -15,3\%$  [Fig. V.9(c)] avec l'apparition d'un atome coordonné 3 fois. Un cœur « classique » de dislocation est ainsi formé. Étonnamment, ce cœur ne glisse pas juste après sa formation, apparaissant comme pris au piège par l'interface. Le système doit alors être déformé davantage pour déclencher le glissement du cœur de la dislocation, et ainsi atteindre la limite d'élasticité [ $\varepsilon = -15,5\%$ , Fig. V.9(c)]. Dans certains cas, la différence de déformation entre le niveau de déformation nécessaire à la formation d'un cœur de dislocation et la limite d'élasticité est plus importante (jusqu'à quelques pourcents). Mais dans tous les cas, l'enchaînement des modifications structurales depuis l'existence du simili-cœur jusqu'à la formation d'un cœur classique de dislocation est tout à fait similaire.

Il apparaît ainsi que le tout premier évènement plastique prend son origine dans un défaut ponctuel situé à l'interface cristal-amorphe. Cependant, il est évident que tous les défauts ponctuels de type simili-cœur situés à l'interface n'engendrent pas la première dislocation. Quelle est alors la force motrice faisant glisser un cœur et non un autre ? Pour mieux comprendre ce mécanisme, nous utilisons l'invariant de cisaillement local (ICL) que nous avons présenté au chapitre II, qui permet, rappelons-le, une bonne estimation quantitative du cisaillement à l'échelle locale. La figure V.9(d) montre la même coupe que celle présentée aux figures V.9(b-c), mais avec les atomes colorés suivant l'ICL. Le cœur visible à la figure V.9(c) juste avant la nucléation est appelé "A" sur la figure V.9(d). Le cœur "B" est un autre défaut ponctuel de type simili-cœur situé à l'interface cristal-amorphe. L'ICL met en évidence une concentration de la déformation, indiquée par la flèche blanche, et alignée le long de la direction de glissement à proximité immédiate du cœur A. En revanche, aucune concentration de déformation équivalente n'est observable au voisinage du cœur B. Il semble donc que le choix du cœur glissant à la limite d'élasticité est déterminé par cette concentration de déformation locale. Malgré le fait qu'il soit difficile de déterminer précisément l'origine d'une telle concentration, nous pouvons raisonnablement attribuer un rôle décisif aux rugosités d'interfaces issues notamment du recuit.

### V.2.3 Discussion

Nous avons mis en évidence le fait que la présence d'une coquille amorphe influence fortement la limite d'élasticité des NFs-Si :  $\varepsilon_y$  est plus faible dans le cas de NFs-Si cœur-coquille que dans le cas des NFs-Si monocristallins. Nous pouvons tout d'abord invoquer la théorie de l'élasticité pour expliquer un tel abaissement. En effet, la force-image est sensée diminuer quand une surface libre est remplacée par une interface cristal-amorphe. Puisque cette force-image attire les dislocations vers la surface — ou vers l'interface cristal-amorphe —, sa réduction est en accord avec l'abaissement de  $\varepsilon_y$ . Cependant, ceci est une analyse grossière présupposant une interface plane séparant deux milieux semi-infinis ; et déterminer la force-image dans le cas de NFs cœur-coquille est relativement difficile, même en se restreignant au cadre de l'élasticité linéaire isotrope. Par ailleurs, si l'effet de la force-image était important pour les systèmes que nous considérons ici, nous aurions dû observer une influence de l'épaisseur de la coquille amorphe sur la limite d'élasticité, ce qui n'a pas été le cas. Le mécanisme de la nucléation des dislocations que nous avons décrit dans la partie précédente, suggère plutôt que la diminution de la déformation critique est la conséquence de la présence de défauts de type simili-cœur à l'interface cristal-amorphe. De tels défauts agissent comme de nouveaux germes pour la nucléation des dislocations. Aussi, puisqu'il s'agit de défauts d'interface, l'épaisseur de la coquille n'a pas d'influence sur leur activation, et par conséquent sur la limite d'élasticité.

En outre, tandis que les structures de surfaces et d'arêtes semblent être les paramètres clés dans le contrôle du déclenchement de la plasticité — et de la limite d'élasticité associée — pour les NFs avec des surfaces parfaitement reconstruites, cet effet disparaît dès que les surfaces perdent leurs arrangements périodiques et, en particulier, en présence d'une fine couche amorphe. Dans ce dernier cas, la limite d'élasticité reste à peu près constante quelle que soit l'orientation de l'interface (Fig. V.8). De plus, lorsqu'une fine coquille amorphe est présente, les arêtes cessent d'être les sites les plus favorables pour le déclenchement de la plasticité. La géométrie spécifique des NFs semble ne plus avoir d'influence sur le déclenchement de la plasticité dès que les NFs sont recouverts par une fine couche amorphe. Ceci est d'ailleurs confirmé par la comparaison entre les limites d'élasticité des NFs-Si cœur-coquille circulaires (Fig. V.7) et celles obtenues avec les NFs-Si cœur-coquille losanges (fig. V.8) : elles sont équivalentes. Une fois de plus, le rôle des défauts de type simili-cœur est essentiel : puisque ce sont des défauts ponctuels natifs, leur activation — et la limite d'élasticité associée — n'est pas dépendante d'une géométrie de section particulière. Expérimentalement, les NFs-Si sont quasiment toujours recouverts par

une couche amorphe, la plupart du temps un oxyde. On peut donc s'attendre à ce que la plasticité des NFs semi-conducteurs réels ne dépende pas de la géométrie de la section, mais seulement de l'orientation de la contrainte par rapport à leur axe de croissance.

## V.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué des simulations atomistiques pour étudier le déclenchement de la plasticité dans les NFs cœur-coquille cristal-amorphe en compression. En utilisant le potentiel de Stillinger-Weber modifié et des méthodes d'amorphisation particulières, nous avons produit des coquilles amorphes de haute qualité tout en conservant le contrôle de la forme des NFs. L'étude attentive de la structure atomique nous a permis de mettre en évidence le rôle crucial de la coquille amorphe dans les tout premiers stades de la plasticité. Dans les NFs monocristallins, nous avons observé la nucléation de dislocations depuis les surfaces, comme déjà rapporté au chapitre III et dans la littérature [Izumi 08, Godet 06]. Dans les NFs cœur-coquille, c'est l'interface cristal-amorphe qui s'est avérée déterminante pour le déclenchement de la plasticité : elle modifie à la fois la limite d'élasticité et les sites de nucléation des dislocations. En effet, nous avons vu qu'un défaut intrinsèque à l'interface, similaire à la structure d'un cœur d'une dislocation de type  $60^\circ$ , évolue tout au long de la déformation jusqu'à la formation d'un cœur réel, qui peut éventuellement glisser et initier la plasticité. Ce défaut natif se comporte donc comme un germe pour la nucléation des dislocations. L'évolution de la déformation critique est en conséquence : de fortes variations sont observées lorsque l'on change la structure des surfaces des NFs monocristallins, alors que les NFs cœur-coquille ont une déformation critique identique quelle que soit l'orientation de l'interface ou l'épaisseur de la coquille amorphe. Le rôle des défauts de type simili-cœur dans l'absence de variation de la limite d'élasticité des NFs cœur-coquille est crucial : puisqu'ils sont des défauts ponctuels natifs à l'interface, ni la géométrie de la section, ni l'épaisseur de la coquille amorphe n'influencent la limite d'élasticité. Enfin, puisque les nano-objets expérimentaux sont généralement entourés d'une couche désordonnée (matériau amorphe ou contenant beaucoup de défauts), leur plasticité devrait être indépendante de la géométrie de la section.



---

## Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié le déclenchement de la plasticité — et les mécanismes associés à l'échelle atomique — dans des nanofils (NFs) de matériau semiconducteur modèle déformés en tension et en compression, par l'intermédiaire de simulations atomistiques classiques et *ab-initio*. Les premiers stades de la plasticité jouent un rôle essentiel dans l'évolution ultérieure de la déformation plastique et les calculs atomistiques permettent de simuler des échelles de temps et de taille parfaitement adaptées à leur étude. De plus, même si de nombreuses connaissances sont actuellement établies sur le déclenchement de la plasticité pour des configurations modèles (à partir d'une marche de surface, d'un front de fissure, etc.), il en n'est pas de même dans le cas des nanostructures qui présentent une structure plus complexe. Dans ce contexte, les nanostructures à une dimension (soit deux dimensions nanométriques) telles que les nanofils ou les nanopiliers, sont des objets intéressants pour effectuer cette étude sur le déclenchement de la plasticité. Leurs propriétés mécaniques ont en effet fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux. De plus, ces objets sont parfaitement adaptés, de par leurs dimensions pouvant être très réduites, aux études par simulations atomistiques qui restent limitées à des systèmes de quelques centaines de milliers d'atomes (en considérant des interactions interatomiques classiques). Cette double particularité permet par ailleurs une comparaison relativement directe entre les expériences et les simulations numériques, tout en gardant à l'esprit les différentes conditions utilisées (présence/absence de défauts, petite/grande vitesse de déformation, etc.). Ajoutons que, puisque ces nanostructures ont généralement une très faible densité initiale de défauts de volume, les dislocations ou les fissures ne peuvent se former que depuis les surfaces et pour des contraintes bien supérieures à celles observées dans le matériau massif.

Choisir le silicium comme matériau semiconducteur modèle est à la fois un avantage et un défi. De nombreux potentiels semi-empiriques existent pour modéliser

les interactions entre les atomes de silicium, et certains d'entre eux ont été utilisés avec succès dans de nombreuses études pour décrire le comportement mécanique du silicium. Les potentiels de Stillinger-Weber et MEAM font partie de ceux-là. Néanmoins, même ces potentiels robustes ne parviennent pas toujours à rendre compte de certaines particularités des semiconducteurs cubiques diamants en général, et du silicium en particulier. Ainsi, les propriétés mécaniques sont particulièrement difficiles à simuler (transition fragile ductile, variété des dislocations, etc.), notamment lorsque des dislocations sont en jeu. Lors de nos études, la déformation de NFs-Si d'axe  $\{001\}$  et  $\{123\}$  a en effet montré que les résultats étaient, dans une certaine mesure, dépendants du potentiel. Le caractère fragile ou ductile de la déformation ainsi que les défauts eux-même, par exemple, peuvent être différents suivant que l'on utilise le potentiel SW ou MEAM. Mais le potentiel SW a été testé avec précaution lors de nombreuses études portant sur les propriétés mécaniques du silicium sous forte contrainte, et les limites de ce potentiel sont bien connues. Nous avons donc choisi de centrer nos analyses sur les résultats obtenus avec les potentiels SW (original et modifié).

