

THÈSE

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
(Poitiers)
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences et ingénierie en matériaux, mécanique, énergétique et aéronautique -
SIMMEA (Poitiers)
Secteur de recherche : Milieux denses, matériaux et composants

Présentée par :
Firas Abed El Nabi

Effets de taille sur la transition fragile-ductile dans les nanopiliers de silicium : étude par simulation numérique

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

Soutenue le 26 janvier 2016 devant le jury

Jury :

Président	Christophe Tromas	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Rapporteur	Philippe Carrez	Professeur des Universités, Université de Lille 1
Rapporteur	Nicolas Combe	Maître de conférences, Université de Toulouse III
Membre	Sandrine Brochard	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	Laurent Pizzagalli	Directeur de recherche CNRS, Université de Poitiers
Membre	Julien Godet	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	Tristan Albaret	Maître de conférences, Université de Lyon 1
Membre	Michaël Texier	Maître de conférences, Aix-Marseille Université

Pour citer cette thèse :

Firas Abed El Nabi. *Effets de taille sur la transition fragile-ductile dans les nanopiliers de silicium : étude par simulation numérique* [En ligne]. Thèse Milieux denses, matériaux et composants. Poitiers : Université de Poitiers, 2016. 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

Firas ABED EL NABI

Effets de taille sur la transition fragile-ductile dans les nanopiliers de silicium : étude par simulation numérique

Directeurs de thèse : J. GODET, S. BROCHARD et L.PIZZAGALLI

Soutenue publiquement le 26 Janvier 2016

Composition du jury

Philippe CARREZ	Professeur, UMET, Université de Lille 1	<i>Rapporteur</i>
Nicolas COMBE	Maître de Conférences HDR, CEMES, Université Toulouse III	<i>Rapporteur</i>
Tristan ALBARET	Maître de Conférences, ILM, Université de Lyon 1	<i>Examineur</i>
Michaël TEXIER	Maître de Conférences, IM2NP, Aix-Marseille Université	<i>Examineur</i>
Christophe TROMAS	Professeur, Institut Pprime, Université de Poitiers	<i>Examineur</i>
Julien GODET	Maître de Conférences, Institut Pprime, Université de Poitiers	<i>Examineur</i>
Sandrine BROCHARD	Professeur, Institut Pprime, Université de Poitiers	<i>Examineur</i>
Laurent PIZZAGALLI	Directeur de recherche, CNRS	<i>Examineur</i>

REMERCIEMENTS

”...اقْرَأْ وَرَبُّكَ الْأَكْرَمُ
الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ
عَلَّمَ الْإِنْسَانَ مَا لَمْ يَعْلَمْ...”

Pour clôturer la rédaction de cette thèse, je me suis permis de laisser ce petit passage en arabe qui résume, plus ou moins, l'expérience acquise après ces trois ans de thèse. Il s'agit de l'importance de la rédaction pour la compréhension. En fait, je ne peux retenir de cette expérience que les efforts d'élaboration systématiques sont impératifs afin de bien orienter son sujet de recherche. En le disant de cette manière, on pourra penser que c'est évident, sauf que pour moi ce n'était pas le cas au début de la thèse.

Bien sûr cette réalisation n'aurait pas été possible sans le suivi et l'orientation de mes directeurs de thèse Laurent, Sandrine et Julien, que je tiens à les remercier en premier lieu. Merci pour vous trois pour tous les efforts que vous avez mis pour mener cette thèse à ses fins (et pour toutes les expressions orales que vous m'avez appris).

Je remercie aussi les membres de la jury, notamment Tristan Albaret avec qui j'ai eu la chance de collaborer au début de la thèse. Je tiens également à remercier Julien Guénolé, mon ancien collègue de bureau, qui son aide m'a apportée beaucoup d'aide et m'a permis de s'habituer au sujet de la thèse. En ce qui concerne les autres membres du laboratoire, je remercie Jacques Rabier pour les nombreuses discussions que nous avons eu ensemble et qui m'ont incité à aller chercher plus loin. Pour les membres de l'AESM, notamment ceux qui étaient présents au moment où j'ai débuté la thèse, je vous remercie pour votre accueil amical et pour tous les moments que nous avons passés ensemble.

Pour mes amis libanais Fadel Basal, Louay Abdallah, Hassan Abbas, Ali Ghadban, Hussein Ftouni et Mohammad Jaber, je vous remercie pour votre accueil, aide et solidarité dès que j'étais arrivé à Grenoble en 2010.

Pour monsieur et madame Texier, mes propriétaires à Poitiers, je ne peux vous dire que vous étiez comme des parents pour moi. Merci pour les courses de samedi et les soirées de thés.

Pour mes parents, les mots sont insuffisants pour exprimer ma gratitude. Vous avez tout fait pour m'assurer une meilleure éducation que vous avez eu et une meilleure vie. Le fruit de ce travail de thèse est le votre comme il est le mien.

Ce dernier mot je le réserve à la femme que j'aime Amani Darwish. Ca fait 7 ans qu'on se connaît. Pendant toute cette période tu n'as cessé de me supporter. Je t'aime pour tout ce que tu m'as offert.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
1 État de l'art	5
1.1 Le silicium : quelques généralités	7
1.1.1 Structure cristallographique	7
1.1.2 Propriétés mécaniques	8
1.2 La plasticité et la fracture du silicium	10
1.2.1 Caractère des dislocations	10
1.2.2 Nucléation de dislocations	13
1.2.3 Régimes de déformation	14
1.2.3.1 Régime de basses températures/hautes contraintes . .	15
1.2.3.2 Régime de hautes températures/basses contraintes . .	15
1.2.3.3 Transition shuffle-glide	15
1.2.4 Transition fragile-ductile	16
1.2.4.1 En température	16
1.2.4.2 En taille	19
1.3 Nano-fils de silicium	22
1.4 Effets de taille sur les propriétés mécaniques	23
1.5 Paramètres agissant sur la transition fragile-ductile à basses dimensions	25
1.5.1 Mode de déformation	25
1.5.2 Axe de déformation	25
1.5.3 Effet de la température	26
1.5.4 État de la surface, matériau et vitesse de déformation	27
1.6 Problème de définition	29
1.7 Conclusions	29
2 Procédure de simulation et système modèle	31
2.1 Les simulations numériques : généralités	33
2.2 Modèles d'interaction entre atomes	35
2.2.1 Potentiel de Stillinger-Weber modifié	37
2.2.2 Potentiel MEAM	38
2.3 Simulation statique : Minimisation d'énergie	41
2.4 Dynamique moléculaire classique	43
2.4.1 Algorithme de Verlet	43
2.4.2 Simulations dans le système canonique : \mathcal{NVT}	44
2.5 Validation des potentiels	46

2.5.1	Constantes d'élasticité	46
2.5.2	Température de fusion	48
2.5.3	Contrainte de rupture critique : σ_c	48
2.5.4	Contrainte de cisaillement critique : τ_c	51
2.5.5	Paramètre de ductilité : A	52
2.6	Élaboration des nano-fils et essais de déformation	54
2.6.1	Elaboration des NFs de silicium	54
2.6.2	État de la surface	56
2.6.3	Essais de déformation et suivi du système	58
2.6.4	Visualisation	61
2.7	Conclusions	62
3	Déformation des nano-fils : propriétés accessibles expérimentalement	65
3.1	Courbe contrainte-déformation	67
3.2	Régime élastique	67
3.2.1	Module de Young	67
3.2.2	Coefficient de Poisson	69
3.3	Limite d'élasticité	70
3.3.1	Effet de la température du test de déformation	71
3.3.2	Effet de l'état de la surface	73
3.3.3	Effet des dimensions	75
3.3.3.1	Hauteur	75
3.3.3.2	Diamètre	76
3.3.4	Effet de l'axe de déformation	78
3.3.5	Effet du potentiel	80
3.4	Analyse visuelle des NFs après rupture	83
3.5	Conclusions	85
4	Déformation des NFs : description à l'échelle atomique	89
4.1	Quelques cas de déformation	91
4.2	Mécanismes élémentaires	92
4.2.1	Organigramme des mécanismes élémentaires	93
4.2.2	Nucléation des dislocations	95
4.2.2.1	En surface	95
4.2.2.2	En volume	95
4.2.3	Interaction/propagation des dislocations	96
4.2.4	Ouverture d'une cavité	96
4.2.5	Amorphisation	97
4.2.6	Quelques illustrations de comportements mixtes	97
4.3	Discussion	107
4.3.1	Décomposition en mécanismes élémentaires	107
4.3.2	Influence de l'axe de déformation sur les mécanismes élémentaires	108

4.3.3	Effet du potentiel sur les mécanismes élémentaires	109
4.3.4	Sites de nucléation en surface et température	110
4.3.5	Comportement mécanique et dislocations	113
4.4	Conclusions	113
5	Transition fragile-ductile aux basses dimensions	115
5.1	Évolution des proportions des comportements ductile, intermédiaire et fragile	117
5.1.1	Procédure de simulation	117
5.1.2	Description des résultats	117
5.1.3	Effet de la hauteur	119
5.1.3.1	Surface S_1	119
5.1.3.2	Surface S_2 et S_3	119
5.1.4	Effet de la température et de la surface	120
5.1.4.1	Surface S_1	120
5.1.4.2	Surface S_2	122
5.1.4.3	Surface S_3	122
5.1.4.4	Comportement fragile	123
5.1.4.5	Conclusion	123
5.1.5	Effet du diamètre	123
5.1.5.1	Diamètre moyen	123
5.1.5.2	Grand diamètre	124
5.1.5.3	Répartition des comportements mécaniques	124
5.1.6	Effet du potentiel	126
5.1.6.1	Effet de la hauteur	126
5.1.6.2	Effet de la température et du diamètre	127
5.2	Degré de ductilité	130
5.2.1	Hauteur des marches	133
5.2.2	Analyse de l'énergie	136
5.2.3	Effet du potentiel	139
5.3	Transition fragile-ductile à basses températures : simulations et expériences	141
5.3.1	Simulations	141
5.3.2	Expériences	142
5.4	Conclusions	144
	Conclusions générales et perspectives	147
	Annexes	151
	Annexe A Test de compression	153

Annexe B Paramètres des potentiels	157
Annexe C Tableaux récapitulatifs des simulations	159
Bibliographie	165

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans les matériaux, la relaxation des contraintes se fait souvent à travers des mécanismes irréversibles tels que la nucléation de dislocations et la formation de fissures. La dominance de l'un de ces deux mécanismes par rapport à l'autre détermine le comportement mécanique global de l'échantillon.

Dans le silicium à l'état massif, sous l'action d'une sollicitation mécanique, les contraintes se développent notamment aux niveaux des têtes de fissures pré-existantes en volume [Rob93 ; Rob94]. Lorsque la déformation atteint la limite d'élasticité, ces têtes de fissures sont susceptibles de s'ouvrir et de se propager, relaxant par conséquent les contraintes. La propagation de dislocations pré-existantes est également susceptible de se produire. Par ailleurs, la nucléation de nouvelles dislocations est aussi possible. En fait, les têtes de fissures constituent des sites favorables à partir desquels, des dislocations peuvent être nucléées. De plus, sous l'action de la contrainte, les mécanismes de multiplication de dislocations tels que celui des sources de Frank-Read, permettent de générer de nouvelles dislocations qui en se propageant peuvent accommoder les contraintes.

Les études expérimentales réalisées sur du silicium massif, montrent l'existence de deux régimes de déformation : régime de haute contrainte/basse température et un régime de basse contrainte/haute température [Rab10]. Dans le premier régime, l'agrandissement des fissures est le mécanisme de déformation dominant. Dans ces conditions, le silicium a un comportement fragile. Cependant, une transition vers la ductilité est observée lorsque la température augmente. Dans le régime de basse contrainte/haute température, la nucléation de dislocations est facilitée et l'émoussement des têtes de fissure est favorisé, empêchant leur propagation. Ce changement de mécanismes opérationnels est la raison pour laquelle un changement de comportement mécanique est observé.

Actuellement, la course à la miniaturisation fait qu'en micro-électronique, les composants de taille nanométrique à base de silicium sont de plus en plus utilisés. Les études expérimentales montrent que les propriétés électriques peuvent être considérablement améliorées, notamment la mobilité des porteurs de charges, lorsque les nano-fils de silicium sont utilisés dans les transistors [Chao8 ; Chu09 ; Cui03]. Ces derniers sont considérés comme composants essentiels dans les circuits intégrés. De ce fait, les nano-fils de silicium sont de plus en plus utilisés comme unité de base dans les composants électroniques de notre vie moderne.