Dans le chapitre III, nous avons montré que la température, la vitesse de déformation et l'orientation de la contrainte jouent un rôle similaire dans les NFs-Si et dans le silicium massif. D'autre part, la géométrie de la section des NFs et ses conséquences sur les reconstructions de surface et d'arête, apparaissent décisives pour le mécanisme atomique associé à la limite d'élasticité. Dans ce type de structure monocristalline, nous avons observé un déclenchement préférentiel de la déformation plastique depuis les arêtes pour les NFs de section carrée, et lorsqu'elle se déclenche depuis les surfaces, la déformation plastique est exclusivement associée à la nucléation d'une dislocation. De plus, à l'instar de la nucléation des dislocations dans les films minces, nous avons constaté une forte corrélation entre le déclenchement de la plasticité et la structure de la surface, la présence de marches de surface alignées avec les plans de glissement des dislocations étant fortement favorable à la nucléation.

Lors de la déformation en compression des NFs-Si  $[001]$  présentée dans le chapitre IV, les glissements que nous avons observés se sont toujours effectués dans les plans  $\{011\}$ , quel que soit le potentiel semi-empirique utilisé. Ce glissement inattendu a été confirmé par des simulations *ab initio*, où nous avons observé là aussi l'activation du système de glissement inattendu  $1/2\langle 01\bar{1} \rangle\{011\}$ . Puisant son origine dans les fortes variations des distances interplanaires, l'activation de ce système de glissement jamais observée dans le massif, apparaît comme une conséquence indirecte des petites dimensions des NFs. En effet, ces petites dimensions entraînent une faible densité — voire une absence — de défauts en volume, ce qui permet de

grandes déformations élastiques avant toute déformation plastique. Lors du déclenchement de la plasticité, les distances interplanaires seront alors significativement différentes de celles observées dans le matériau massif, modifiant suffisamment les contraintes de scission résolues sur les plans de glissements potentiels pour privilégier le glissement dans les plans secondaires par rapport au glissement dans les plans primaires.

Expérimentalement, les NFs sont généralement recouverts d'une couche de matériau désordonné (matériau amorphe ou avec d'innombrables défauts de surface introduits par FIB, par exemple). Les résultats que nous venons d'énoncer, comme la plupart des études numériques relatées dans la littérature, portent sur l'étude de NFs monocristallins aux surfaces directement exposées au vide. Il est intéressant d'étudier le cas de systèmes plus réalistes, comme par exemple de type cœur-coquille cristal-amorphe. Nous avons ainsi montré au chapitre V que le déclenchement de la plasticité dans les NFs-Si cœur-coquille est sensiblement différent de celui observé dans les NFs-Si monocristallins. L'ajout d'une coquille amorphe tout autour d'un cœur cristallin crée une interface cristal-amorphe contenant de nombreux sites potentiellement favorables à la nucléation. Certains de ces sites présentant une géométrie spécifique proche d'un cœur de dislocation, se comportent comme autant de germes pouvant déclencher la plasticité par la nucléation d'une dislocation. Ainsi, l'interface cristal-amorphe est seule à l'origine du déclenchement de la plasticité, indépendamment de la forme de la section des NFs (circulaire, losange, etc.) et des caractéristiques sous-jacentes (arêtes, directions des surfaces/interfaces, etc.). Ce résultat doit évidemment être pris en compte dès lors que l'on souhaite comparer les essais de déformation expérimentaux et numériques.

Les simulations numériques présentées dans cette thèse peuvent être prolongées dans un grand nombre de directions. Tout d'abord, l'étude de la transition fragile-ductile en fonction de la taille pourrait être approfondie, notamment par l'analyse de la compétition entre la nucléation d'une fissure et d'une dislocation. Ensuite, afin de mieux comprendre le comportement mécanique des nano-objets réels, il apparaît essentiel de développer les études sur les systèmes cœur-coquille. Même si le modèle simple de la coquille amorphe que nous avons utilisé dans cette thèse correspond assez bien à la structure des nanopiliers obtenus par FIB, la correspondance est moins bonne dans le cas des NFs généralement recouvert d'une couche d'oxyde. Notre étude pourrait alors être poursuivie en modélisant directement une coquille d'oxyde de silicium en utilisant des potentiels semi-empiriques le permettant. Un des défis d'une telle approche serait néanmoins d'obtenir une bonne description de l'interface silicium-oxyde avec un potentiel classique. Une autre voie passerait par l'utilisation

de méthodes hybrides classique-quantique, comme par exemple la méthode *Learn On The Fly* [Csányi 04], dont les zones « quantiques » pourraient être localisées à l'interface. Dans ce contexte, il pourrait aussi être intéressant d'étudier les nano-objets aux « grandes » déformations, au-delà des premiers évènements plastiques, afin notamment d'étudier certains effets spécifiques (rebonds des dislocations à la surface, maclage, etc.) ou de faciliter les comparaisons avec l'expérience.

Quoi qu'il en soit, des expériences corroborent déjà certains de nos résultats, comme le glissement dans les plans  $\{0\ 1\ 1\}$ . Des expériences examinant plus en détail les autres résultats présentés dans cette thèse, particulièrement ceux concernant le rôle de la coquille amorphe, seraient également particulièrement intéressantes. Elles pourraient par exemple étayer nos résultats qui suggèrent la possibilité de contrôler certaines propriétés mécaniques des nanofils semiconducteurs monocristallins — comme la limite d'élasticité — par la maîtrise de la structure de la coquille qui les entoure inévitablement.

---

---

# Annexe A

---

## Paramètres des potentiels semi-empiriques

### A.1 Stillinger-Weber

Le potentiel de Stillinger-Weber [Stillinger 85] que nous avons décrit en détail dans le chapitre II, possède sept paramètres qui ont été ajustés et dont un est nul. Nous rappelons que le paramètre  $\cos(\theta_0)$  a été défini pour reproduire l'angle formé entre les liaisons d'une structure cubique diamant parfaite, soit  $\theta_0 = 109,47^\circ$ . Enfin, les paramètres d'unités d'énergie et de longueur  $\varepsilon$  et  $\sigma$ , respectivement, ont été ajustés pour que la température de solidification du silicium liquide ( $1410^\circ\text{C}$ ) et le paramètre de maille soient bien reproduit [Stillinger 85]. Cependant, l'énergie de cohésion de  $4,33$  eV/atome est sous-estimée par rapport à celle de l'expérience s'élevant à  $4,63$  eV/atome. Le tableau A.1 indique les paramètres tels que défini dans le code de calcul LAMMPS. Ce jeu de paramètres est utilisé dans cette thèse avec le potentiel nommé SW. Lorsque le potentiel nommé SW31 est utilisé, les paramètres  $\lambda$  et  $\varepsilon$  sont  $31,0$  et  $2,318528637$ , respectivement.

$\varepsilon$ (eV)	$\sigma$ (Å)	$a$	$\lambda$	$\gamma$
2,1683	2,0951	1,80	21,0	1,20
A	B	p	q	$\cos(\theta_0)$
7,049556277	0,6022245584	4,0	0,0	-0,333333333333

**Tableau A.1** – Paramètres du potentiel de Stillinger-Weber utilisés dans cette thèse, suivant l'implémentation dans le code de calcul LAMMPS.

### A.2 MEAM

Dans le chapitre II, nous avons fait une description générale du potentiel MEAM tel que défini par Baskes *et al.* [Baskes 87, Baskes 89, Baskes 92], sans préciser les paramètres utilisés. Nous avons donc regroupé dans le tableau A.2 l'ensemble des

paramètres tels que défini dans le code de calcul LAMMPS avec, quand c'est possible, leur signification physique et/ou leur signification par rapport à la formulation publiée en 1992 [Baskes 92].

Nom dans LAMMPS	Description (en rapport à [Baskes 92])	Valeur
elt	Code de l'élément	Si92
lat	Type de maille	dia
z	Nombre de 1ers voisins dans la structure de référence	4
ielement	Numéro atomique	14
atwt	Masse atomique	28,086
alat	Paramètre de maille de la structure de référence	5,431
esub	$E^0$ , énergie de cohésion par atome dans la structure de référence à l'équilibre	4,63
asub	Facteur $A$ de la fonction d'entourage	1,0
rozero	$R^0$ , distance entre premiers voisins à l'équilibre	2,35
ibar	Forme de la fonction $G(\gamma)$ permettant de calculer la densité électronique (ici $G = \sqrt{1 + \gamma}$ )	0
alpha	Paramètre $\alpha$ du potentiel de paire	4,87
b0	Paramètre $\beta^{(0)}$	4,4
b1	Paramètre $\beta^{(1)}$	5,5
b2	Paramètre $\beta^{(2)}$	5,5
b3	Paramètre $\beta^{(3)}$	5,5
t0	Paramètre $t^{(0)}$	1,0
t1	Paramètre $t^{(1)}$	3,13
t2	Paramètre $t^{(2)}$	4,47
t3	Paramètre $t^{(3)}$	-1,80

**Tableau A.2** – Paramètres du potentiel MEAM utilisés dans cette thèse, suivant la formulation publiée en 1992 [Baskes 92] et suivant l'implémentation dans le code de calcul LAMMPS.

---

---

# Annexe B

---

## Calcul de l'invariant de cisaillement local

Une des techniques d'analyse que nous avons décrite au chapitre II.2.3 (page 52) repose sur le calcul d'un invariant de cisaillement local associé à chaque atome. Nous nous proposons dans cette annexe de détailler le calcul de cet invariant, en nous basant sur la démonstration de Ju Li [Li 00, p. 34–36].