Par ailleurs, lorsque la taille des échantillons de silicium est réduite jusqu'à l'échelle du nanomètre, les propriétés mécaniques peuvent être considérablement améliorées [Meno4 ; Kizo5]. En comparaison au silicium à l'état massif, les nano-objets de silicium

sont mécaniquement beaucoup plus stable sous contraintes. En fait, la limite d'élasticité qui peut être atteinte est relativement élevée. Dans certains cas, elle peut atteindre la limite d'élasticité théorique. Par conséquent, ces nano-objets peuvent supporter des contraintes élevées avant de se déformer plastiquement ou de rompre.

Cette amélioration s'explique par le fait que la densité des défauts en volume est réduite [Piz10]. En fait, les fissures et les dislocations sont presque inexistantes, et la multiplication de dislocations ne peut pas se produire. De plus, en raison des faibles dimensions, les dislocations sont évacuées rapidement par les surfaces. La nucléation de nouvelles dislocations et l'ouverture de fissures, doivent s'initier, à priori, à partir de la surface dont la contribution à la plasticité devient de plus en plus importante aux basses dimensions. Il est donc important de comprendre les mécanismes de déformation opérationnels et leur dépendance aux différents paramètres.

L'effet de taille auquel nous nous intéressons dans cette thèse est celui de la transition fragile-ductile observée aux basses dimensions. En fait, expérimentalement à température ambiante, le silicium à l'état massif a un comportement fragile. Cependant, les tests de déformation réalisés à la même température sur des échantillons de silicium de taille nano-métrique, montrent qu'ils peuvent avoir un comportement ductile [Öso9; Kor11; Rab13]. Les études menées expérimentalement et en simulation montrent que cette transition dépend de plusieurs paramètres tels que l'axe de déformation, le mode de déformation, la vitesse de déformation et la température. Ces travaux montrent une disparité dans les résultats obtenus. Dans certains cas, ces résultats sont mêmes contradictoires. Par conséquent, la détermination de paramètres clés contrôlant la transition fragile-ductile aux basses dimensions est cruciale afin de comprendre ses origines et élucider les mécanismes de déformation mis en jeu.

Récemment, l'avancée technologique des outils expérimentaux permet une meilleur manipulation des nano-objets. Elle permet également une investigation plus fine de leurs propriétés mécaniques. Cependant, la compréhension des mécanismes de déformation impliqués dans les premiers stades du régime plastique, requiert une investigation à l'échelle des atomes avec une résolution temporelle élevée, une tâche difficilement faisable expérimentalement. Les simulations numériques constituent une excellente alternative pour entamer une telle étude. Dans cette thèse, nous avons choisi d'utiliser la dynamique moléculaire comme méthode de simulation à l'échelle des atomes. Nous l'avons utilisée pour simuler des tests de déformation sur des nano-fils de silicium. Le silicium est choisi comme matériau semi-conducteur modèle, et pour lequel il existe plusieurs potentiels inter-atomiques robustes pour décrire ses propriétés mécaniques.

L'étude réalisée dans cette thèse fait partie du projet ANR-BiDUL dans lequel le sujet de la transition fragile-ductile aux basses dimensions est étudié par l'intermédiaire des simulations numériques et des expériences. Cette thèse porte uniquement sur le côté simulation de cette étude.

Dans un premier chapitre, nous dresserons un état de l'art de la plasticité et de la fracture du silicium. Dans ce contexte, nous discuterons de la transition fragile-ductile en température et en taille. Nous discuterons également des paramètres pouvant agir sur la transition fragile-ductile à basses dimensions. Nous finirons ce chapitre en remarquant qu'il existe un problème de définition concernant la ductilité et la fragilité à basse dimension. Une clarification est essentielle avant d'aborder le sujet de la transition fragile-ductile dans le chapitre 4.

Dans un deuxième chapitre, nous détaillerons les méthodes numériques utilisées dans cette thèse : la relaxation statique et la dynamique moléculaire classique. Nous discuterons des potentiels inter-atomiques utilisés à partir de calculs tests servant à déterminer les performances de chaque potentiel et leur fiabilité pour cette étude. Nous finirons ce chapitre par une description des modèles, de la procédure de déformation et une présentation des méthodes de visualisation.

Dans un troisième chapitre, nous discuterons principalement de la variation de la limite d'élasticité en fonction de la température du test de déformation, du potentiel inter-atomique, de l'état de la surface des NFs, de leurs dimensions (hauteur et diamètre) et de l'axe de déformation. Nous finirons par expliquer pourquoi l'aspect visuel du NF à la fin de la déformation ne permet pas de caractériser son comportement mécanique.

Dans le quatrième chapitre, nous discuterons comment le comportement mécanique global pourra être décomposé en mécanismes élémentaires et nous identifions trois comportements mécaniques : ductile, fragile et intermédiaire. Ce dernier étant ductile et fragile à la fois. Nous montrerons que la nucléation d'une première dislocation est à l'origine de ces comportements mécaniques différents.

Dans le cinquième et le dernier chapitre, nous discuterons la dépendance du comportement mécanique aux différents paramètres tels la température du test de déformation, l'état de la surface, la hauteur et le diamètre du NF. Cette étude nous permet de prouver l'existence d'une transition fragile-ductile dépendante du diamètre du NF. Finalement, nous introduisons une quantité que nous appelons degré de ductilité, comme une mesure quantitative d'une possible signature d'une transition fragile-ductile aux basses dimensions.

1

ÉTAT DE L'ART

Sommaire

1.1	Le silicium : quelques généralités	7
1.1.1	Structure cristallographique	7
1.1.2	Propriétés mécaniques	8
1.2	La plasticité et la fracture du silicium	10
1.2.1	Caractère des dislocations	10
1.2.2	Nucléation de dislocations	13
1.2.3	Régimes de déformation	14
1.2.4	Transition fragile-ductile	16
1.3	Nano-fils de silicium	22
1.4	Effets de taille sur les propriétés mécaniques	23
1.5	Paramètres agissant sur la transition fragile-ductile à basses dimensions	25
1.5.1	Mode de déformation	25
1.5.2	Axe de déformation	25
1.5.3	Effet de la température	26
1.5.4	État de la surface, matériau et vitesse de déformation	27
1.6	Problème de définition	29
1.7	Conclusions	29

Dans ce premier chapitre, nous allons présenter quelques caractéristiques du silicium que nous considérons comme un matériau modèle pour notre étude. Avant de discuter de la transition fragile-ductile contrôlée par la taille des échantillons, nous rappelons la transition fragile-ductile contrôlée par la température. Ensuite, nous discutons de la plasticité du silicium, du rôle des dislocations et de leur dissociation selon les régimes de contrainte et de température utilisés. Nous discutons aussi du rôle des dislocations dans la fragilité et les implications de l'émoussement des fronts de fissures sur la transition fragile-ductile. Nous expliquons pourquoi les nano-fils de silicium sont des systèmes adaptés à notre étude, puis nous présentons quelques effets de taille à basses dimensions sur les propriétés mécaniques. Nous finirons ce chapitre par montrer, en se basant sur la littérature, la disparité des résultats des études faites sur la transition fragile-ductile et l'influence de plusieurs paramètres.

1.1 Le silicium : quelques généralités

Dans cette thèse, nous utilisons le silicium sous forme de nano-fils comme matériau modèle pour étudier, en simulation, la transition fragile-ductile à basses dimensions. Commençons tout d'abord par présenter quelques généralités et propriétés physiques du silicium.

Le silicium est un élément chimique de symbole Si , de numéro atomique 14 et qui appartient à la famille des cristallogènes ; c'est la famille des éléments chimiques appartenant à la quatorzième colonne du tableau périodique des éléments. C'est un matériau abondant dans la croûte terrestre et qui n'existe pas à l'état pur mais plutôt sous forme de composés comme le dioxyde de silicium (SiO_2) qui n'est autre que la silice dans sa forme naturelle, de silicates (SiO_4) ou de silice amorphe. Il a été isolé la première fois en 1823 par Jöns Jacob Berzelius, mais ce n'est qu'en 1854 que Henri Sainte-Claire Deville l'obtient sous forme cristalline.

Le silicium, dans son état pur et mono-cristallin, est un semi-conducteur intrinsèque. La théorie des bandes, la théorie avec laquelle le comportement électrique des semi-conducteurs peut être modélisé, suggère la répartition des niveaux d'énergie en bandes de valence et en bandes de conduction, séparées par une bande interdite d'énergie E_g dite énergie de gap. Dans ce contexte, à 0K, tous les électrons occupent la bande de valence et ne possèdent pas suffisamment d'énergie pour être excités vers la bande de conduction, et le silicium est dans ce cas isolant. À hautes températures, si l'énergie fournie est supérieure à l'énergie de la bande interdite ($E > E_g^{Si} = 1.1\text{eV}$), les électrons peuvent être excités vers la bande de conduction. Le silicium devient alors conducteur.

De plus, la conductivité du silicium peut être contrôlée par dopage et on parle dans ce cas d'un semi-conducteur extrinsèque. En introduisant des impuretés de type donneur (par exemple arsenic As) ou accepteur (par exemple bore B) d'électrons dans la matrice, du silicium dopé négativement (n) ou positivement (p) peut être élaboré respectivement. En joignant du silicium dopé p avec du silicium dopé n , des jonctions de type $p-n$ peuvent être élaborées. Actuellement, plusieurs composants électroniques, massivement utilisés dans le domaine de la micro-électronique moderne, comme les diodes et les transistors bipolaires à base de silicium, sont fabriqués en utilisant cette technique d'élaboration de jonction.

1.1.1 Structure cristallographique

À température ambiante, le silicium cristallise en une structure cubique de type diamant. Cette structure peut être considérée comme une superposition de deux structures cubiques à faces centrées (*fcc* d'empilement ...ABCABC... selon $\langle 111 \rangle$) décalées l'une par rapport à l'autre d'un vecteur $\vec{v} = \frac{a_0}{4} [111]$ (figure 1.1-a), avec $a_0 = 5.431\text{Å}$ le paramètre de maille de la structure à l'équilibre [Lid95; Hul99]. Dans cette

structure, les plans denses sont ceux appartenant aux familles des plans $\{111\}$ et $\{100\}$, où la plasticité par glissement de dislocations est susceptible de se manifester. Nous nous intéressons dans cette thèse aux plans $\{111\}$ uniquement car dans nos simulations, les dislocations nucléées en début de la plasticité se propagent dans ces plans.

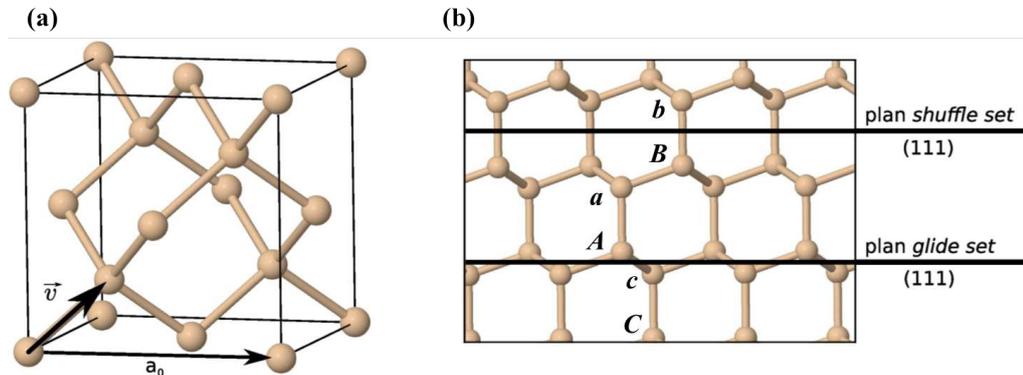


FIGURE 1.1 – (a) Structure cubique diamant de paramètre de maille $a_0 = 5.431\text{Å}$. (b) Vue de la structure cubique diamant projetée dans la direction $[110]$ montrant l'empilement ...ABCABC... et l'alternance des plans *shuffle set* et *glide set*. Figures extraites de [Gue12].

Si nous distinguons les atomes des sous-mailles cubiques à faces centrées par des indices en lettres majuscules et en lettres minuscules, la structure diamant pourra alors être représentée comme un empilement périodique de plans denses de type ...AaBbCcAa... (figure 1.1-b). La figure 1.1-b montre la même structure que celle de la figure 1.1-a, projetée dans la direction $\langle 110 \rangle$. Dans une telle structure, les dislocations peuvent se déplacer soit dans un plan $\{111\}$ situé entre deux atomes éloignés de même indice (*Aa*, *Bb* ou *Cc*), soit dans un plan $\{111\}$ situé entre deux atomes faiblement éloignés d'indices différents (*aB*, *bC* ou *cA*) en analogie au cisaillement dans une structure *cf*c. Dans le premier cas, la famille des plans $\{111\}$ est appelée *shuffle set* et dans le deuxième cas la famille des plans est appelée *glide set*. Selon cette terminologie, utilisée par *Hirth et Lothe* [Hir82], les dislocations se trouvant dans ces plans s'appellent dislocations *shuffle* et dislocations *glide*.

1.1.2 Propriétés mécaniques

L'étude des propriétés mécaniques d'un matériau se fait généralement par application d'une force externe sur un échantillon. Sous l'action de la contrainte, l'énergie élastique emmagasinée dans l'échantillon augmente, tant qu'aucune source de relaxation des contraintes n'est activée. Deux régimes de déformation peuvent être distingués : régime élastique et régime plastique.

Après déformation élastique à température ambiante, le silicium fracture après la propagation des têtes de fissures préexistantes. Il a un comportement fragile. Pour étudier la plasticité du silicium et le rôle des dislocations existantes en volume dans ce régime de température, une pression de confinement peut être appliquée pour empêcher les fissures préexistantes de s'ouvrir. Pendant l'écoulement plastique, les dislocations se propagent pour accommoder les contraintes. Dans ce cas, le silicium a un comportement ductile.

La différence de comportements mécaniques est visible sur les courbes contrainte-déformation de la figure 1.2. Dans le cas d'un comportement fragile, la contrainte augmente linéairement en fonction de la déformation pendant le régime élastique. Nous observons ensuite une déviation de la linéarité causée par la propagation des fissures qui accommodent légèrement la déformation. Lorsqu'une fissure traverse complètement le système, l'échantillon finit par fracturer sans déformation considérable (faibles déformations à la fracture). Dans le cas ductile, la contrainte suit une tendance similaire d'augmentation pendant le régime élastique. La déviation de la linéarité est dans ce cas due à la propagation des dislocations. Dans le régime d'écoulement plastique, les dislocations se propagent dans le système, se multiplient grâce à des sources de type Frank-Read ou Bardeen-Herring et l'échantillon se déforme par cisaillement sur les plans de glissement. Après cisaillement intensif, marqué par une déformation élevée, l'échantillon finit par rompre.

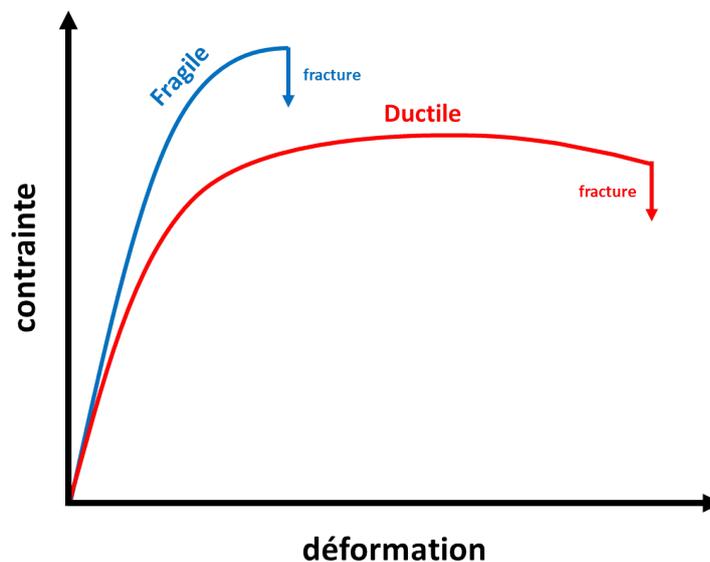


FIGURE 1.2 – Courbes contrainte-déformation modèles pour un cas de comportement fragile (en bleu) et un cas de comportement ductile (en rouge).

1.2 La plasticité et la fracture du silicium

Les propriétés physiques d'un matériau cristallin dépendent de plusieurs facteurs comme la concentration des défauts dans la structure. Les défauts peuvent être de dimension 0, comme les lacunes ou de dimension 1 comme les lignes de dislocations ou bien de dimension 2 comme les défauts d'empilement.

La déformation plastique dans un cristal peut être due à plusieurs mécanismes, consistant tous en un déplacement irréversible de la matière ; par exemple une diffusion individuelle d'atomes ou un mouvement collectif comme pour les dislocations. Nous nous intéressons uniquement dans cette thèse au cas de la dislocation, qui est le médiateur principal à travers lequel l'énergie élastique emmagasinée est relâchée durant le régime plastique.

De nos jours, il existe plusieurs techniques qui permettent d'observer les dislocations et d'étudier leurs rôles dans la déformation du matériau. Mais autrefois l'existence de ces défauts linéaires n'était qu'un postulat. En fait, Orowan [Oro34], Polanyi [Pol34] et Taylor [Tay34] ont postulé séparément, en 1934, l'existence des dislocations pour expliquer le décalage entre les contraintes de cisaillement expérimentales et celles théoriques, calculées auparavant en 1926 par Frenkel [Fre26].

1.2.1 Caractère des dislocations

Une dislocation est caractérisée par un vecteur de Burgers \vec{b} et une ligne de dislocation qui définissent ensemble un système de glissement. Dans un cristal, le vecteur de Burgers correspond au vecteur joignant deux positions atomiques proches dans le réseau cristallin. Une méthode pour retrouver ce vecteur consiste à construire un circuit fermé autour de la dislocation dans le cristal contenant la dislocation et à le comparer au même circuit construit dans le cristal parfait (figure 1.3). La différence entre les deux circuits construits correspond au vecteur de Burgers. En ce qui concerne la ligne de dislocation, elle constitue la frontière, dans le plan de glissement, entre la partie du cristal balayée par la dislocation durant sa propagation et la partie intacte du cristal.

Le caractère d'une dislocation est défini à partir de l'angle entre le vecteur de Burgers de la dislocation et sa ligne. Ainsi, trois types de dislocations peuvent être distingués : *coin* (figure 1.4-a), *vis* (figure 1.4-b) et mixte (figure 1.4-c).

Dans le cas d'une dislocation *coin*, la ligne de dislocation est perpendiculaire au vecteur de Burgers, dans le cas d'une dislocation *vis*, la ligne est parallèle au vecteur de Burgers et pour une dislocation à caractère mixte, la ligne a une composante *coin* et une composante *vis*.

Dans certains métaux, les boucles de dislocations sont quasiment elliptiques et ces trois caractères de dislocations peuvent être observés (figure 1.5-a). Cependant, dans le silicium, à cause des barrières de Peierls élevées, les boucles de dislocations ont une

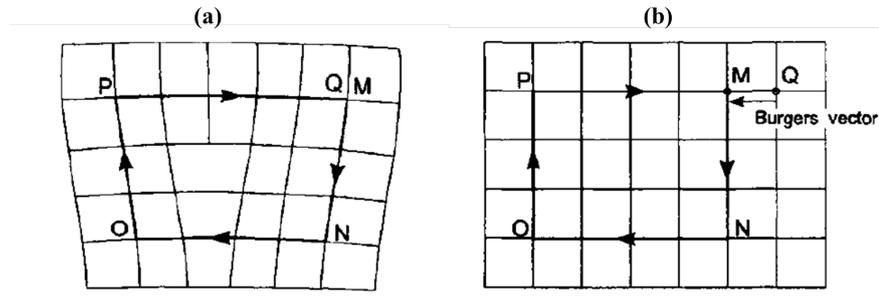


FIGURE 1.3 – Détermination du vecteur de Burgers. (a) Circuit de Burgers fermé (MNO PQ) construit autour du cœur d'une dislocation. (b) Le même circuit est construit dans le cristal parfait. Le vecteur qui apparaît dans le cristal parfait entre le point initial (M) et le point final (Q) correspond au vecteur de Burgers. Figures extraites de [Hulo1].

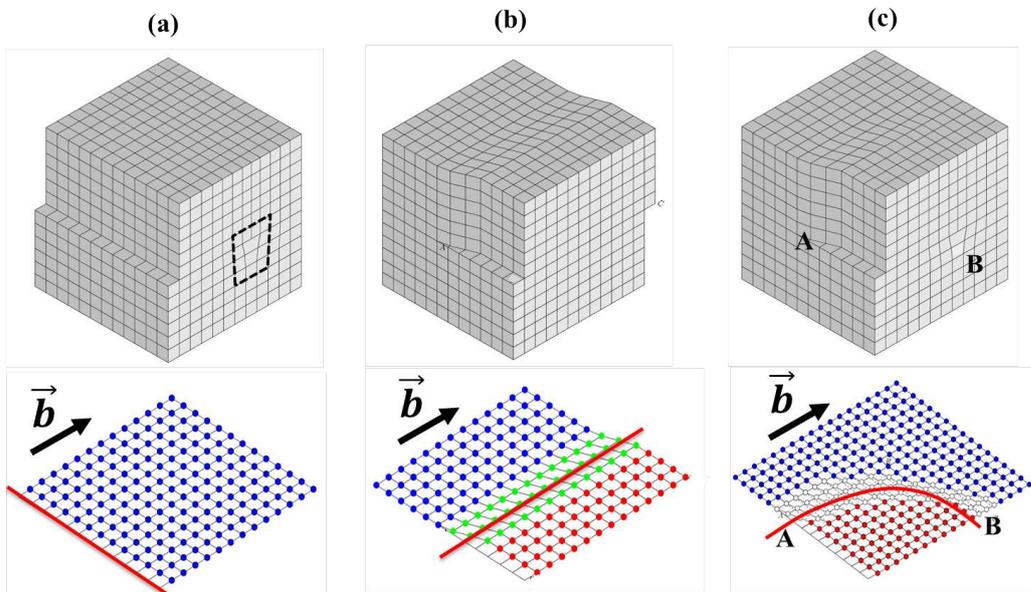


FIGURE 1.4 – Caractère *coin* (a), *vis* (b) et mixte (c) d'une dislocation. (a) Dans le cas d'une dislocation *coin*, le vecteur de Burgers est perpendiculaire à ligne de dislocation (ligne rouge). (b) Dans le cas d'une *vis*, le vecteur de Burgers et la ligne de dislocation (ligne rouge) sont parallèles. (c) Dans le cas de la dislocation à caractère mixte montré ci-dessus, le vecteur de Burgers a une composante purement *vis* au niveau de A et une composante purement *coin* au niveau de C. Sur une position intermédiaire B sur la ligne de dislocation, cette dernière a un caractère mixte. Figures extraites et adaptées de [San10].

forme hexagonale. Les images de microscopie électronique en transmission (figure 1.5-b) montrent que les boucles hexagonales de dislocations sont constituées de segments de dislocations à caractères *vis* et de segments de dislocations à caractère 60° (l'angle entre le vecteur de Burgers de la dislocation et sa ligne).

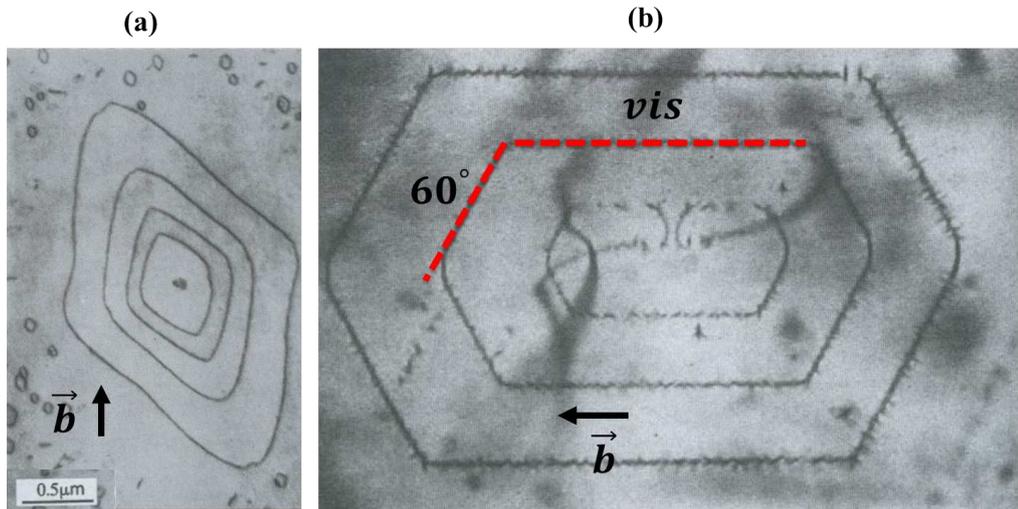


FIGURE 1.5 – Boucles de dislocations dans (a) l'aluminium et (b) dans le silicium. (a) Dans l'aluminium les boucles sont presque elliptiques et les dislocations ont un caractère mixte. (b) Dans le silicium, les boucles ont une forme hexagonale et deux caractères sont visibles, *vis* et 60° . Figures extraites et adaptées de [Hulo1].