Puisque aucune référence n'est contenue dans les configurations atomiques déformées que nous souhaitons analyser, il est nécessaire de calculer l'invariant de cisaillement local sur la seule base de la position des atomes, un peu à la manière du nombre de coordination. Ainsi, si l'on considère la matrice  $\mathbf{M}_i$  construite à partir des positions atomiques des  $N$  voisins de l'atome  $i$ ,

$$\mathbf{M}_i \equiv \sum_{j \in \{N_i\}} \mathbf{q}_{ij} \mathbf{q}_{ij}^T, \quad (\text{B.1})$$

avec  $\mathbf{q}_{ij}^T$  la transposée de  $\mathbf{q}_{ij}$ ,  $\mathbf{q}_{ij}$  étant la position relative entre les atomes  $i$  et  $j$  telle que

$$\mathbf{q}_{ij} \equiv \mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i \quad (\text{B.2})$$

et  $\{N_i\}$  l'ensemble des premiers voisins de l'atome  $i$ .

Dans un certain nombre de structures cubiques parfaites à l'équilibre, dont la structure cubique diamant du silicium,  $\mathbf{M}_i$  s'écrit  $\mathbf{M}_i^0$  et on peut montrer que,

$$\mathbf{M}_i^0 = d_0 \mathbf{I} \quad (\text{B.3})$$

avec  $\mathbf{I}$  la matrice unité et  $d_0$  la distance entre les premiers voisins.

Si l'on considère maintenant que  $\mathbf{M}_i$  provient d'une transformation linéaire  $\mathbf{J}$  telle que

$$\mathbf{q}_{ij} = \mathbf{J} \mathbf{q}_{ij}^0, \quad (\text{B.4})$$

$\mathbf{q}_{ij}^0$  étant le vecteur  $\mathbf{q}_{ij}$  dans la structure parfaite à l'équilibre, il vient

$$\mathbf{M}_i = \mathbf{J} \mathbf{M}_i^0 \mathbf{J}^T = d_0 \mathbf{J} \mathbf{J}^T. \quad (\text{B.5})$$

Le lagrangien de déformation local  $\boldsymbol{\eta}$  est défini par

$$\boldsymbol{\eta} = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^T \mathbf{J} - \mathbf{I}) \quad (\text{B.6})$$

et permet de calculer l'invariant de déformation isostatique  $\eta_h$ ,

$$\eta_h = \frac{1}{3} \text{Tr} \boldsymbol{\eta} , \quad (\text{B.7})$$

et l'invariant de cisaillement  $\eta_s$ ,

$$\eta_s = \sqrt{\frac{1}{2} \text{Tr} (\boldsymbol{\eta} - \eta_h \mathbf{I})^2} . \quad (\text{B.8})$$

Il est alors possible de réécrire ce dernier avec B.5, B.6 et B.7 [Li 00, p. 36] :

$$\eta_s = d_0^{-1} \sqrt{\frac{1}{8} \text{Tr} \left( \mathbf{M}_i - \frac{\text{Tr} \mathbf{M}_i}{3} \mathbf{I} \right)^2} . \quad (\text{B.9})$$

Cet invariant ne dépend que de la distance entre premiers voisins dans le cristal parfait à l'équilibre et de la position des atomes dans le système analysé. L'invariant de cisaillement local contient donc suffisamment d'informations pour estimer un état de cisaillement sans avoir recours à un état de référence.

---

---

# Annexe C

---

## Influence de la vitesse de déformation à haute température

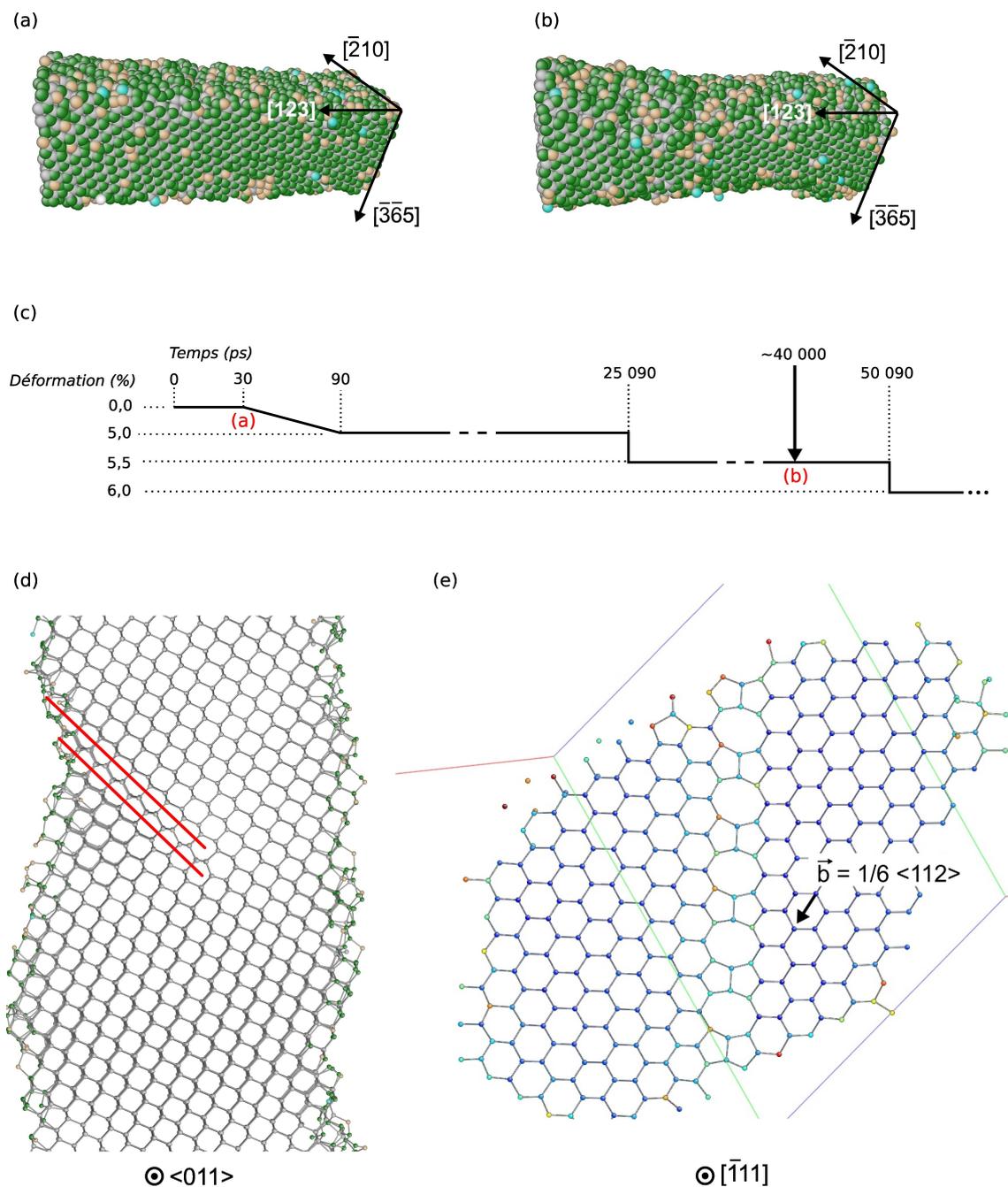
Nous avons déformé en tension des NFs-Si carrés (vicinaux ou réguliers) d'axe [1 2 3], de 4 nm de côté, à « haute » vitesse ( $\dot{\epsilon} = 10^8 \text{ s}^{-1}$ ) et avec le potentiel SW31. À basse température ( $T_{\dot{\epsilon}q} = 491 \text{ K}$ ), nous avons observé le déclenchement de la plasticité par la formation d'une fissure<sup>1</sup>. Or, la déformation de ces mêmes NFs à haute température ( $T_{\dot{\epsilon}q} = 1375 \text{ K}$ ) donne lieu à des mécanismes de glissements difficiles à caractériser. Ce résultat est d'autant plus étonnant que des essais identiques sur des NFs plus gros (10 nm de côté), comme ceux présentés au chapitre III, ne donnent lieu à aucun glissement. Notons que la limite d'élasticité des NFs [1 2 3] de 4 nm déformé en tension, est d'environ 15% à basse température et de 8,5% à haute température.

Dans le but de saisir la nature du premier évènement plastique à l'œuvre dans les NFs [1 2 3] de 4 nm déformés en tension à haute température, il nous a semblé judicieux de réduire fortement la vitesse de déformation. Nous avons alors effectué un essai identique à celui que nous venons de présenter, mais pour une très faible (à l'échelle de la dynamique moléculaire) vitesse de déformation  $\dot{\epsilon} = 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Nous avons ensuite analysé en détail le premier évènement plastique.

Pour atteindre une telle vitesse de déformation tout en conservant des temps de calculs réalistes, nous avons utilisé une procédure légèrement différente de celles décrites dans le reste de cette thèse (voir chapitre II). Ici, le NF a été thermalisé à  $T_{\dot{\epsilon}q} = 1375 \text{ K}$ , pendant 30 ps [Fig. C.1(a)]. Puis une déformation de 5% est appliquée progressivement pendant 60 ps, soit une vitesse de déformation de l'ordre de  $10^9 \text{ s}^{-1}$ . Ensuite, nous effectuons une séquence de dynamique moléculaire sans déformation supplémentaire, pendant 25 ns. Une déformation de 0,5% est appliquée au système à la fin de ce palier, conduisant à une vitesse de déformation équivalente de  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , puis on incrémente de nouveau la déformation de 0,5%, et ainsi de suite.

---

1. Tout comme avec des NFs de 10,86 nm de côté, cf. tableau III.3.



**Figure C.1** – Déformation en tension à  $T_{\dot{\epsilon}_q} = 1375$  K et à « basse » vitesse ( $\dot{\epsilon} = 10^6 \text{s}^{-1}$ ) d'un NF-Si carré vicinal d'axe  $[1\ 2\ 3]$ , de 4 nm de côté, avec le potentiel SW31. Vue en perspective du NF-Si (a) avant la déformation et (b) au moment du déclenchement de la plasticité. (a,b,d) Les atomes sont colorés suivant leur coordinence. (c) Chronologie de la déformation. La flèche noire indique l'apparition du premier évènement plastique à environ 40 ns. (d-e) Dislocation partielle, nucléée à la surface, lors de sa propagation dans le NF. (d) Vue en coupe suivant le plan  $\{0\ 1\ 1\}$ . Les lignes rouges indiquent le défaut d'empilement créé par le passage de la dislocation. (e) Vue en coupe suivant le plan  $\{\bar{1}\ 1\ 1\}$ . La ligne de la dislocation rectiligne est bien visible au centre. Avec un vecteur de Burgers  $\vec{b} = 1/6\langle 1\ 1\ 2\rangle$ , la dislocation est de caractère  $30^\circ$ . Les atomes sont colorés suivant l'invariant de cisaillement local.