Jusqu'à présent, toutes les dislocations présentées, sont dites parfaites car elles préservent l'ordre d'empilement dans le cristal (...AaBbCc... pour le silicium). Mais, sous certaines conditions de température et/ou de contrainte, une dislocation parfaite de vecteur de Burgers \vec{b}_p peut se dissocier en deux dislocations partielles de vecteurs de Burgers \vec{b}_1 et \vec{b}_2 , appelées partielles de Shockley et séparées par un défaut d'empilement (figure 1.6). En fait, la dissociation ($\vec{b}_p \rightarrow \vec{b}_1 + \vec{b}_2$) est favorable lorsque le critère de Frank est vérifié. Sachant que l'énergie d'une dislocation est proportionnelle au carré de son vecteur de Burgers, ce critère s'écrit comme suit :

$$b_p^2 > b_1^2 + b_2^2$$

Dans le silicium, les dislocations parfaites (*vis* et 60°) glissent dans un plan $\{111\}$ et sont alignées dans la direction cristallographique $\langle 110 \rangle$. Les observations expérimentales des dislocations parfaites dissociées montrent que les partielles de Shockley glissent aussi dans un plan $\{111\}$, qu'elles sont alignées suivant la direction $\langle 110 \rangle$ et qu'elles ont des vecteurs de Burgers alignés suivant $\langle 112 \rangle$, formant un angle de 30°

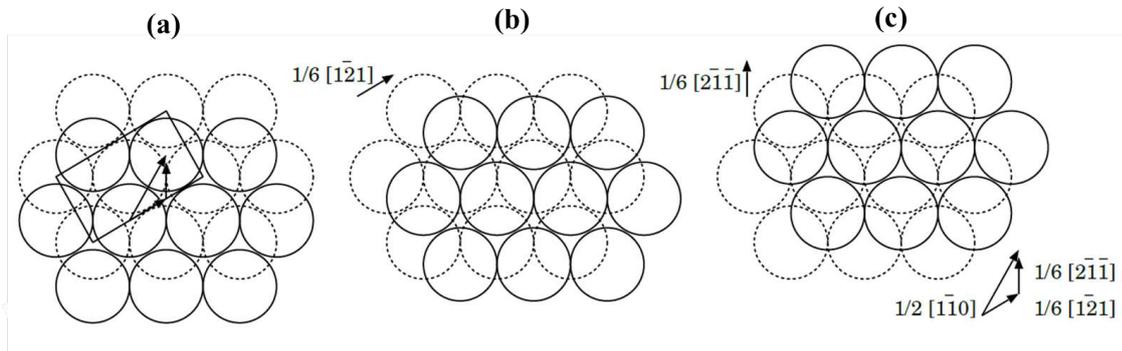
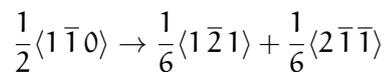


FIGURE 1.6 – Dissociation d’une dislocation parfaite de vecteur de Burgers $\frac{1}{2}\langle 1\bar{1}0\rangle$, en deux parties de Shockley $\frac{1}{6}\langle 1\bar{2}1\rangle$ et $\frac{1}{6}\langle 2\bar{1}\bar{1}\rangle$. Représentation schématique de deux plans atomiques $\{111\}$ (a) Les sphères en pointillées correspondent aux atomes du plan inférieur. (b) Disposition des plans atomiques après le passage de la partie $\frac{1}{6}\langle 1\bar{2}1\rangle$ et (c) après le passage de la seconde partie $\frac{1}{6}\langle 2\bar{1}\bar{1}\rangle$. Les flèches représentent les vecteurs de Burgers des différentes dislocations. Figure extraite de [God04c].

ou de 90° * avec la ligne de dislocation. La réaction de dissociation d’une dislocation parfaite s’écrit alors comme suit :



1.2.2 Nucléation de dislocations

Dans le silicium massif, et sous l’action d’une contrainte externe, les dislocations préexistantes en volume peuvent être déplacées. Mais il est aussi possible que de nouvelles dislocations soient nucléées en volume ou bien à partir des surfaces. Pour cela, une énergie doit être fournie pour franchir la barrière d’énergie associée à la nucléation [Piz10]. Depuis la surface, la nucléation d’une dislocation est favorable, notamment à partir d’une rugosité, comme une marche, qui se comporte comme un défaut concentrateurs de contrainte [God02 ; God04b ; God06 ; God09a]. Pour illustrer l’importance des marches et des rugosités de surface durant les premiers stades de la plasticité, Brochard *et al.* [Bro00a ; Bro00b] ont démontré, dans les métaux, qu’un cisaillement élastique se produit au voisinage de la marche avant la nucléation. Ce cisaillement correspond, dans le modèle de Frenkel, au point d’instabilité du cristal, c’est-à-dire la limite d’élasticité théorique du matériau. En fait, les contraintes concentrées au niveau

*. Les dislocations partielles de caractère 90° sont en fait des dislocations *coin*, mais cette dénomination est réservée aux dislocations parfaites.

de la marche induisent un écartement entre les plans de glissement susceptibles d'être activés, facilitant dans la suite la nucléation depuis ce site.

Il faut noter qu'à température nulle la contrainte qu'il faut appliquer pour initier la nucléation est élevée, elle est égale à la limite athermique. À ce niveau de contrainte, les barrières d'énergie s'effacent tout au long de la marche de surface. Dans ce cas, la ligne de dislocation a tendance à être rectiligne [Hiro7] (figure 1.7-a). Lorsque la température est non nulle, un embryon de dislocation se forme localement sous l'effet de l'agitation thermique. Sous l'effet de la tension de ligne, il est énergétiquement plus favorable que la ligne de dislocation prenne la forme d'une demi-boucle [Hiro7; Bro10] (figure 1.7-b). Néanmoins, plus la dislocation ressent la résistance du réseau, plus elle a tendance à s'aligner suivant les vallées de Peierls. Selon la profondeur des vallées, la demi-boucle prend une forme plus ou moins elliptique (cas d'un métal aux faibles vallées de Peierls, figure 1.5-a) ou hexagonale (cas du silicium, figure 1.5-b).

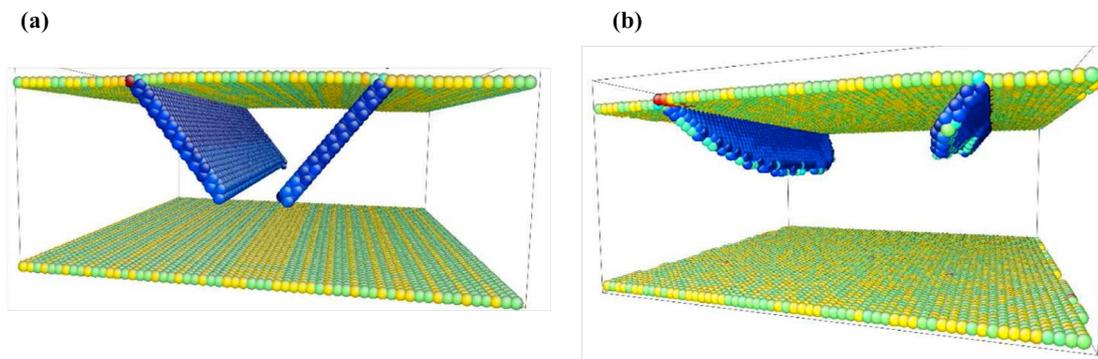


FIGURE 1.7 – Aspect de la ligne de dislocation (a) linéaire à température nulle et (b) sous forme d'une boucle à température non nulle. Les atomes sont colorés selon le critère de centro-symétrie[†]. Les atomes du massif ne sont pas montrés pour bien visualiser les lignes de dislocations. Figures extraites de [Hiro8b].

1.2.3 Régimes de déformation

Selon les températures et les contraintes appliquées au silicium, deux régimes de déformation peuvent être distingués ; un régime de basses températures/hautes contraintes et un régime de hautes températures/basses contraintes.

[†]. Dans les structures cubiques à faces centrées, les premiers voisins de chaque atome ont une position symétrique par rapport à l'atome centrale. La centro-symétrie des atomes des surfaces ou des atomes des défauts en volume est brisée, ils ont alors une coloration différente que celles des atomes du massif.

1.2.3.1 Régime de basses températures/hautes contraintes

À température ambiante, le silicium à l'état massif est fragile. Pour étudier sa déformation dans le régime de basses températures/hautes contraintes, une pression hydrostatique élevée doit être appliquée pour empêcher l'ouverture et la propagation des fissures. Cependant, la composante hydrostatique de la contrainte doit rester inférieure à 12 GPa pour éviter la transformation en phase β -tin du silicium sous compression. On remarquera également que la pression hydrostatique peut modifier l'énergie des cœurs des dislocations [Pizo9]. Les observations de microscopie électronique en transmission montrent alors que dans le régime de basses températures/hautes contraintes, les dislocations sont des parfaites non dissociées. Les dislocations sont donc situées dans les plans $\{111\}$ du *shuffle set* [Rabo1b; Rabo1a; Rab10; Rab00]. En effet, la propagation des parfaites dans le *glide set* est énergétiquement défavorable car elle requiert la rupture de trois liaisons atomiques par atome, alors que dans le *shuffle set* la rupture d'une seule liaison atomique par atome est nécessaire. De plus, la formation d'un défaut d'empilement stable dans les plans du *shuffle set* n'est pas possible [Kax93] et par conséquent aucune dissociation dans ces plans ne peut avoir lieu.

1.2.3.2 Régime de hautes températures/basses contraintes

Dans le régime de hautes températures/basses contraintes, la nucléation et la propagation des dislocations partielles sont facilitées [God09b]. Les observations expérimentales montrent que les dislocations parfaites sont dissociées ; elles se situent donc dans les plans $\{111\}$ du *glide set*. Les caractères de ces dislocations partielles dépendent du caractère de la dislocation parfaite qui se dissocie. En fait, les études montrent qu'une dislocation parfaite *vis* se dissocie en deux dislocations partielles, toutes les deux de caractère 30° , alors qu'une dislocation parfaite 60° se dissocie en deux dislocations partielles, de caractères 30° et 90° .

1.2.3.3 Transition shuffle-glide

Nous avons vu jusqu'à présent que dans le régime de basses températures/hautes contraintes les dislocations se propagent dans les plans $\{111\}$ du *shuffle set*, alors que dans le régime de hautes températures/basses contraintes, les dislocations se propagent dans les plans $\{111\}$ du *glide set*.

La transition du régime *shuffle* au régime *glide* est marquée par un changement de la nature des dislocations et des plans de glissement où elles se propagent. Selon Pizzagalli et al. [Pizo8], la transition entre les modes *shuffle* et *glide* pourra être expliquée par la dissociation des dislocations parfaites *shuffle* en dislocations partielles *glide*. En principe, au-dessus d'une température seuil, la dissociation des dislocations parfaites devient énergétiquement favorable.

1.2.4 Transition fragile-ductile

Dans un matériau fragile comme le silicium, lorsque la contrainte atteint la contrainte de rupture critique ($\sigma = \sigma_c^{\text{tension}}$), les liaisons atomiques en tête de fissures préexistantes se brisent, les fronts de fissure se propagent et des surfaces de clivage se forment. Dans les matériaux ductiles, lorsque la contrainte atteint la contrainte de cisaillement critique ($\sigma = \sigma_c^{\text{cisaillement}}$), soit la propagation des dislocations préexistantes est facilitée, soit la nucléation des dislocations en tête de fissure est activée favorisant l'éroulement. La dominance des mécanismes de ductilité ou de fragilité détermine le comportement global du matériau. Une étude réalisée par *Ogata et al.* [Ogao4] montre que pour les métaux le rapport $\sigma_c^{\text{cisaillement}}/\sigma_c^{\text{tension}}$ est faible en comparaison aux céramiques. La même étude montre que la tendance d'un métal à être ductile augmente lorsque le rapport $\sigma_c^{\text{cisaillement}}/\sigma_c^{\text{tension}}$ diminue ; la contrainte de cisaillement critique est atteinte avant la contrainte de rupture critique et par conséquent, la dissipation de l'énergie élastique emmagasinée se fait préférentiellement par cisaillement et propagation des dislocations.

À l'état massif et à température ambiante, le silicium est fragile. Ce comportement est principalement dû à la nature covalente et très directionnelle des liaisons atomiques dans le silicium et qui sont donc très "rigides". De ce fait, les dislocations ressentent une force de frottement importante créée par le réseau cristallin. Pour pouvoir les déplacer, la barrière de Peierls doit être franchie. En l'absence d'une contrainte ou d'une température suffisamment élevée pour franchir la barrière d'énergie, les dislocations ont tendance à rester immobiles et alignées dans les vallées de Peierls. Le seul mécanisme qui pourra alors relaxer les contraintes est celui de la propagation des fissures et le silicium a dans ce cas un comportement fragile. Cependant, les études expérimentales révèlent l'existence d'un mode de déformation ductile dans deux cas : (i) lorsque la température du test de déformation est au-dessus d'une température critique T_c appelée température de transition fragile-ductile (*BDT-T* pour *Brittle-Ductile Transition Temperature*) et (ii) lorsque la taille de l'échantillon déformé est au-dessous d'une certaine taille critique.