---

Évidemment, si on souhaite que cette vitesse de déformation soit pertinente pour déterminer le premier évènement plastique, il faut qu'au moins un palier de 25 ns s'écoule sans évènement plastique. La figure C.1(c) montre une chronologie de la déformation résumant les étapes que nous venons de décrire et précisant le moment de la nucléation, environ 40 ns après le début de l'essai) lors du deuxième palier de déformation lente. Nous estimons ici la limite d'élasticité à 5,5%(±0,5).

La figure C.1(b) montre le NF au moment du déclenchement de la plasticité, qui se caractérise par la nucléation, à la surface du NF, d'une dislocation partielle. La figure C.1(d) montre la dislocation partielle lors de sa propagation dans le NF, laissant derrière elle un défaut d'empilement caractéristique. Lors de sa propagation, la dislocation est essentiellement rectiligne et exclusivement de caractère 30° avec un vecteur de Burgers  $\vec{b} = 1/6\langle 1\ 1\ 2 \rangle$  [Fig. C.1(e)].

Ainsi, la réduction drastique de la vitesse de déformation a permis une forte diminution de la limite d'élasticité et l'observation d'un mécanisme de glissement que nous ne pouvions pas caractériser avec des vitesses de déformation plus importantes.



---

# Glossaire

## **Constantes d'élasticité**

Dans le cadre de l'élasticité linéaire, il s'agit des constantes qui permettent de relier les contraintes et la déformation lors de la déformation élastique d'un matériau.

## **Contrainte critique**

Contrainte appliquée à l'échantillon pour laquelle la limite d'élasticité ou la limite à la rupture est atteinte.

## **Déformation critique**

Déformation appliquée à l'échantillon pour laquelle la limite d'élasticité ou la limite à la rupture est atteinte.

## **Facteur de Schmid**

Lors de l'application d'une contrainte uniaxiale, facteur géométrique sans dimension compris entre 0 et 0,5 qui permet notamment d'obtenir la projection de cette contrainte dans le plan de glissement et dans la direction de glissement, utilisé pour déterminer les systèmes de glissements favorisés [Hirth 82, p. 288].

## **Limite d'élasticité**

Seuil de contrainte ou de déformation au-delà duquel la déformation n'est plus élastique.

## **Limite à la rupture**

Seuil de contrainte ou de déformation au-delà duquel le matériau se rompt.

### **Source de Frank-Read**

Source permettant la multiplication des dislocations à partir d'un même segment de dislocation épinglé à des défauts dans un matériau massif [Hirth 82, p. 751].

### **Transition fragile-ductile**

Transition d'un matériau d'un régime de déformation fragile (rupture...) à un régime de déformation ductile (dislocations...). Peut dépendre de la température ou des dimensions du système. À ce sujet, voir aussi la partie I.1.3.1, page 12.

### **Vecteur de Burgers**

Défaut de fermeture d'un circuit (circuit de Burgers) reliant les atomes voisins et encerclant la ligne de dislocation, déterminé dans cette thèse par l'analyse directe des structures atomiques issues des simulations [Hirth 82, p. 17].

---

## Références bibliographiques

- [Albrecht 93] M. Albrecht, H. P. Strunk, R. Hull et J. M. Bonar. *Dislocation glide in 110 planes in semiconductors with diamond or zinc-blende structure*. Applied Physics Letters, vol. 62, no. 18, pages 2206–2208, 1993. (1 citation en page 90).
- [Balamane 92] H. Balamane, T. Halicioglu et W. A. Tiller. *Comparative study of silicon empirical interatomic potentials*. Physical Review B, vol. 46, no. 4, pages 2250–2279, 1992. (3 citations, en pages 8, 9 et 40).
- [Barkema 00] G. T. Barkema et N. Mousseau. *High-quality continuous random networks*. Physical Review B, vol. 62, pages 4985–4990, 2000. (1 citation en page 7).
- [Baskes 87] M. I. Baskes. *Application of the Embedded-Atom Method to Covalent Materials : A Semiempirical Potential for Silicon*. Physical Review Letters, vol. 59, pages 2666–2669, 1987. (2 citations, en pages 35 et 117).
- [Baskes 89] M. I. Baskes, J. S. Nelson et A. F. Wright. *Semiempirical modified embedded-atom potentials for silicon and germanium*. Physical Review B, vol. 40, no. 9, pages 6085–6100, 1989. (4 citations, en pages 32, 36, 40 et 117).
- [Baskes 92] M. I. Baskes. *Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities*. Physical Review B, vol. 46, no. 5, pages 2727–2742, 1992. (7 citations, en pages 36, 40, 117 et 118).
- [Bazant 97] M. Z. Bazant, E. Kaxiras et J. F. Justo. *Environment-dependent interatomic potential for bulk silicon*. Physical Review B, vol. 56, pages 8542–8552, 1997. (1 citation en page 32).
- [Bechstedt 01] F. Bechstedt, A. A. Stekolnikov, J. Furthmüller et P. Käckell. *Origin of the Different Reconstructions of Diamond, Si, and Ge(111)*

- Surfaces*. Physical Review Letters, vol. 87, page 016103, 2001. (1 citation en page 9).
- [Bei 08a] H. Bei, R. I. Barabash, G. E. Ice, W. Liu, J. Tischler et E. P. George. *Spatially resolved strain measurements in Mo-alloy micropillars by differential aperture x-ray microscopy*. Applied Physics Letters, vol. 93, no. 7, page 071904, 2008. (1 citation en page 21).
- [Bei 08b] H. Bei, S. Shim, G. Pharr et E. George. *Effects of pre-strain on the compressive stress-strain response of Mo-alloy single-crystal micropillars*. Acta Materialia, vol. 56, no. 17, pages 4762 – 4770, 2008. (2 citations en pages 1).
- [Bernstein 06] N. Bernstein, J. L. Feldman et M. Fornari. *Structural model of amorphous silicon annealed with tight binding*. Physical Review B, vol. 74, page 205202, 2006. (1 citation en page 8).
- [Biswas 85] R. Biswas et D. R. Hamann. *Interatomic Potentials for Silicon Structural Energies*. Physical Review Letters, vol. 55, pages 2001–2004, 1985. (1 citation en page 36).
- [Bonneville 97] J. Bonneville, T. Kruml, J.-L. Martin, B. Matterstock, B. Viguier et P. Spätig. *Characteristics of plastic flow in Ni<sub>3</sub>(Al,Hf) single crystals*. Materials Science and Engineering : A, vol. 234–236, no. 0, pages 770 – 773, 1997. (1 citation en page 12).
- [Brochard 00a] S. Brochard, P. Beauchamp et J. Grilhé. *Stress concentration near a surface step and shear localization*. Physical Review B, vol. 61, no. 13, pages 8707–8713, 2000. (1 citation en page 87).
- [Brochard 00b] S. Brochard, P. Beauchamp et J. Grilhé. *Dislocation nucleation from surface steps : Atomistic simulation in aluminium*. Philosophical Magazine A : Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties, vol. 80, no. 3, pages 503–524, 2000. (1 citation en page 1).
- [Brochard 10] S. Brochard, P. Hirel, L. Pizzagalli et J. Godet. *Elastic limit for surface step dislocation nucleation in face-centered cubic metals : Temperature and step height dependence*. Acta Materialia, vol. 58, no. 12, pages 4182 – 4190, 2010. (1 citation en page 28).
- [Brochard 11] S. Brochard. *Le déclenchement de la plasticité dans les nanostructures : rôle des surfaces*. Document d’habilitation à diriger des recherches, Université de Poitiers, Poitiers, 2011. (1 citation en page 13).
- [Brommer 92] K. D. Brommer, M. Needels, B. Larson et J. D. Joannopoulos. *Ab initio theory of the Si(111)-(7×7) surface reconstruction : A challenge for massively parallel computation*. Physical Review Letters, vol. 68, pages 1355–1358, 1992. (2 citations, en pages 8 et 9).

- [Canham 90] L. T. Canham. *Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers*. Applied Physics Letters, vol. 57, no. 10, pages 1046–1048, 1990. (1 citation en page 10).
- [Carrez 09] P. Carrez, D. Ferré et P. Cordier. *Peierls–Nabarro modelling of dislocations in MgO from ambient pressure to 100 GPa*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, vol. 17, no. 3, page 035010, 2009. (2 citations, en pages 89 et 90).
- [Chadi 79] D. J. Chadi. *Atomic and Electronic Structures of Reconstructed Si(100) Surfaces*. Physical Review Letters, vol. 43, no. 1, pages 43–47, 1979. (1 citation en page 8).
- [Chan 08] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins et Y. Cui. *High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires*. Nature Nanotechnology, vol. 3, no. 1, pages 31–35, 2008. (1 citation en page 2).
- [Chelikowsky 74] J. R. Chelikowsky et M. L. Cohen. *Electronic structure of silicon*. Physical Review B, vol. 10, pages 5095–5107, 1974. (2 citations, en pages 9 et 10).
- [Chisholm 12] C. Chisholm, H. Bei, M. Lowry, J. Oh, S. S. Asif, O. Warren, Z. Shan, E. George et A. Minor. *Dislocation starvation and exhaustion hardening in Mo alloy nanofibers*. Acta Materialia, vol. 60, no. 5, pages 2258 – 2264, 2012. (1 citation en page 1).
- [Cleri 10] F. Cleri, T. Ishida, D. Collard et H. Fujita. *Atomistic simulation of plasticity in silicon nanowires*. Applied Physics Letters, vol. 97, no. 15, page 153106, 2010. (2 citations, en pages 26 et 32).
- [Csányi 04] G. Csányi, T. Albaret, M. C. Payne et A. De Vita. “*Learn on the Fly*” : A Hybrid Classical and Quantum-Mechanical Molecular Dynamics Simulation. Physical Review Letters, vol. 93, page 175503, 2004. (1 citation en page 116).
- [Cui 01] Y. Cui, L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, J. Wang et C. M. Lieber. *Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires*. Applied Physics Letters, vol. 78, no. 15, pages 2214–2216, 2001. (5 citations, en pages 17, 18, 19, 20 et 104).
- [Cui 03] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W. U. Wang et C. M. Lieber. *High Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors*. Nano Letters, vol. 3, pages 149 – 152, 2003. (1 citation en page 2).
- [Demkowicz 05] M. J. Demkowicz et A. S. Argon. *Liquidlike atomic environments act as plasticity carriers in amorphous silicon*. Physical Review B, vol. 72, page 245205, 2005. (2 citations, en pages 32 et 96).

- [Dong 08] Y. Dong, G. Yu, M. C. McAlpine, W. Lu et C. M. Lieber. *Si/a-Si Core/Shell Nanowires as Nonvolatile Crossbar Switches*. Nano Letters, vol. 8, no. 2, pages 386–391, 2008. (1 citation en page 104).
- [Fortner 89] J. Fortner et J. S. Lannin. *Radial distribution functions of amorphous silicon*. Physical Review B, vol. 39, pages 5527–5530, 1989. (1 citation en page 7).
- [Fusco 10] C. Fusco, T. Albaret et A. Tanguy. *Role of local order in the small-scale plasticity of model amorphous materials*. Physical Review E, vol. 82, page 066116, 2010. (5 citations, en pages 8, 32, 35 et 96).
- [Godet 03] J. Godet, L. Pizzagalli, S. Brochard et P. Beauchamp. *Comparison between classical potentials and ab initio methods for silicon under large shear*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 15, no. 41, page 6943, 2003. (3 citations, en pages 32 et 68).
- [Godet 04a] J. Godet, L. Pizzagalli, S. Brochard et P. Beauchamp. *Computer study of microtwins forming from surface steps of silicon*. Computational Materials Science, vol. 30, no. 1-2, pages 16 – 20, 2004. Selected papers of the Twelfth International Workshop on Computational Materials Science (CMS2002). (1 citation en page 60).
- [Godet 04b] J. Godet, L. Pizzagalli, S. Brochard et P. Beauchamp. *Theoretical study of dislocation nucleation from simple surface defects in semiconductors*. Physical Review B, vol. 70, no. 5, page 054109, 2004. (6 citations, en pages 32, 70, 71, 81, 82 et 102).
- [Godet 04c] J. Godet. *Étude par simulations et calcul atomistiques, de la formation de dislocations aux défauts de surface dans un cristal de silicium soumis à des contraintes*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2004. (3 citations, en pages 28, 40 et 89).
- [Godet 06] J. Godet, S. Brochard, L. Pizzagalli, P. Beauchamp et J. M. Soler. *Dislocation formation from a surface step in semiconductors : An ab initio study*. Physical Review B, vol. 73, no. 9, page 092105, 2006. (8 citations, en pages 1, 39, 59, 68, 71, 81, 102 et 111).
- [Godet 09a] J. Godet, P. Hirel, S. Brochard et L. Pizzagalli. *Dislocation nucleation from surface step in silicon : The glide set versus the shuffle set*. Physica Status Solidi (a) – Applications and Materials Science, vol. 206, pages 1885 – 1891, 2009. (4 citations, en pages 13, 28, 68 et 74).
- [Godet 09b] J. Godet, P. Hirel, S. Brochard et L. Pizzagalli. *Evidence of two plastic regimes controlled by dislocation nucleation in silicon nanostructures*. Journal of Applied Physics, vol. 105, no. 2, page 026104, 2009. (7 citations, en pages 1, 14, 68, 72, 73 et 74).

- [Godet 11] J. Godet, J. Guénoilé, S. Brochard et L. Pizzagalli. *Mechanical properties of nanowires investigated by simulations*. In O. Thomas, A. Ponchet et S. Forest, éditeurs, *Mechanics of nano-objects*, pages 119–139. Presses des Mines, 2011. (1 citation en page 24).
- [Goldthorpe 09] I. A. Goldthorpe, A. F. Marshall et P. C. McIntyre. *Inhibiting Strain-Induced Surface Roughening : Dislocation-Free Ge/Si and Ge/SiGe Core-Shell Nanowires*. *Nano Letters*, vol. 9, no. 11, pages 3715–3719, 2009. (1 citation en page 2).
- [Greer 06] J. R. Greer et W. D. Nix. *Nanoscale gold pillars strengthened through dislocation starvation*. *Physical Review B*, vol. 73, page 245410, 2006. (2 citations, en pages 1 et 16).
- [Guénoilé 10] J. Guénoilé, J. Godet et L. Pizzagalli. *Determination of activation parameters for the core transformation of the screw dislocation in silicon*. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 18, no. 6, page 065001, 2010. (2 citations, en pages 14 et 15).
- [Guénoilé 11] J. Guénoilé, J. Godet et S. Brochard. *Investigation of plasticity in silicon nanowires by molecular dynamics simulations*. *Key Engineering Materials*, vol. 465, pages 89 – 92, 2011. (1 citation en page 57).
- [Han 07] X. D. Han, K. Zheng, Y. F. Zhang, X. N. Zhang, Z. Zhang et Z. L. Wang. *Low-Temperature In Situ Large-Strain Plasticity of Silicon Nanowires*. *Advanced Materials*, vol. 19, no. 16, pages 2112–2118, 2007. (7 citations, en pages 1, 17, 20, 26, 27, 29 et 75).
- [Haneman 87] D. Haneman. *Surfaces of silicon*. *Reports on Progress in Physics*, vol. 50, no. 8, page 1045, 1987. (1 citation en page 9).
- [Hazif 72] R. L. Hazif et J. Poirier. *Evidence of extensive glide on 110 planes in single crystals of aluminium*. *Scripta Metallurgica*, vol. 6, no. 5, pages 367 – 370, 1972. (1 citation en page 90).
- [Hirel 07] P. Hirel, S. Brochard, L. Pizzagalli et P. Beauchamp. *Effects of temperature and surface step on the incipient plasticity in strained aluminium studied by atomistic simulations*. *Scripta Materialia*, vol. 57, no. 12, pages 1141 – 1144, 2007. (1 citation en page 71).
- [Hirel 08] P. Hirel, J. Godet, S. Brochard, L. Pizzagalli et P. Beauchamp. *Determination of activation parameters for dislocation formation from a surface in fcc metals by atomistic simulations*. *Physical Review B*, vol. 78, page 064109, 2008. (1 citation en page 84).
- [Hirsch 91] P. B. Hirsch et S. G. Roberts. *The brittle-ductile transition in silicon*. *Philosophical Magazine A : Physics of Condensed Matter*,

- Structure, Defects and Mechanical Properties, vol. 64, no. 1, pages 55–80, 1991. (1 citation en page 13).
- [Hirth 82] J. P. Hirth et J. Lothe. *Theory of dislocations* (second edition). Krieger Publishing, 1982. (9 citations, en pages 11, 13, 14, 28, 49, 125 et 126).
- [Hoffmann 06] S. Hoffmann, I. Utke, B. Moser, J. Michler, S. H. Christiansen, V. Schmidt, S. Senz, P. Werner, U. Gösele et C. Ballif. *Measurement of the Bending Strength of Vapor-Liquid-Solid Grown Silicon Nanowires*. *Nano Letters*, vol. 6, pages 622 – 625, 2006. (6 citations, en pages 1, 21, 24, 26, 27 et 75).
- [Hohenberg 64] P. Hohenberg et W. Kohn. *Inhomogeneous Electron Gas*. *Physical Review*, vol. 136, pages B864–B871, 1964. (1 citation en page 37).
- [Holmes 00] J. D. Holmes, K. P. Johnston, R. C. Doty et B. A. Korgel. *Control of Thickness and Orientation of Solution-Grown Silicon Nanowires*. *Science*, vol. 287, no. 5457, pages 1471–1473, 2000. (2 citations, en pages 17 et 18).
- [Holt 07] D. B. Holt et B. G. Yacobi. *Extended defects in semiconductors*. Cambridge : Cambridge University Press, 2007. (1 citation en page 2).
- [Hoover 85] W. G. Hoover. *Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions*. *Physical Review A*, vol. 31, no. 3, page 1695, 1985. (3 citations, en pages 45 et 46).
- [Hosemann 62] R. Hosemann et S. N. Bagchi. *Direct analysis of diffraction by matter*. North-Holland, 1962. (1 citation en page 7).
- [Ikeda 99] H. Ikeda, Y. Qi, T. Çagin, K. Samwer, W. L. Johnson et W. A. Goddard. *Strain Rate Induced Amorphization in Metallic Nanowires*. *Physical Review Letters*, vol. 82, pages 2900–2903, 1999. (1 citation en page 74).
- [Izumi 08] S. Izumi et S. Yip. *Dislocation nucleation from a sharp corner in silicon*. *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 3, page 033513, 2008. (4 citations, en pages 1, 81, 84 et 111).
- [Jaccodine 63] R. J. Jaccodine. *Surface Energy of Germanium and Silicon*. *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 110, no. 6, pages 524–527, 1963. (1 citation en page 40).
- [Jacobsen 06] R. S. Jacobsen, K. N. Andersen, P. I. Borel, J. Fage-Pedersen, L. H. Frandsen, O. Hansen, M. Kristensen, A. V. Lavrinenko, G. Moulin, H. Ou, C. Peucheret, B. Zsigri et A. Bjarklev. *Strained silicon as a new electro-optic material*. *Nature*, vol. 441, no. 7090, pages 199–202, 2006. (1 citation en page 16).