1.2.4.1 En température

Expérimentalement, l'étude de la transition fragile-ductile dépendante de la température dans le silicium se fait sur des échantillons contenant des fissures. Sous l'action d'une sollicitation mécanique externe, le comportement de la fissure est étudié en fonction de divers paramètres tels que la température. Lorsque la propagation de fissures est le mécanisme dominant, on dit que le silicium a un comportement fragile. Dans les autres cas, notamment ceux où les dislocations sont responsables de la relaxation des contraintes, on dit que le silicium a un comportement ductile.

En fait, lorsque la température du test de déformation est au-dessus de la température de la transition fragile-ductile, la nucléation des dislocations partielles est favori-

sée, notamment à partir des têtes de fissures pré-existantes. Cette nucléation permet d'accommoder les contraintes qui se développent dans le système et de relaxer celles qui se concentrent au niveau des fronts de fissure. Ce phénomène est connu sous le nom de *dislocation shielding* ou émoussement; nous y reviendrons plus loin. Par ailleurs, l'augmentation de la température favorise les mécanismes de multiplication de dislocations [Hir82] et le mécanisme de double décrochement à travers lequel une dislocation se déplace d'une vallée de Peierls à l'autre. Il apparaît donc que l'augmentation de la température augmente la mobilité des dislocations, relaxant les contraintes. La déformation du silicium est alors ductile.

Nous notons que dans le silicium, la transition fragile-ductile en température est abrupte, elle se manifeste par une augmentation de la contrainte à la fracture (*fracture strength/ fracture energy*) et de la ténacité lorsque la température augmente [Ös09; Ger09; Rab13]. Cette transition s'étend sur un intervalle de quelques Kelvins [Hir91; Rob93; Rob94] alors que dans les métaux, cette transition est plutôt graduelle et s'étend sur un intervalle d'environ 100K.

L'émoussement ou *dislocation shielding* est un phénomène subi par la fissure lorsque des dislocations sont nucléées depuis son front avec une configuration spécifique. Dans ce cas, nous disons que la fissure s'é moussse. Ces dislocations atténuent l'intensité effective du champ de la contrainte autour de la fissure pré-existante, d'où elles sont nucléées. Par conséquent, la propagation de la fissure est inhibée.

Utilisant la méthode de tomographie électronique, Tanaka et al. [Tano8a] ont montré l'existence des dislocations nucléées à proximité du front de la fissure. Leurs résultats suggèrent que, suite à la nucléation et à la propagation de dislocations, les fissures s'é moussent et arrêtent de se propager. Dans ce cas, le matériau a tendance à se déformer plastiquement par l'intermédiaire de dislocations. Ce comportement correspond à la ductilité.

La plupart des études expérimentales [Sca99; Hir91; Rob93; Rob94; Mic99; Mico1] et numériques [Bue05; Tha11b; Tha11a; Bito8; Zhuo4; Hua09], dans lesquelles on s'intéresse à caractériser la transition fragile-ductile dépendante de la température, traitent le sujet des fissures et de leur interaction avec les dislocations dans un contexte d'un modèle à deux dimensions. Dans ces modèles, le front de la fissure est supposé infini et introduit artificiellement avant qu'une déformation ne soit appliquée. Dans ces travaux, l'ouverture des fissures en mode I est souvent étudiée.

Selon Roberts et al. [Rob93; Rob94], les dislocations nucléées depuis le front d'une fissure peuvent être de deux types :

- les dislocations qui inhibent la propagation de la fissure. Celles-ci se propagent en amont du front de fissure et interagissent avec le champ de contrainte de cette dernière de manière à réduire l'intensité effectif du champ. Elles sont appelées *shielding dislocations*.

- Les dislocations qui favorisent la propagation de la fissure, celles-ci interagissent avec le champ de contrainte de la fissure de manière à augmenter l'intensité effective du champ. Elles sont appelées *anti-shielding dislocations*.

Ces deux types de dislocations sont soit préexistantes et se déplacent sous l'effet de la contrainte appliquée qui se concentre au niveau du front de la fissure [Bito8], soit elles sont nucléées de manière homogène ou hétérogène depuis le front de la fissure. La nucléation homogène est une nucléation prenant lieu sur un front de fissure non "défectueux", alors que la nucléation hétérogène prend lieu sur un défaut (marche par exemple) sur le front de la fissure.

Dans une étude numérique réalisée par *Zhu et al.* [Zhuo4], les auteurs montrent qu'une nucléation homogène en mode I est peu probable. Une nucléation hétérogène est énergétiquement plus favorable. Par ailleurs, *Tanguy et al.* [Tano8b] montrent que pour qu'une nucléation homogène soit favorisée, une faible composante d'ouverture de la fissure en mode III doit être appliquée pour briser la symétrie du front de la fissure. Les mêmes auteurs montrent aussi que la nucléation d'une première dislocation modifie l'aspect du front de la fissure et crée sur ce dernier des marches, qui facilitent les événements de nucléation hétérogène subséquents.

Finalement, dans leur étude, *Huang et al.* [Hua09] montrent que la nucléation de dislocations, l'amorphisation de la structure atomique autour de la tête d'une fissure et la propagation de la fissure sont trois mécanismes concurrents. Ce résultat suggère que la nucléation des dislocations est un mécanisme essentiel dans la propagation de la fracture.

L'étude du rôle des dislocations dans la fissuration est particulièrement intéressante dans le contexte de la transition fragile-ductile contrôlée par la température. En fait, la température de la transition fragile-ductile peut être diminuée et la ductilité peut se manifester à des températures plus faibles lorsque le taux d'émoussement augmente [Sca99; Mic99; Mico1]. En effet, le taux d'émoussement dépend du taux de nucléation et de la mobilité des dislocations :

Taux de nucléation des dislocations : il dépend du nombre de sources sur le front de la fissure ; si le nombre de sources est élevé, alors à une déformation donnée, la probabilité de nucléer des dislocations est élevée. Ceci implique que les échantillons de silicium massif contenant des fronts de fissures "non défectueux" ont une température de transition fragile-ductile élevée en comparaison aux échantillons contenant des fronts de fissures "défectueux".

Mobilité des dislocations : l'augmentation de la mobilité des dislocations a le même effet que celui de l'augmentation du nombre de sources. En fait si les dislocations (*shielding dislocations*) s'éloignent rapidement du front de la fissure, l'énergie élastique est relâchée à un taux suffisamment élevé pour pouvoir accommoder les contraintes. Dans ce cas, la température de la transition fragile-ductile est translatée vers des températures plus basses.

La nucléation et la propagation permettent de relâcher l'énergie élastique emmagasinée. Cependant, la quantité d'énergie relâchée est en compétition avec la quantité d'énergie qui s'accumule dans le système et qui dépend de la vitesse de déformation. En effet, une vitesse de déformation élevée augmente rapidement la contrainte au niveau des fronts de fissures, menant à leur ouverture, et par conséquent favorise la fragilité. Dans ce cas, pour contrebalancer l'augmentation en énergie, des températures élevées sont nécessaires pour favoriser la nucléation et la propagation des dislocations. La température de la transition fragile-ductile est alors translatée vers des températures élevées. L'équilibre entre le taux de nucléation et la mobilité des dislocations d'une part et la vitesse de déformation d'autre part va déterminer quel mécanisme dominera pendant la relaxation plastique, le comportement mécanique global et la température de la transition fragile-ductile.

1.2.4.2 En taille

Une transition de la fragilité vers la ductilité peut aussi avoir lieu lorsqu'à température fixée les dimensions de l'échantillon de silicium, particulièrement le diamètre lorsqu'il s'agit de piliers, sont réduites pour atteindre une taille nanométrique. On remarquera que la transition fragile-ductile en taille est de nature différente de la transition fragile-ductile en température. En effet, dans les études que nous allons mentionner, les échantillons sont à priori initialement dépourvus de fissures. Ces dernières se forment en volume par l'intermédiaire de mécanismes que nous évoquerons dans les paragraphes suivants. Quant aux dislocations, elles sont probablement, le plus souvent, nucléées depuis les surfaces de l'échantillon. En ce qui concerne les définitions, dans ces études, on dit que le silicium a un comportement fragile lorsque des cavités se forment en volume, donnant naissance à des têtes de fissures. Les fissures ainsi formées sont souvent mobiles, elles se propagent à travers le système et relaxent les contraintes. On dit que le silicium a un comportement ductile en absence de cavités en volume et lorsque les mécanismes de nucléation et de propagation de dislocations sont dominants.

Des tests de compression à 200°C, sur des piliers de silicium orientés suivant $\langle 1\ 2\ 3 \rangle$ [Rab13], montrent que la déformation de piliers de 880 nm de diamètre est ductile (figure 1.8-a), avec la formation de plusieurs marches à la surface dues à la nucléation et propagation des dislocations sur plusieurs plans de glissement parallèles. Les mêmes auteurs montrent que des piliers de diamètres 2000 nm (figure 1.8-b) déformés à la même température sont plutôt fragiles combinant la fracture par fissuration et la formation des marches à la surface. Ces dernières sont toutefois moins nombreuses, indiquant une diminution du degré de ductilité. Selon Rabier *et al.* [Rab13], la diminution de la taille des piliers n'a pas d'effet remarquable sur les limites d'élasticité, et les auteurs argumentent que cette transition ne peut être due qu'à une augmentation de la contrainte à la fracture.

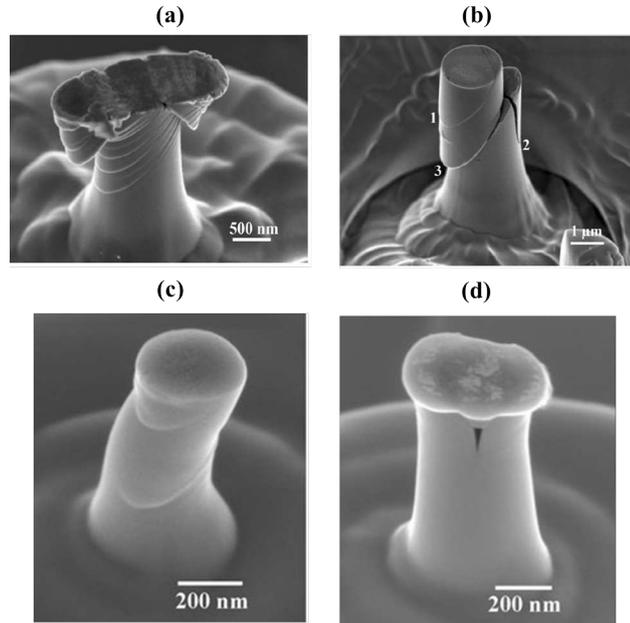


FIGURE 1.8 – Transition fragile-ductile due à la diminution du diamètre des piliers en compression. Selon *Rabier et al.*, les tests de compression réalisés à 200°C montrent que les piliers de silicium d’axe $\langle 123 \rangle$ et de diamètre (a) 880 nm ont un comportement ductile et ceux de diamètre (b) 2000 nm ont un comportement fragile. *Östlund et al.* trouvent qu’à température ambiante les piliers de silicium d’axe $\langle 100 \rangle$ et de diamètre (c) 310 nm ont un comportement ductile et ceux de diamètre (d) 400 nm ont un comportement fragile. Les figures (a) et (b) sont extraites de [Rab13], (c) et (d) sont extraites de [Ös09].

Des tests de compression réalisés par *Östlund et al.* [Ös09] sur des piliers de silicium d’axe $\langle 100 \rangle$, montrent que le diamètre à laquelle la transition fragile-ductile a lieu, est autour de 310 nm (figure 1.13-c,d), nettement en-dessous de la taille de transition trouvée par *Rabier et al.* [Rab13]. Cette différence pourrait être due, outre les axes de déformation et les températures[‡] différents, à la vitesse de déformation plus élevée utilisée par *Östlund et al.* (5 nm s^{-1}) en comparaison à celle utilisée par *Rabier et al.* (1 nm s^{-1}). Les auteurs argumentent que les piliers de faible diamètre ont un comportement ductile car la fragilité est inhibée. À cause de leurs faibles dimensions, les mécanismes de formation et propagation des fissures ne peuvent pas opérer. En conséquence, une augmentation de la ténacité est mesurable lorsque le diamètre des piliers diminue. En absence d’une fissure qui pourrait se propager pour évacuer l’énergie élastique emmagasinée, la contrainte augmente et devient suffisamment élevée pour initier la nucléation et la propagation de dislocations. Ce changement des mécanismes

[‡]. À 200°C pour *Rabier et al.* et à température ambiante pour *Östlund et al.*

opérationnels mène à la ductilité; dit autrement, le degré de fragilité diminue et le degré de ductilité augmente.