- [Jing 09a] Y. Jing, Q. Meng et W. Zhao. *Molecular dynamics simulations of the tensile and melting behaviours of silicon nanowires*. Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures, vol. 41, pages 685–689, 2009. (4 citations, en pages 22, 25 et 39).
- [Jing 09b] Y. Jing, Q. Meng et Y. Gao. *Molecular dynamics simulation on the buckling behavior of silicon nanowires under uniaxial compression*. Computational Materials Science, vol. 45, no. 2, pages 321 – 326, 2009. (5 citations, en pages 22, 25 et 26).
- [Jing 10] Y. Jing et Q. Meng. *Molecular dynamics simulations of the mechanical properties of crystalline/amorphous silicon core/shell nanowires*. Physica B : Condensed Matter, vol. 405, no. 10, pages 2413 – 2417, 2010. (2 citations, en pages 22 et 102).
- [Jones 89] R. O. Jones et O. Gunnarsson. *The density functional formalism, its applications and prospects*. Reviews of Modern Physics, vol. 61, pages 689–746, 1989. (1 citation en page 37).
- [Justo 07] J. F. Justo, R. D. Menezes et L. V. C. Assali. *Stability and plasticity of silicon nanowires : The role of wire perimeter*. Physical Review B, vol. 75, page 045303, 2007. (4 citations, en pages 19, 22, 47 et 56).
- [Kang 07] K. Kang et W. Cai. *Brittle and ductile fracture of semiconductor nanowires - molecular dynamics simulations*. Philosophical Magazine, vol. 87, pages 2169–2189, 2007. (3 citations, en pages 22, 27 et 40).
- [Kang 10] K. Kang et W. Cai. *Size and temperature effects on the fracture mechanisms of silicon nanowires : Molecular dynamics simulations*. International Journal of Plasticity, vol. 26, no. 9, pages 1387 – 1401, 2010. Special Issue In Honor of David L. McDowell. (11 citations, en pages 22, 24, 27, 29, 32, 59, 65 et 69).
- [Kaufmann 11] D. Kaufmann, R. Mönig, C. Volkert et O. Kraft. *Size dependent mechanical behaviour of tantalum*. International Journal of Plasticity, vol. 27, no. 3, pages 470 – 478, 2011. (2 citations, en pages 16 et 20).
- [Kelzenberg 08] M. D. Kelzenberg, D. B. Turner-Evans, B. M. Kayes, M. A. Filler, M. C. Putnam, N. S. Lewis et H. A. Atwater. *Photovoltaic Measurements in Single-Nanowire Silicon Solar Cells*. Nano Letters, vol. 8, no. 2, pages 710–714, 2008. (1 citation en page 2).
- [Kiener 06] D. Kiener, C. Motz, T. Schoeberl, M. Jenko et G. Dehm. *Determination of mechanical properties of copper at the micron scale*. Advanced Engineering Materials, vol. 8, no. 11, pages 1119–1125, 2006. (1 citation en page 1).

- [Kiener 08] D. Kiener, W. Grosinger, G. Dehm et R. Pippan. *A further step towards an understanding of size-dependent crystal plasticity : In situ tension experiments of miniaturized single-crystal copper samples*. Acta Materialia, vol. 56, no. 3, pages 580 – 592, 2008. (4 citations, en pages 1, 16 et 17).
- [Kiener 09] D. Kiener, C. Motz et G. Dehm. *Micro-compression testing : A critical discussion of experimental constraints*. Materials Science and Engineering : A, vol. 505, no. 1–2, pages 79 – 87, 2009. (1 citation en page 17).
- [Kiener 11] D. Kiener et A. M. Minor. *Source Truncation and Exhaustion : Insights from Quantitative in situ TEM Tensile Testing*. Nano Letters, vol. 11, no. 9, pages 3816–3820, 2011. (4 citations, en pages 1, 16, 17 et 18).
- [Kizuka 05] T. Kizuka, Y. Takatani, K. Asaka et R. Yoshizaki. *Measurements of the atomistic mechanics of single crystalline silicon wires of nanometer width*. Physical Review B, vol. 72, no. 3, page 035333, 2005. (8 citations, en pages 1, 20, 23, 24, 25 et 75).
- [Kocks 03] U. Kocks et H. Mecking. *Physics and phenomenology of strain hardening : the FCC case*. Progress in Materials Science, vol. 48, no. 3, pages 171 – 273, 2003. (1 citation en page 12).
- [Kohn 65] W. Kohn et L. J. Sham. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, vol. 140, pages A1133–A1138, 1965. (3 citations, en pages 37 et 38).
- [Koning 98] M. de Koning, A. Antonelli, M. Z. Bazant, E. Kaxiras et J. F. Justo. *Finite-temperature molecular-dynamics study of unstable stacking fault free energies in silicon*. Physical Review B, vol. 58, pages 12555–12558, 1998. (1 citation en page 13).
- [Laaziri 99] K. Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang et S. C. Moss. *High Resolution Radial Distribution Function of Pure Amorphous Silicon*. Physical Review Letters, vol. 82, pages 3460–3463, 1999. (5 citations, en pages 7, 8, 96 et 97).
- [Lahmani 04] M. Lahmani, C. Dupas et P. Houdy, éditeurs. Les nanosciences : nanotechnologies et nanophysique. Belin, 2004. (2 citations, en pages 16 et 17).
- [Lauhon 02] L. J. Lauhon, M. S. Gudixsen, D. Wang et C. M. Lieber. *Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures*. Nature, vol. 420, pages 57–61, 2002. (5 citations, en pages 2, 17, 18, 19 et 104).

- [Ledoux 99] G. Ledoux. *Étude de la photoluminescence du silicium nanocristallin : Application astrophysique à l'Emission Rouge Étendue*. Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon, 1999. (1 citation en page 10).
- [Lee 07] B. Lee et R. E. Rudd. *First-principles study of the Young's modulus of Si [001] nanowires*. Physical Review B, vol. 75, page 041305, 2007. (1 citation en page 24).
- [Lee 09] S.-W. Lee, S. M. Han et W. D. Nix. *Uniaxial compression of fcc Au nanopillars on an MgO substrate : The effects of prestraining and annealing*. Acta Materialia, vol. 57, no. 15, pages 4404 – 4415, 2009. (1 citation en page 1).
- [Leu 08] P. W. Leu, A. Svizhenko et K. Cho. *Ab initio calculations of the mechanical and electronic properties of strained Si nanowires*. Physical Review B, vol. 77, no. 23, page 235305, 2008. (2 citations en pages 24).
- [Li 00] J. Li. *Modeling Microstructural Effects on Deformation Resistance and Thermal Conductivity*. Thèse de doctorat, Massachusetts Institute of Technology, 2000. (2 citations, en pages 119 et 120).
- [Li 03a] C.-P. Li, C.-S. Lee, X.-L. Ma, N. Wang, R.-Q. Zhang et S.-T. Lee. *Growth Direction and Cross-Sectional Study of Silicon Nanowires*. Advanced Materials, vol. 15, no. 7-8, pages 607–609, 2003. (2 citations, en pages 17 et 18).
- [Li 03b] J. Li. *AtomEye : an efficient atomistic configuration viewer*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, vol. 11, pages 173 – 177, 2003. (1 citation en page 52).
- [Li 07] J. Li. *The Mechanics and Physics of Defect Nucleation*. MRS Bulletin, vol. 32, no. 02, pages 151–159, 2007. (1 citation en page 74).
- [Li 08] H. Li, H. Choo, Y. Ren, T. A. Saleh, U. Lienert, P. K. Liaw et F. Ebrahimi. *Strain-Dependent Deformation Behavior in Nanocrystalline Metals*. Physical Review Letters, vol. 101, page 015502, 2008. (1 citation en page 12).
- [Lide 95] D. R. Lide. *Crc handbook of chemistry and physics*. CRC Press, 76e édition, 1995. (4 citations, en pages 6, 7 et 39).
- [Ma 03] D. D. D. Ma, C. S. Lee, F. C. K. Au, S. Y. Tong et S. T. Lee. *Small-Diameter Silicon Nanowire Surfaces*. Science, vol. 299, no. 5614, pages 1874–1877, 2003. (4 citations, en pages 17, 18 et 20).
- [Maaß 09] R. Maaß, S. V. Petegem, D. Ma, J. Zimmermann, D. Grolimund, F. Roters, H. V. Swygenhoven et D. Raabe. *Smaller is stronger : The effect of strain hardening*. Acta Materialia, vol. 57, no. 20, pages 5996 – 6005, 2009. (2 citations, en pages 17 et 21).

- [Marsen 99] B. Marsen et K. Sattler. *Fullerene-structured nanowires of silicon*. Physical Review B, vol. 60, no. 16, pages 11593–11600, 1999. (1 citation en page 18).
- [Menon 99] M. Menon et E. Richter. *Are Quasi-One Dimensional Structures of Si Stable ?* Physical Review Letters, vol. 83, no. 4, pages 792–795, 1999. (1 citation en page 18).
- [Menon 04] M. Menon, D. Srivastava, I. Ponomareva et L. A. Chernozatonskii. *Nanomechanics of silicon nanowires*. Physical Review B, vol. 70, no. 12, page 125313, 2004. (1 citation en page 22).
- [Michler 07] J. Michler, K. Wasmer, S. Meier, F. Östlund et K. Leifer. *Plastic deformation of gallium arsenide micropillars under uniaxial compression at room temperature*. Applied Physics Letters, vol. 90, no. 4, page 043123, 2007. (6 citations, en pages 16, 17, 21, 27 et 28).
- [Moser 07] B. Moser, K. Wasmer, L. Barbieri et J. Michler. *Strength and fracture of Si micropillars : A new scanning electron microscopy-based micro-compression test*. Journal of Materials Research, vol. 22, no. 4, pages 1004–1011, 2007. (1 citation en page 48).
- [Nowak 10] J. Nowak, A. Beaber, O. Ugurlu, S. Girshick et W. Gerberich. *Small size strength dependence on dislocation nucleation*. Scripta Materialia, vol. 62, no. 11, pages 819 – 822, 2010. (2 citations en pages 1).
- [Oh 07] S. Oh, M. Legros, D. Kiener, P. Gruber et G. Dehm. *In situ TEM straining of single crystal Au films on polyimide : Change of deformation mechanisms at the nanoscale*. Acta Materialia, vol. 55, no. 16, pages 5558 – 5571, 2007. (2 citations, en pages 1 et 3).
- [Oh 09] S. H. Oh, M. Legros, D. Kiener et G. Dehm. *In situ observation of dislocation nucleation and escape in a submicrometre aluminium single crystal*. Nature Materials, vol. 8, no. 2, pages 95–100, 2009. (2 citations, en pages 1 et 16).
- [Ordejón 96] P. Ordejón, E. Artacho et J. M. Soler. *Self-consistent order- $N$  density-functional calculations for very large systems*. Physical Review B, vol. 53, pages R10441–R10444, 1996. (1 citation en page 38).
- [Pandey 81] K. C. Pandey. *New  $\pi$ -Bonded Chain Model for Si(111)-(2 $\times$ 1) Surface*. Physical Review Letters, vol. 47, pages 1913–1917, 1981. (1 citation en page 9).