Korte et al. [Kor11] retrouvent un résultat similaire dans des tests de micro-compression de micro-piliers de silicium où le diamètre à la transition est de 350 nm. Pour expliquer leur résultat, *Korte et al.* utilisent le modèle proposé par *Östlund et al.* [Ös11]. Dans ce modèle, les dislocations sont responsables de l'ouverture des fissures. En effet, à l'intersection de deux plans de glissement (figure 1.9-c), activés suite à la nucléation et la propagation des dislocations, l'intensité du champ de contrainte est suffisamment élevée pour initier l'ouverture d'une cavité en mode I. Après sa formation et sous action de la contrainte, la fissure se propage parallèlement à l'axe de compression (figures 1.8-c, 1.9-a et 1.9-b). Dans les micro-piliers de silicium de petits diamètres, la formation des fissures n'est pas possible car le nombre de sites de nucléation susceptibles d'être activés est faible. De plus, en raison des faibles dimensions des NFs, les dislocations s'échappent à travers la surface avant de pouvoir interagir pour ouvrir des fissures. La fragilité est donc, dans ce sens, inhibée et le comportement global dominant est la ductilité.

Finalement, nous notons que la transition fragile-ductile aux basses dimensions a été révélée aussi dans d'autres semi-conducteurs comme dans le GaAs [Mico7] et l'InSb [Thi12] mais le diamètre à la transition est différent de celui du silicium.

Dans toutes les études expérimentales mentionnées ci-dessus, les résultats suggèrent donc une tendance claire d'une transition fragile-ductile dépendante du diamètre des piliers déformés.

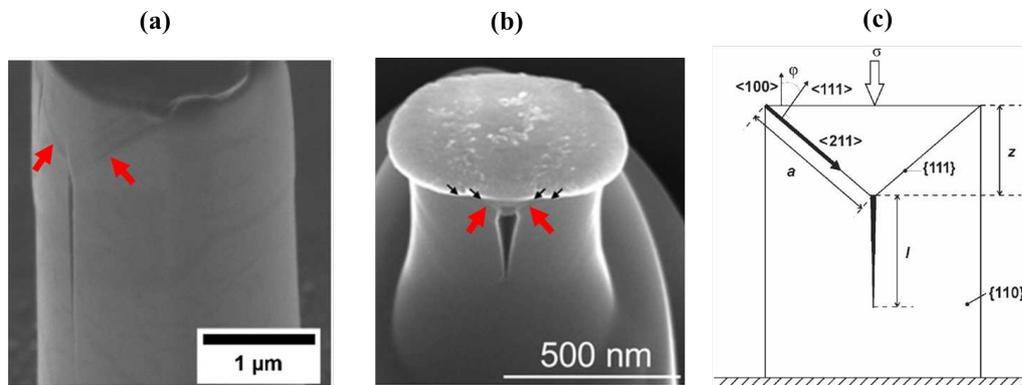


FIGURE 1.9 – Mécanisme de formation d'une fissure à l'intersection de deux plans de glissement $\{111\}$ (flèches rouges), activés après la nucléation et la propagation de dislocations dans des (nano-)piliers déformés en compression. (a et b) Fissure visible parallèle à l'axe de déformation. (c) Modèle d'ouverture d'une fissure en mode I à l'intersection de deux plans de glissement $\{111\}$. Les figures (a) et (b) sont extraites et adaptées de [Kor11] et (c) de [Ös11].

1.3 Nano-fils de silicium

Une structure est dite de taille nanométrique si l'une des ses dimensions est de l'ordre de quelques dizaines ou quelques centaines de nanomètres. Nous pouvons ainsi distinguer trois types de nano-objets (NOs); (i) les NOs 0-D tels que les nanocubes [Amo14; Wag15] et les nano-sphères [Ger03; Moo07; Zha11]. Dans ces objets, les trois dimensions de l'échantillon sont nanométriques. (ii) Les NOs 2-D comme les films minces où une dimension est nanométrique [Volo2; Godo3; Hiro8a; Bro10] et (iii) les NOs 1-D comme les nano-fils (NFs) [Gue11c; Gue11b; Gue11a; Gue13; Abe15] et les (nano-)piliers [Rab07; Ger09; Öso9; Ös11; Kor11; Rab13] où deux dimensions sont nanométriques.

Parmi les NOs mentionnés ci-dessus, les NFs présentent un intérêt particulier [Yan05]. Actuellement, il existe plusieurs méthodes d'élaboration qui permettent de les produire avec des compositions différentes et avec un contrôle important sur plusieurs paramètres tels que l'état de la surface.

Les NFs semi-conducteurs sont particulièrement intéressants car ils sont utilisés comme unité de base dans plusieurs composants micro-/nano-électroniques. Nous citons par exemple, les transistors à effet de champ [DT02; Cui03; Lie07] et les composants MEMS/NEMS (*Micro/Nano Electro Mechanical Systems*). L'un des avantages d'utiliser de telles nano-structures dans ces composants est, par exemple, l'amélioration significative de la mobilité des porteurs de charges. Ceci ouvre la possibilité de les utiliser (NFs) dans de futures applications nano-électroniques où de hautes performances sont requises. Les NFs sont utilisés également dans une variété de domaines tels qu'en photovoltaïque [Tsa07; Kelo8; Kel11], en thermoélectricité [Lio3a; Hoco8] pour des applications en réfrigération ainsi qu'en photonique et en optique [Hua05; Pen05; Jaco6] pour transmission des signaux. Même en biologie, les NFs sont utilisés comme des capteurs agissant à l'interface nanoélectronique-biologique. Ces structures sont bien adaptées pour ce genre d'usage car l'échelle naturelle de communications entre cellules est de l'ordre de quelques nano-mètres [Lie11].

Une méthode innovante appelée "ingénierie de la contrainte" est de nos jours aussi utilisée. Elle consiste à appliquer une faible contrainte sur les NOs pour ajuster leurs propriétés physiques et ainsi étendre leurs domaines d'applicabilité [Zhu09a; Zhu10; Li14]. Une application de cette méthode dans le domaine de la micro-électronique est appelée "*Strained Silicon technology*" [Cui03; Chao8; Dono8; Leuo8; Wuo8; Chu09]. Par exemple, une amélioration de 50% de la mobilité des porteurs des charges est observée dans les composants à base de silicium déformés jusqu'à 1% en tension. Selon certains [Zhu10], la technologie du silicium sous contraintes (*Strained Silicon technology*) constitue une avancée technologique majeure, notamment dans le domaine de la micro-électronique. En effet, le même nombre de transistors par unité de surface du circuit intégré pourra être utilisé avec des transistors ayant de meilleures performances. Par

conséquent, un effondrement de la loi de Moore sera évité, tout en restant sur la même technologie.

Sous hautes températures et/ou hautes contraintes de fonctionnement les NFs sont susceptibles de se déformer irréversiblement. Pour les NFs de silicium dont l'intérêt est discuté plus haut, toute déformation plastique, que ce soit par dislocations ou par fissures, pourrait avoir des conséquences dévastatrices ; l'intégrité et la fiabilité du composant peuvent être sérieusement affectées. De plus, dans certains cas, la modification des propriétés mécaniques pourra affecter d'autres propriétés physiques. Par exemple, dû à l'effet piézoélectrique, la déformation des NFs d'oxyde de zinc (ZnO) peut générer un courant électrique [Wano6 ; Wano7]. L'étude des propriétés mécaniques et des mécanismes de déformation, s'avère donc cruciale pour acquérir une connaissance des limites technologiques et produire, éventuellement, des composants de meilleure qualité.

1.4 Effets de taille sur les propriétés mécaniques

L'avancée dans les méthodes expérimentales permet une investigation plus fine des propriétés physiques des NOs. En effet, il apparait qu'à l'échelle nanométrique, le silicium possède des propriétés mécaniques intéressantes [Meno4 ; Tao5 ; Leuo8 ; Wu08 ; Zha11]. Les limites d'élasticité mesurées sont plus élevées que celles dans le massif, une augmentation qui atteint dans certains cas les limites d'élasticité théoriques [Kizo5].

Dans les NFs et les nano-piliers, on observe une augmentation de la contrainte à la fracture [Hof06 ; Ste11 ; Kor11 ; Sta12 ; Wu12 ; Rab13] et de la ténacité [Öso9 ; Ger09 ; Ös11 ; Bea11] lorsque le diamètre du NF/nano-pilier diminue. Ces effets de taille suggèrent une amélioration des propriétés mécaniques. Cette amélioration peut être attribuée à une diminution de la concentration des défauts en volume. Il en résulte alors une augmentation de la résistance à la rupture et/ou une augmentation de la contrainte nécessaire pour initier la fracture. Un autre effet de taille sur les propriétés mécaniques est celui de la diminution du module de Young en fonction du diamètre du NF/nano-pilier [Kizo5 ; Liao5 ; Han07b ; Han07a ; Lee07b ; Zhu09b].

La figure 1.10 montre l'évolution du module de Young dans une étude expérimentale (1.10-a) et une autre numérique (1.10-b). Même si l'échelle des diamètres est nettement différente, les tendances de diminution en fonction du diamètre du NF semblent être similaires et les valeurs trouvées pour le massif sont comparables. En fait, le module de Young pourra être considéré comme une mesure de la rigidité. Les auteurs argumentent, dans un contexte de modèle cœur-coquille, que la rigidité du NF/nano-pilier dépend de celle de la surface. Puisque le rapport surface/volume augmente lorsque le diamètre du NF/nano-pilier diminue, les NFs/nano-piliers de basses di-

mensions ont tendance à être moins rigides que les NFs/nano-piliers de dimensions élevées, ce qui se traduit par des faibles modules de Young aux petits diamètres.

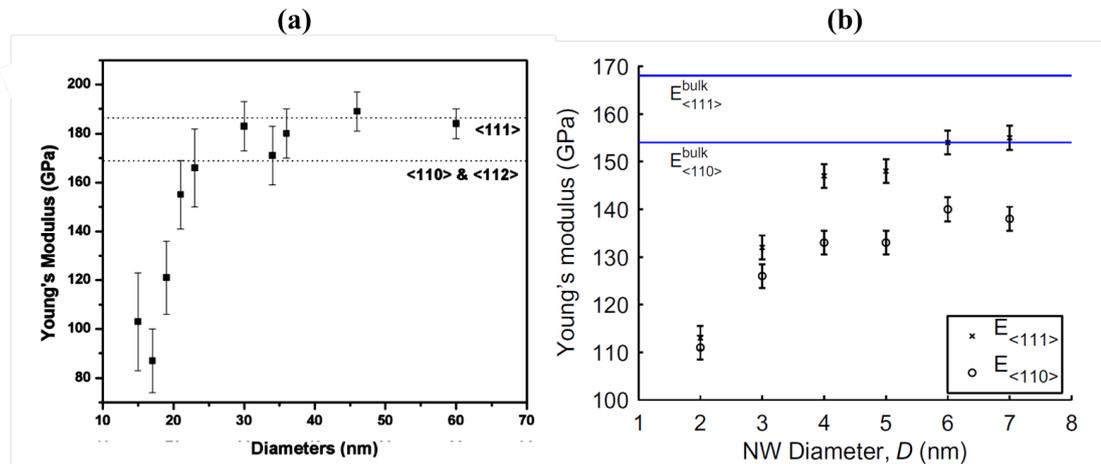


FIGURE 1.10 – Variation du module de Young en fonction du diamètre du NF (a) expérimentalement et (b) en simulation. Le module de Young diminue en fonction du diamètre du NF. Les figures sont extraites de [Zhuo9b] pour (a) et de [Kan10] pour (b).

L'effet de taille auquel nous nous intéressons dans cette thèse porte sur la transition fragile-ductile. Nous rappelons que, le silicium a un comportement fragile à l'état massif à température ambiante. Il se déforme majoritairement par propagation des fissures préexistantes. Par contre, les NFs de silicium déformés à température ambiante ont un comportement ductile. Comme nous l'avons déjà évoqué, les NOs comme les NFs, sont dépourvus de fissures en volume qui pourront s'ouvrir et relaxer les contraintes. De plus, à cause de leurs faibles dimensions, les mécanismes de formation de fissures (cf. figure 1.9) et de la multiplication de dislocations ne peuvent pas opérer [Öso9]. Les mécanismes possibles à travers lesquels l'énergie élastique pourra être évacuée sont la nucléation suivie par la propagation des dislocations et la rupture irréversible des liaisons. De plus, comme dans les NFs, le rapport surface sur volume est élevé, les surfaces sont dominantes et donc ces deux mécanismes s'initient, à priori, à partir de la surface.

1.5 Paramètres agissant sur la transition fragile-ductile à basses dimensions

Plusieurs études expérimentales et numériques, dans lesquelles les NFs/piliers sont pris comme des systèmes modèles, se sont intéressées à la transition fragile-ductile à basses dimensions. Les résultats de ces études montrent l'existence d'une telle transition. Cependant, nous remarquons une disparité, et même des contradictions, dans les résultats obtenus, notamment en ce qui concerne le comportement mécanique global et la taille caractéristique à laquelle la transition est supposée avoir lieu. Une comparaison entre les différentes études, employant des méthodes distinctes, nous mène à conclure que l'étude de la transition fragile-ductile à basses dimensions dépend de plusieurs paramètres. Dans la suite, nous présenterons quelques cas qui illustrent la disparité des résultats.

1.5.1 Mode de déformation

Expérimentalement, avec des tests de flexion, *Tang et al.* [Tan12] trouvent que les NFs de silicium d'axe $[111]$ ont un comportement ductile (figure 1.11-a). Du côté du NF qui subit des forces de compression, les auteurs notent la formation d'une zone amorphisée et des marches à la surface. La formation de ces dernières suggèrent que des événements de nucléation de dislocation ont eut lieu. Cependant les tests de tension, réalisés par les mêmes auteurs, montrent que les NFs ont un comportement fragile (figure 1.11-d), sans activité apparente de cisaillement par dislocations. Les simulations en dynamique moléculaire classique (figures 1.11-b et 1.11-c) réalisées par les mêmes auteurs confirment leurs résultats expérimentaux.

1.5.2 Axe de déformation

Des disparités dans les comportements mécaniques observés résultant d'un changement de l'axe de déformation sont obtenues expérimentalement et en simulation. Expérimentalement, *Han et al.* [Hano7b] (figure 1.12-a) trouvent que leurs NFs de silicium de diamètre 15-70 nm orientés suivant $[110]$ et déformés en tension sont ductiles avec un degré d'amorphisation prononcé comme celui trouvé par *Liu et al.* [Liu12]. Contrairement, pour des NFs de silicium de dimensions du même ordre de grandeur, *Zhu et al.* [Zhu09b] trouvent qu'en tension les NFs de silicium de diamètre 15-60 nm orientés suivant $[111]$ et $[112]$ ont un comportement fragile (figure 1.12-c). Dans leurs simulations en dynamique moléculaire classique, *Kang et al.* [Kan10] trouvent un résultat similaire. Les NFs de silicium déformés en tension suivant $[110]$ (figure 1.12-b), ont un comportement ductile alors que ceux déformés en tension suivant $[111]$ (figure 1.12-d), ont un comportement fragile. Ce résultat est aussi confirmé par *Liu et al.* [Liu12].

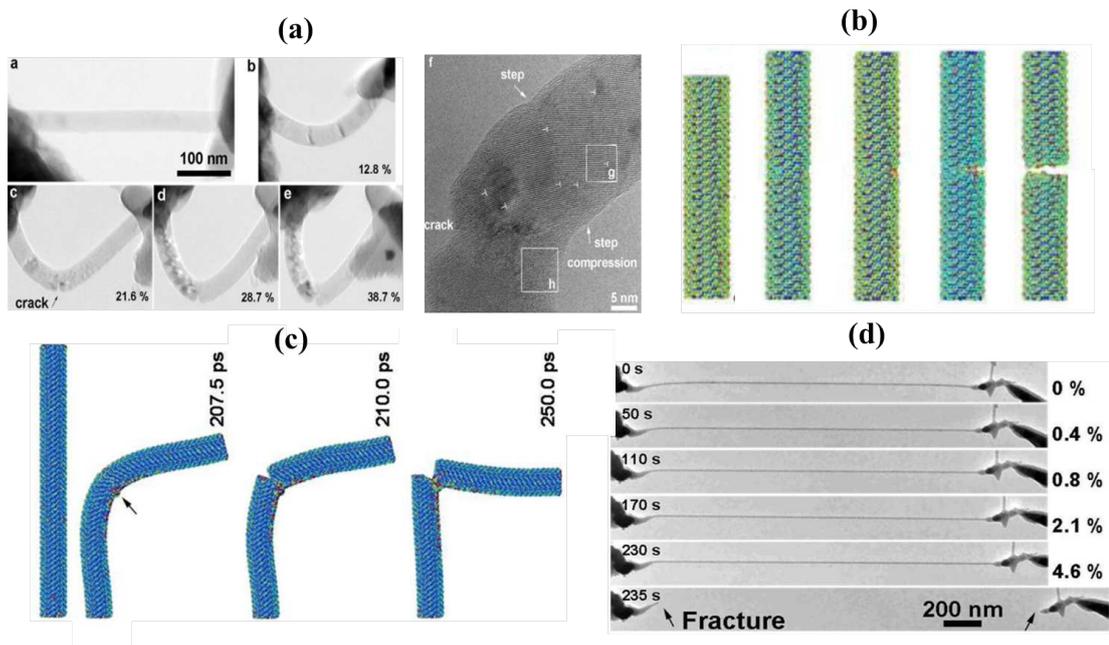


FIGURE 1.11 – Comportement mécanique des NFs de silicium de même axe de déformation, déformés (a et c) en flexion et (b et d) en tension. Les NFs ont un comportement ductile en flexion et un comportement fragile en tension. Figures extraites de [Tan12].

Une dépendance du comportement mécanique à l'axe de déformation, peut aussi être trouvée dans les tests de flexion réalisés sur des NFs de dimensions du même ordre de grandeur. En effet, *Zheng et al.* [Zhe09] trouvent que leurs NFs de silicium de diamètre 30-50 nm ($l > 10 \mu\text{m}$) orientés suivant [1 1 0] ont un comportement ductile. Par contre, *Stan et al.* [Sta12] et *Hoffmann et al.* [Hof06] trouvent que leurs NFs ($d = 20\text{-}60 \text{ nm}$ pour *Stan et al.* et $d = 100 \text{ nm}$ pour *Hoffmann et al.*) orientés, respectivement, suivant [1 1 2] et [1 1 1], ont un comportement fragile.

1.5.3 Effet de la température

Dans les échantillons de silicium de taille nanométrique, une transition de la fragilité vers la ductilité due à l'augmentation de la température peut aussi être observée (figure 1.13) comme le suggèrent plusieurs études expérimentales [Kor11 ; Kan13 ; Rab13]. La température à laquelle cette transition a lieu est nettement inférieure à celle dans le massif. Les auteurs ne précisent pas quelle corrélation pourrait exister entre la taille de l'échantillon et la température de cette transition. Cependant, la température de la transition dépend de plusieurs paramètres comme la géométrie de l'échantillon,

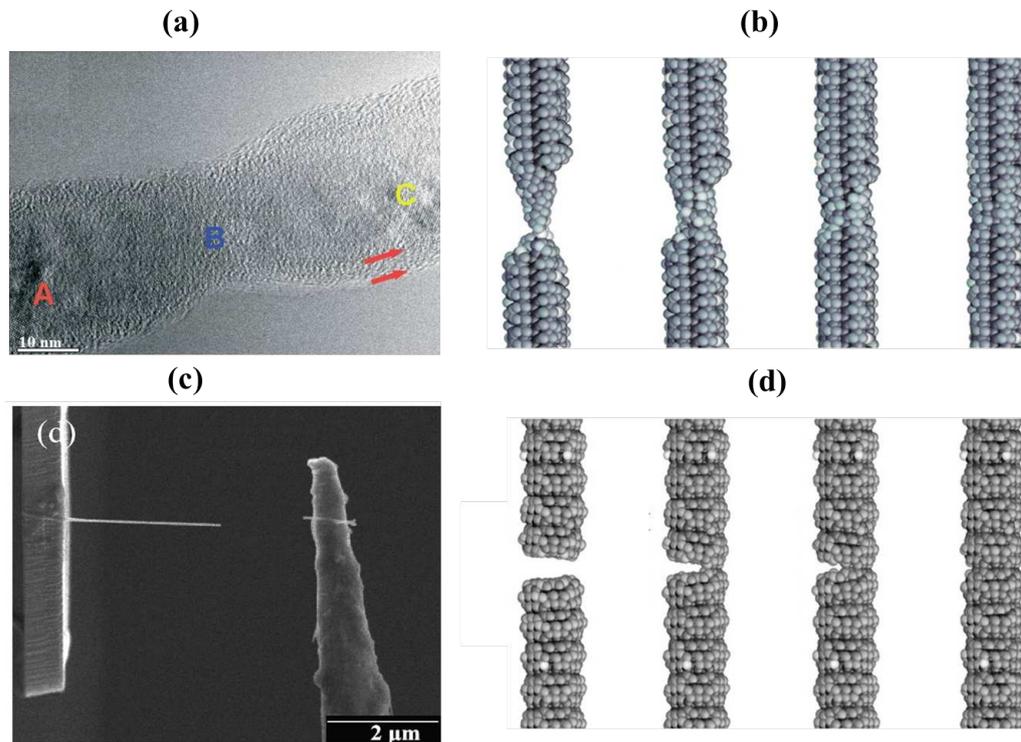


FIGURE 1.12 – Comportement mécanique des NFs de silicium déformés suivant (a et b) $[1\ 1\ 0]$ et (c et d) $[1\ 1\ 1]$ en tension. La figure (a) est extraite de [Hano7b], (b et d) de [Kan10] et (c) de [Zhuo9b].

l'orientation de l'axe de déformation, la pureté, la densité de dislocations et de défauts initiale, le mode de déformation et la vitesse de déformation utilisée.

1.5.4 État de la surface, matériau et vitesse de déformation

À part l'axe et le mode de déformation, d'autres paramètres peuvent influencer le comportement mécanique. Tout d'abord, l'état de la surface, qui dépend principalement de la méthode d'élaboration utilisée pour produire les NFs, peut avoir un impact majeur. Les NFs produits par la méthode des faisceaux d'ions focalisés (FIB) sont supposés avoir une surface de rugosité élevée en comparaison aux NFs élaborés par la méthode de croissance VLS (*Vapor Liquid Solid*). La rugosité élevée se traduit par une augmentation de nombre de sources en surface susceptibles d'être activées pour nucléer des dislocations. Par conséquent, une surface rugueuse peut promouvoir la ductilité.

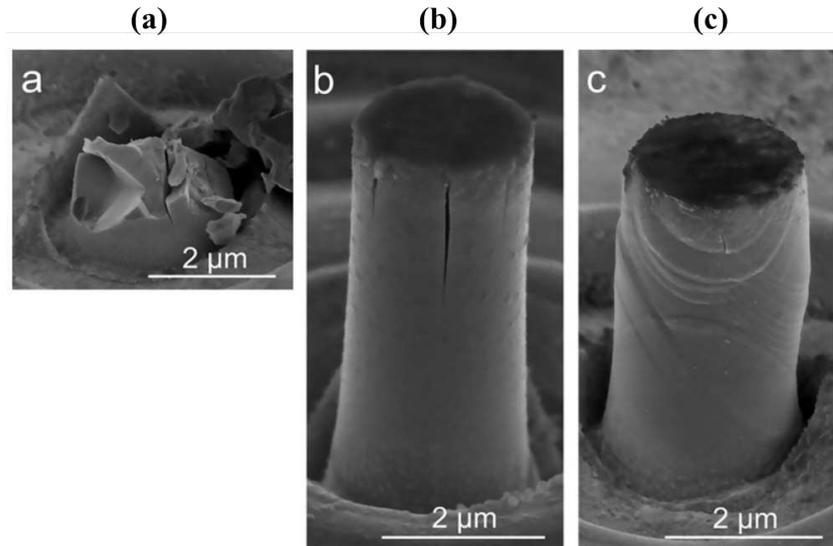


FIGURE 1.13 – Transition fragile-ductile due à l’augmentation de la température dans les piliers de silicium de diamètre $2\ \mu\text{m}$ déformés en compression à (a) 25°C , (b) à 200°C et (c) à 500°C . À température ambiante (a), le pilier de silicium a un comportement purement fragile. À 200°C (b), le pilier a un comportement ductile et fragile à la fois. On observe la formation d’une fissure et des traces de cisaillement à la surface. À 500°C (c), le pilier a un comportement purement ductile. On observe une plasticité prononcée marquée par les nombreuses traces de cisaillement laissées en surface. Figures extraites de [Kor11].

Par ailleurs, le diamètre auquel la transition fragile-ductile a lieu dépend aussi du matériau semi-conducteur. *Östlund et al.* [Öso9] trouvent dans les tests de compression de piliers de silicium que le diamètre à la transition est au voisinage de $300\ \text{nm}$, tandis que pour les piliers d’arséniure de gallium, les auteurs [Ös11] s’attendent à un diamètre critique de transition au moins deux fois plus grand.