- [Park 09] H. S. Park, W. Cai, H. D. Espinosa et H. Huang. *Mechanics of Crystalline Nanowires*. MRS Bulletin, vol. 34, no. 03, pages 178–183, 2009. (1 citation en page 24).
- [Paulo 05] A. S. Paulo, J. Bokor, R. T. Howe, R. He, P. Yang, D. Gao, C. Carraro et R. Maboudian. *Mechanical elasticity of single and double clamped silicon nanobeams fabricated by the vapor-liquid-solid method*. Applied Physics Letters, vol. 87, no. 5, page 053111, 2005. (1 citation en page 23).
- [Pedersen 13] A. Pedersen, L. Pizzagalli et H. Jónsson. *Simulated amorphous silicon consistent with experimental measurements*. en préparation, 2013. (3 citations, en pages 7, 94 et 97).
- [Perdew 81] J. P. Perdew et A. Zunger. *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Physical Review B, vol. 23, pages 5048–5079, 1981. (1 citation en page 37).
- [Perdew 96] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters, vol. 77, pages 3865–3868, 1996. (1 citation en page 37).
- [Pizzagalli 09] L. Pizzagalli, J. Godet et S. Brochard. *Glissile Dislocations with Transient Cores in Silicon*. Physical Review Letters, vol. 103, no. 6, page 065505, 2009. (1 citation en page 14).
- [Pizzagalli 11] L. Pizzagalli, J. Godet, J. Guénolé et S. Brochard. *Dislocation cores in silicon : new aspects from numerical simulations*. Journal of Physics : Conference Series, vol. 281, no. 1, page 012002, 2011. (5 citations, en pages 13, 14 et 15).
- [Pizzagalli 12a] L. Pizzagalli. Communication privée, Institut Pprime, 2012. (1 citation en page 40).
- [Pizzagalli 12b] L. Pizzagalli. *Est-il possible de réaliser un modèle de silicium amorphe réaliste ?* Séminaire interne, Institut Pprime, 2012. (1 citation en page 95).
- [Pizzagalli 13] L. Pizzagalli, J. Godet, J. Guénolé, S. Brochard, E. Holmstrom, K. Nordlund et T. Albaret. *A new parametrization of the Stillinger-Weber potential for an improved description of defects and plasticity of silicon*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 25, no. 5, page 055801, 2013. (2 citations, en pages 35 et 69).
- [Plimpton 95] S. Plimpton. *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics*. Journal of Computational Physics, vol. 117, pages 1 – 19, 1995. (4 citations, en pages 41, 43, 44 et 95).

- [Polak 69] E. Polak et G. Ribière. *Note sur la convergence de méthodes de directions conjuguées*. Revue française d'informatique et de recherche opérationnelle, vol. 3, pages 35–43, 1969. (1 citation en page 43).
- [Qian 05] F. Qian, S. Gradecak, Y. Li, C.-Y. Wen et C. M. Lieber. *Core/Multishell Nanowire Heterostructures as Multicolor, High-Efficiency Light-Emitting Diodes*. Nano Letters, vol. 5, no. 11, pages 2287–2291, 2005. (1 citation en page 2).
- [Rabier 01] J. Rabier, P. Cordier, J. L. Demenet et H. Garem. *Plastic deformation of Si at low temperature under high confining pressure*. Materials Science and Engineering : A, vol. 309 - 310, pages 74 – 77, 2001. (2 citations en pages 13).
- [Rabier 12a] J. Rabier. *On the core structure of dislocations and the mechanical properties of silicon*. Philosophical Magazine, pages 1–12, 2012. (1 citation en page 15).
- [Rabier 12b] J. Rabier. *Plasticité dans les micro-piliers de silicium : étude en température*. Séminaire interne, Institut Pprime, 2012. (2 citations, en pages 76 et 90).
- [Ramstad 95] A. Ramstad, G. Brocks et P. J. Kelly. *Theoretical study of the Si(100) surface reconstruction*. Physical Review B, vol. 51, pages 14504–14523, 1995. (2 citations, en pages 8 et 41).
- [Ray 70] I. L. F. Ray et D. J. H. Cockayne. *The observation of dissociated dislocations in silicon*. Philosophical Magazine, vol. 22, no. 178, pages 853–856, 1970. (1 citation en page 13).
- [Rice 94] J. R. Rice et G. E. Beltz. *The activation energy for dislocation nucleation at a crack*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 42, no. 2, pages 333 – 360, 1994. (1 citation en page 84).
- [Roberts 94] S. Roberts, A. Booth et P. Hirsch. *Dislocation activity and brittle-ductile transitions in single crystals*. Materials Science and Engineering : A, vol. 176, no. 1–2, pages 91 – 98, 1994. (1 citation en page 13).
- [Rocquefelte 01] X. Rocquefelte. *Modélisation du comportement électrochimique de matériaux pour batteries au lithium à partir de calculs de premiers principes*. Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2001. (1 citation en page 38).
- [Roorda 89] S. Roorda, S. Doorn, W. C. Sinke, P. M. L. O. Scholte et E. van Loenen. *Calorimetric evidence for structural relaxation in amorphous silicon*. Physical Review Letters, vol. 62, pages 1880–1883, 1989. (1 citation en page 97).

- [Roorda 91] S. Roorda, W. C. Sinke, J. M. Poate, D. C. Jacobson, S. Dierker, B. S. Dennis, D. J. Eaglesham, F. Spaepen et P. Fuoss. *Structural relaxation and defect annihilation in pure amorphous silicon*. Physical Review B, vol. 44, pages 3702–3725, 1991. (2 citations, en pages 7 et 8).
- [Rubanov 04] S. Rubanov et P. R. Munroe. *FIB-induced damage in silicon*. Journal of Microscopy, vol. 214, no. 3, pages 213–221, 2004. (1 citation en page 20).
- [Ryu 08] S. Ryu et W. Cai. *Comparison of thermal properties predicted by interatomic potential models*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, vol. 16, no. 8, page 085005, 2008. (1 citation en page 39).
- [Saada 07] G. Saada, M. Verdier et G. F. Dirras. *Elasto-plastic behaviour of thin metal films*. Philosophical Magazine, vol. 87, no. 31, pages 4875–4892, 2007. (1 citation en page 12).
- [Schlier 59] R. E. Schlier et H. E. Farnsworth. *Structure and Adsorption Characteristics of Clean Surfaces of Germanium and Silicon*. Journal of Chemical Physics, vol. 30, no. 4, pages 917–926, 1959. (1 citation en page 9).
- [Shan 08] Z. W. Shan, R. K. Mishra, S. A. S. Asif, O. L. Warren et A. M. Minor. *Mechanical annealing and source-limited deformation in submicrometre-diameter Ni crystals*. Nature Materials, vol. 7, no. 2, pages 115–119, 2008. (1 citation en page 1).
- [Shima 10] K. Shima, S. Izumi et S. Sakai. *Reaction pathway analysis for dislocation nucleation from a sharp corner in silicon : Glide set versus shuffle set*. Journal of Applied Physics, vol. 108, no. 6, page 063504, 2010. (3 citations, en pages 84 et 89).
- [Soler 02] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón et D. Sánchez-Portal. *The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 14, no. 11, page 2745, 2002. (1 citation en page 38).
- [Spätig 93] P. Spätig, J. Bonneville et J.-L. Martin. *A new method for activation volume measurements : application to Ni<sub>3</sub>(Al,Hf)*. Materials Science and Engineering : A, vol. 167, no. 1–2, pages 73 – 79, 1993. (1 citation en page 12).
- [Stekolnikov 02] A. A. Stekolnikov, J. Furthmüller et F. Bechstedt. *Absolute surface energies of group-IV semiconductors : Dependence on orientation and reconstruction*. Physical Review B, vol. 65, page 115318, 2002. (1 citation en page 40).

- [Stillinger 85] F. H. Stillinger et T. A. Weber. *Computer simulation of local order in condensed phases of silicon*. Physical Review B, vol. 31, no. 8, pages 5262–5271, 1985. (5 citations, en pages 32, 34, 39 et 117).
- [Sun 93] Y. Sun, G. E. Beltz et J. R. Rice. *Estimates from atomic models of tension-shear coupling in dislocation nucleation from a crack tip*. Materials Science and Engineering : A, vol. 170, no. 1-2, pages 67–85, 1993. (1 citation en page 87).
- [Tabib-Azar 05] M. Tabib-Azar, M. Nassirou, R. Wang, S. Sharma, T. I. Kamins, M. S. Islam et R. S. Williams. *Mechanical properties of self-welded silicon nanobridges*. Applied Physics Letters, vol. 87, no. 11, page 113102, 2005. (1 citation en page 23).
- [Takayanagi 85] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi et M. Takahashi. *Structure analysis of Si(111)-7 × 7 reconstructed surface by transmission electron diffraction*. Surface Science, vol. 164, no. 2–3, pages 367 – 392, 1985. (1 citation en page 9).
- [Talati 09] M. Talati, T. Albaret et A. Tanguy. *Atomistic simulations of elastic and plastic properties in amorphous silicon*. Europhysics Letters, vol. 86, no. 6, page 66005, 2009. (1 citation en page 8).
- [Tang 12] C. Y. Tang, L. Zhang et K. Mylvaganam. *Rate dependent deformation of a silicon nanowire under uniaxial compression : Yielding, buckling and constitutive description*. Computational Materials Science, vol. 51, no. 1, pages 117 – 121, 2012. (4 citations, en pages 22, 25 et 74).
- [Tersoff 88] J. Tersoff. *New empirical approach for the structure and energy of covalent systems*. Physical Review B, vol. 37, no. 12, pages 6991–7000, 1988. (1 citation en page 32).
- [Thilly 09] L. Thilly. *Plasticité des matériaux : du monocristal au nanocristal - Une étude de transitions mécaniques*. Document d’habilitation à diriger des recherches, Université de Poitiers, Poitiers, 2009. (1 citation en page 12).
- [Thilly 12] L. Thilly, R. Ghisleni, C. Swistak et J. Michler. *In situ deformation of micro-objects as a tool to uncover the micro-mechanisms of the brittle-to-ductile transition in semiconductors : the case of indium antimonide*. Philosophical Magazine, vol. 92, no. 25-27, pages 3315–3325, 2012. (3 citations, en pages 2, 27 et 28).
- [Treacy 12] M. M. J. Treacy et K. B. Borisenko. *The Local Structure of Amorphous Silicon*. Science, vol. 335, no. 6071, pages 950–953, 2012. (2 citations, en pages 7 et 94).

- [Tsakalakos 07] L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser, B. A. Korevaar, O. Sulima et J. Rand. *Silicon nanowire solar cells*. Applied Physics Letters, vol. 91, no. 23, page 233117, 2007. (2 citations, en pages 2 et 17).
- [Tschopp 08] M. Tschopp et D. McDowell. *Influence of single crystal orientation on homogeneous dislocation nucleation under uniaxial loading*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 56, no. 5, pages 1806 – 1830, 2008. (1 citation en page 87).
- [Tsuzuki 11] H. Tsuzuki, J. P. Rino et P. S. Branicio. *Dynamic behaviour of silicon carbide nanowires under high and extreme strain rates : a molecular dynamics study*. Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 44, no. 5, page 055405, 2011. (1 citation en page 74).
- [Turner 58] D. R. Turner. *Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 105, no. 7, pages 402–408, 1958. (1 citation en page 10).
- [Uchic 04] M. D. Uchic, D. M. Dimiduk, J. N. Florando et W. D. Nix. *Sample Dimensions Influence Strength and Crystal Plasticity*. Science, vol. 306, page 1134, 2004. (2 citations en pages 1).
- [Uhlir 56] J. Uhlir A. *Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon*. Bell System Technical Journal, vol. 35, page 333, 1956. (1 citation en page 10).
- [Umeno 02] Y. Umeno et T. Kitamura. *Ab initio simulation on ideal shear strength of silicon*. Materials Science and Engineering : B, vol. 88, no. 1, pages 79 – 84, 2002. (1 citation en page 89).
- [Umeno 08] Y. Umeno et M. Černý. *Effect of normal stress on the ideal shear strength in covalent crystals*. Physical Review B, vol. 77, no. 10, page 100101, 2008. (1 citation en page 89).
- [Verlet 67] L. Verlet. *Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*. Physical Review, vol. 159, no. 1, page 98, 1967. (1 citation en page 44).
- [Vink 01] R. Vink, G. Barkema, W. van der Weg et N. Mousseau. *Fitting the Stillinger–Weber potential to amorphous silicon*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 282, no. 2–3, pages 248 – 255, 2001. (4 citations, en pages 35, 41 et 96).
- [Vitek 75] V. Vitek. *Stacking faults on 111 and 110 planes in aluminium*. Scripta Metallurgica, vol. 9, no. 6, pages 611 – 615, 1975. (2 citations, en pages 87 et 90).
- [Wang 06a] J. Wang et H. Huang. *Novel deformation mechanism of twinned nanowires*. Applied Physics Letters, vol. 88, no. 20, page 203112, 2006. (1 citation en page 90).

- [Wang 06b] Z. L. Wang et J. Song. *Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays*. Science, vol. 312, no. 5771, pages 242–246, 2006. (1 citation en page 22).
- [Wang 11] C. Wang, Z. Wang et Q. Meng. *Comparative study of the empirical interatomic potentials and density-functional simulations of divacancy and hexavacancy in silicon*. Physica B : Condensed Matter, vol. 406, no. 3, pages 467 – 470, 2011. (1 citation en page 32).
- [Weinberger 12] C. R. Weinberger, A. T. Jennings, K. Kang et J. R. Greer. *Atomistic simulations and continuum modeling of dislocation nucleation and strength in gold nanowires*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 60, no. 1, pages 84 – 103, 2012. (2 citations, en pages 47 et 105).
- [Wortman 65] J. J. Wortman et R. A. Evans. *Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio in Silicon and Germanium*. Journal of Applied Physics, vol. 36, no. 1, pages 153–156, 1965. (1 citation en page 11).
- [Wu 08] X. Wu, J. S. Kulkarni, G. Collins, N. Petkov, D. Almcija, J. J. Boland, D. Erts et J. D. Holmes. *Synthesis and Electrical and Mechanical Properties of Silicon and Germanium Nanowires*. Chemistry of Materials, vol. 20, pages 5954 – 5967, 2008. (1 citation en page 11).
- [Xu 97] G. Xu, A. S. Argon et M. Ortiz. *Critical configurations for dislocation nucleation from crack tips*. Philosophical Magazine A, vol. 75, no. 2, pages 341–367, 1997. (1 citation en page 84).
- [Xu 03] G. Xu et C. Zhang. *Analysis of dislocation nucleation from a crystal surface based on the Peierls–Nabarro dislocation model*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 51, no. 8, pages 1371 – 1394, 2003. (1 citation en page 84).
- [Yang 09] Z. Yang, Z. Lu et Y.-P. Zhao. *Shape effects on the yield stress and deformation of silicon nanowires : A molecular dynamics simulation*. Journal of Applied Physics, vol. 106, no. 2, page 023537, 2009. (6 citations, en pages 22, 26, 60, 63, 77 et 78).
- [Zachariasen 32] W. H. Zachariasen. *The atomic arrangement in glass*. Journal of the American Chemical Society, vol. 54, no. 10, pages 3841–3851, 1932. (1 citation en page 7).
- [Zhao 03] Y. Zhao et B. I. Yakobson. *What is the Ground-State Structure of the Thinnest Si Nanowires ?* Physical Review Letters, vol. 91, no. 3, page 035501, 2003. (1 citation en page 19).

- [Zheng 05] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. U. Wang et C. M. Lieber. *Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays*. *Nature Biotechnology*, vol. 23, no. 10, pages 1294–1301, 2005. (1 citation en page 17).
- [Zheng 09] K. Zheng, X. Han, L. Wang, Y. Zhang, Y. Yue, Y. Qin, X. Zhang et Z. Zhang. *Atomic Mechanisms Governing the Elastic Limit and the Incipient Plasticity of Bending Si Nanowires*. *Nano Letters*, vol. 9, no. 6, pages 2471–2476, 2009. (8 citations, en pages 17, 21, 22, 27, 29, 75 et 76).
- [Zhu 08] T. Zhu, J. Li, A. Samanta, A. Leach et K. Gall. *Temperature and Strain-Rate Dependence of Surface Dislocation Nucleation*. *Physical Review Letters*, vol. 100, no. 2, page 025502, 2008. (6 citations, en pages 59, 69, 73, 84, 89 et 105).
- [Zhu 09] Y. Zhu, F. Xu, Q. Qin, W. Y. Fung et W. Lu. *Mechanical Properties of Vapor-Liquid-Solid Synthesized Silicon Nanowires*. *Nano Letters*, vol. 9, no. 11, pages 3934–3939, 2009. PMID : 19691288. (10 citations, en pages 2, 17, 20, 21, 22, 23, 24, 25 et 75).
- [Zhu 10] T. Zhu et J. Li. *Ultra-strength materials*. *Progress in Materials Science*, vol. 55, no. 7, pages 710 – 757, 2010. (1 citation en page 2).
- [Östlund 09] F. Östlund, K. Rzepiejewska-Malyska, K. Leifer, L. M. Hale, Y. Tang, R. Ballarini, W. W. Gerberich et J. Michler. *Brittle-to-Ductile Transition in Uniaxial Compression of Silicon Pillars at Room Temperature*. *Advanced Functional Materials*, vol. 19, pages 2439 – 2444, 2009. (8 citations, en pages 2, 3, 16, 20, 24, 26, 27 et 76).
- [Östlund 11] F. Östlund, P. R. Howie, R. Ghisleni, S. Korte, K. Leifer, W. J. Clegg et J. Michler. *Ductile–brittle transition in micropillar compression of GaAs at room temperature*. *Philosophical Magazine*, vol. 91, no. 7-9, pages 1190–1199, 2011. (1 citation en page 2).





---

## Résumé

L'étude des nano-objets en matériau semi-conducteur a révélé des propriétés mécaniques exceptionnelles, différentes de celles observées dans le massif. Outre l'intérêt technologique majeur qu'ils représentent à travers la miniaturisation toujours plus poussée des systèmes électroniques, leurs caractéristiques intrinsèques en font des objets particulièrement bien adaptés pour des études fondamentales. Dans ce contexte, nous avons étudié le déclenchement de la plasticité dans les nano-fils de silicium, les premiers stades de la plasticité étant en effet déterminants pour l'évolution ultérieure du système. Le silicium est ici considéré comme un semi-conducteur modèle. Pour cette étude, nous avons utilisé des simulations atomistiques qui sont parfaitement appropriées à l'analyse détaillée de la structure atomique des nano-objets. Après avoir contextualisé notre étude tant du point de vue de l'expérience que de celui des simulations, nous présentons les techniques numériques que nous avons utilisées. Nous décrivons ensuite l'étude de la déformation de nano-fils monocristallins, révélant notamment le rôle majeur des surfaces et l'activation d'un système de glissement jamais observé dans le silicium massif. Ce système de glissement est analysé en détail, et son activation est expliquée notamment au moyen de calculs *ab initio*. Enfin, nous avons considéré la déformation de nano-fils cœur-coquille cristal-amorphe et mis en évidence un comportement différent de celui observé pour les nano-fils monocristallins. Ainsi, des défauts natifs à l'interface cristal-amorphe semblent agir comme des germes favorisant la nucléation de la première dislocation qui va initier la plasticité.

Mots clés : dislocation, semi-conducteurs, silicium, plasticité, déformation, nanofil, cœur-coquille, simulation, dynamique moléculaire

---

## Abstract

The study of semiconductor nano-objets has revealed amazing mechanical properties, different from what is commonly observed in bulk. Besides the technological interest of these objects, due to the ever more pronounced miniaturization of electronic devices, their intrinsic specificities make them particularly well suited for fundamental studies. During this thesis, we have thus studied the onset of plasticity in silicon nanowires, the first stages of plasticity being indeed deciding for the subsequent evolution of the system. Silicon is here considered as a model semiconductor. For that study, we have used atomistic simulations, which are well appropriate for the detailed analysis of the nano-objects atomic structure. We first recall the context of that study, both from the experiments and simulations points of view. We then present the numerical methods used. The study of the deformation of monocrystalline nanowires is then described; it reveals in particular the deciding role of surfaces, and the activation of one slip system never observed in bulk silicon. This slip system is analyzed in details, and its activation is explained notably thanks to *ab initio* calculations. Finally, crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires are considered; and shown to exhibit a different behavior from that of monocrystalline nanowires. Indeed, native defects at the crystalline/amorphous interface seem to act as seeds, favoring the nucleation of the first dislocation which gives rise to the plasticity.

Keywords : dislocation, semiconductors, silicon, plasticity, deformation, nanowire, core-shell; simulation, molecular dynamics