Finalement, des NFs de mêmes dimensions peuvent avoir un comportement ductile ou fragile selon la vitesse utilisée pendant le test de déformation. En fait, les vitesses de déformation élevées mènent à des diamètres à la transition plus petits. Dans les tests de compressions réalisés à 200°C sur des piliers de silicium d’axe $\langle 1\ 2\ 3 \rangle$ (473K) avec une vitesse de déformation de l’ordre de $0.3 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$, *Rabier et al.* [Rab13] estiment un diamètre à la transition fragile-ductile autour de $1000\ \text{nm}$, alors que *Östlund et al.* [Öso9] trouvent un diamètre de l’ordre de $300\ \text{nm}$ lorsqu’ils déforment, à température ambiante (300K), les piliers de silicium d’axe $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ avec une vitesse de $2.3 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$.

Comme nous venons de le voir, l’étude de la transition fragile-ductile dépend de plusieurs paramètres. Ainsi, une comparaison entre les différentes études expérimentales et numériques doit être faite avec précaution, notamment parce que plusieurs de

ces paramètres sont parfois variés simultanément. Les simulations numériques, particulièrement la dynamique moléculaire classique, semblent être un outil adapté pour ce genre d'étude où une résolution à l'échelle atomique est nécessaire et où un contrôle sur les différents paramètres peut être assuré.

1.6 Problème de définition

Dans toutes les études présentées ci-dessus, la ductilité et la fragilité sont définies comme suit : la ductilité correspond à un comportement mécanique où les dislocations sont responsables, en grande partie, de l'évacuation de l'énergie élastique emmagasinée. L'échantillon, dans ce cas, se déforme globalement par cisaillement sur les plans de glissement activés. La fragilité, correspond aux comportements mécaniques où une ouverture d'une cavité/formation d'une fissure rompt le NF provoquant la relaxation des contraintes.

Cependant, cette définition basée essentiellement sur l'aspect de l'échantillon à la fin de la déformation, ne prend pas en compte le rôle des dislocations lorsque le comportement paraît fragile et ne permet pas de déterminer le type du comportement dans des cas où les mécanismes de propagation de fissures et de propagation de dislocations sont en compétition. Il est donc impératif d'établir une définition plus précise de la ductilité et de la fragilité pour classer les comportements des NFs déformés.

1.7 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons discuté, à partir de la littérature, la plasticité et la fracture du silicium et nous avons vu que deux types de transition fragile-ductile peuvent être distingués : une contrôlée par la température et l'autre par la taille de l'échantillon. Dans cette thèse, nous nous intéressons à cette dernière, et éventuellement à l'influence de la température sur la taille critique à la transition.

Nous avons vu également que les NFs de silicium sont des systèmes modèles pour entamer une étude de la transition fragile-ductile à basses dimensions. En fait, plusieurs méthodes d'élaboration et de déformation peuvent être employés mais nous avons choisi d'aborder ce sujet via une étude numérique.

De plus, nous avons vu que l'étude de la transition fragile-ductile à basses dimensions dépend de plusieurs paramètres. Nous allons dans cette étude nous intéresser à identifier des paramètres cruciaux jouant un rôle sur la transition afin d'apporter des éléments de réponse expliquant cette transition. Finalement, nous avons noté qu'il est nécessaire d'établir une définition plus précise de la ductilité et de la fragilité qui

puisse prendre en compte le rôle des dislocations dans les divers comportements mécaniques.

2

PROCÉDURE DE SIMULATION ET SYSTÈME MODÈLE

Sommaire

2.1	Les simulations numériques : généralités	33
2.2	Modèles d'interaction entre atomes	35
2.2.1	Potentiel de Stillinger-Weber modifié	37
2.2.2	Potentiel MEAM	38
2.3	Simulation statique : Minimisation d'énergie	41
2.4	Dynamique moléculaire classique	43
2.4.1	Algorithme de Verlet	43
2.4.2	Simulations dans le système canonique : \mathcal{NVT}	44
2.5	Validation des potentiels	46
2.5.1	Constantes d'élasticité	46
2.5.2	Température de fusion	48
2.5.3	Contrainte de rupture critique : σ_c	48
2.5.4	Contrainte de cisaillement critique : τ_c	51
2.5.5	Paramètre de ductilité : A	52
2.6	Élaboration des nano-fils et essais de déformation	54
2.6.1	Elaboration des NFs de silicium	54
2.6.2	État de la surface	56
2.6.3	Essais de déformation et suivi du système	58
2.6.4	Visualisation	61
2.7	Conclusions	62

Dans ce chapitre nous présenterons la méthode de simulation utilisée dans cette thèse, la dynamique moléculaire classique. Nous commencerons tout d'abord par une présentation des potentiels inter-atomiques utilisés pour décrire les interactions entre les atomes de silicium : une version modifiée du potentiel de Stillinger-Weber et deux paramétrisations différentes du potentiel MEAM. Ensuite, nous présenterons des paramètres pertinents pour l'étude du silicium fortement déformé, calculés pour les potentiels utilisés et comparés aux valeurs *ab-initio*. Nous finirons ce chapitre par une description de la procédure suivie pour élaborer et déformer les structures modèles simulées, les nano-fils. Les méthodes de visualisation et de quantification utilisées pour suivre l'évolution du système seront aussi expliquées.

2.1 Les simulations numériques : généralités

Les simulations numériques jouent un rôle important dans la découverte scientifique aujourd'hui. D'une part elles constituent une liaison entre l'expérience et la théorie, d'autre part elles permettent d'avancer vers des nouveaux territoires en extrapolant les résultats des modèles théoriques vers des régimes (l'ensemble des conditions qui peuvent se présenter dans une expérience) difficilement atteignables expérimentalement.

L'ingrédient essentiel d'une simulation numérique est un modèle théorique préalablement construit à partir des observations et des mesures expérimentales. Dans ces modèles une large partie de la complexité, rencontrée expérimentalement, peut ne pas être pris en compte dans les équations mathématiques tant que le comportement "réel" du système est respecté.

Dans certains cas une simulation est capable de reproduire des conditions expérimentales réelles. Elle servira donc à estimer la capacité des modèles théoriques utilisés à prédire le comportement physique réel et dans les conditions pour lesquelles ils étaient construits. D'autre part, en permettant de réaliser des "expériences numériques" sur des systèmes complexes avec un large nombre de degrés de liberté et dans des régimes difficiles à atteindre expérimentalement (par exemple température ou densité élevée), une simulation numérique est capable d'explorer de nouveaux domaines physique et par suite de nous renseigner sur l'applicabilité des modèles physiques actuels dans les cas extrêmes non testés jusqu'à présent, parfois par manque des outils technologiques nécessaires. Ce degré de complexité supplémentaire pris en compte en simulation est déterminant pour construire des modèles théoriques universels.

La figure 2.1 montre plusieurs méthodes de simulations numériques avec leurs échelles de temps et de dimensions physiques caractéristiques correspondantes (*ab-initio*, dynamique moléculaire, dynamique des dislocations, éléments finis...). La dynamique moléculaire classique, la méthode utilisée dans cette thèse, se situe en dimensions à l'échelle nanométrique et en temps dans une gamme allant des pico-secondes à quelques nano-secondes. Cette méthode est particulièrement bien adaptée pour notre étude, car nous aurons besoin de simuler pendant des centaines de pico-secondes, la déformation des systèmes contenant entre quelques milliers d'atomes et quelques millions d'atomes. En plus, l'avantage que cette méthode offre est la possibilité d'accéder à des détails à l'échelle atomique permettant une description détaillée des mécanismes mis en jeu, ce qui est difficilement réalisable expérimentalement. L'usage des méthodes dites premiers principes (*ab-initio*) basées sur la mécanique quantique (théorie de la fonctionnelle de la densité par exemple) serait préférable car ces méthodes sont beaucoup plus précises, mais elles sont pratiquement impossible à mettre en œuvre à l'échelle requise.

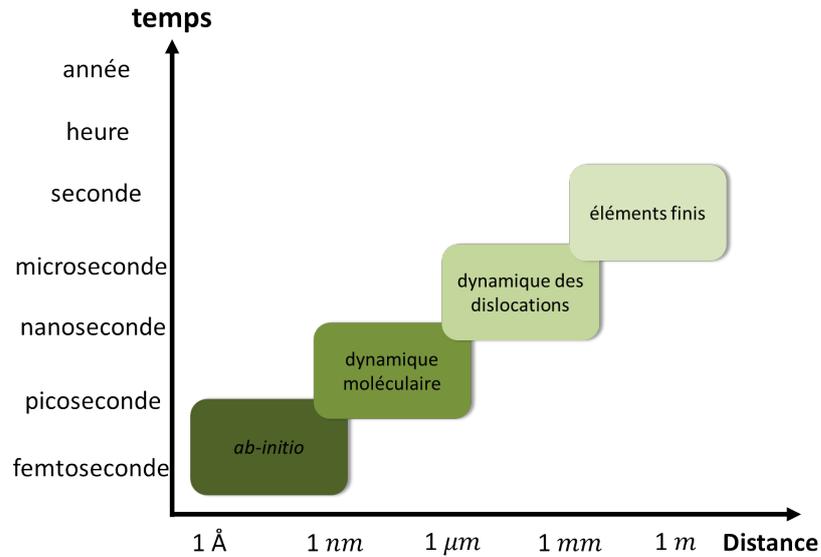


FIGURE 2.1 – Différentes méthodes de simulation avec leurs échelles de distance et de temps correspondants.

L'usage de la mécanique Newtonienne, au lieu de la mécanique quantique, à l'échelle des atomes se justifie en comparant la distance moyenne a entre les atomes voisins à la longueur d'onde thermique de De Broglie Λ définie comme suit :

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{Mk_B T}} \quad (2.1)$$

où M est la masse atomique, T est la température, K_B est la constante de Boltzmann et \hbar est la constante de Planck. Les effets quantiques ne deviennent importants que pour des systèmes de faible masse atomique ou à faible température T (inférieure à la température de Debye).

Dans nos simulations en dynamique moléculaire classique, on se trouve dans un régime de température relativement élevée, le rapport $\frac{\Lambda}{a} \ll 1$ est faible (à température ambiante ce rapport vaut $\frac{\Lambda}{a}|_{Si} = 0.037$ pour le silicium) et l'approximation classique est donc justifiée.

2.2 Modèles d'interaction entre atomes

L'énergie totale d'un système isolé, non-contraint et composé de N particules en interaction s'exprime par l'Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H}(\{\mathbf{r}\}) = \mathcal{T} + \mathcal{U} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \mathcal{U}(\{\mathbf{r}\}) \quad (2.2)$$

où \mathcal{T} est l'énergie cinétique totale, \mathcal{U} est l'énergie potentielle totale, m_i est la masse d'un atome, N est le nombre totale d'atomes, $\{\mathbf{r}\} \equiv \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ où \mathbf{r}_i est le vecteur position de l'atome i et $\dot{\mathbf{r}}_i$ son vecteur vitesse correspondant.

Dans un tel système, la force agissant sur un atome quelconque i résulte de son interaction avec tous les autres atomes et elle s'écrit comme l'opposé du gradient de l'énergie potentielle totale comme suit :

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{U}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.3)$$

La plupart des propriétés physiques vont dépendre du calcul des forces, d'où l'importance d'avoir un potentiel inter-atomique capable de bien décrire les interactions entre les atomes.

Actuellement, la plupart des potentiels sont des potentiels *semi-empiriques*, ils ont une forme fonctionnelle construite en se basant sur la mécanique quantique (théorie des premiers-principes) et leurs paramètres sont ajustés sur des calculs *ab-initio* et des résultats expérimentaux. Ce type de potentiel est supposé être plus transférable que les potentiels empiriques, avec un pouvoir prédictif plus élevé. C'est le cas des potentiels utilisés dans cette thèse.

L'un des aspects d'une interaction inter-atomique qu'un potentiel doit reproduire est la tendance des atomes à se repousser lorsque la distance entre eux diminue. De ce fait, les solides ont une résistance naturelle en compression. Bien que ce comportement soit quantique à l'origine, il est relativement facile de le modéliser par une augmentation de l'énergie potentielle lorsque la distance entre les atomes diminue.

Un autre aspect lié à l'interaction inter-atomique est la tendance des atomes à se rapprocher dû à la force attractive qui s'exerce entre eux lorsqu'ils sont écartés les uns des autres. De ce fait, les atomes s'unissent ensemble sous différentes formes pour former des structures variées, comme par exemple les molécules et les cristaux.

Comme le montre la figure 2.2, lorsque la distance de séparation entre deux atomes de silicium diminue, l'énergie potentielle totale diminue quel que soit le potentiel. Cette énergie passe par un minimum global d'énergie ϵ_0 (correspondant dans le cas du silicium à l'énergie de cohésion) lorsque la distance de séparation entre les atomes voisins est égale à la distance d'équilibre. Pour une distance de séparation inférieure à

la distance d'équilibre, l'énergie potentielle augmente rapidement et devient positive (force répulsive). Pour une distance de séparation supérieure à la distance d'équilibre l'énergie potentielle augmente doucement, tend vers zéro mais reste négative (force attractive).

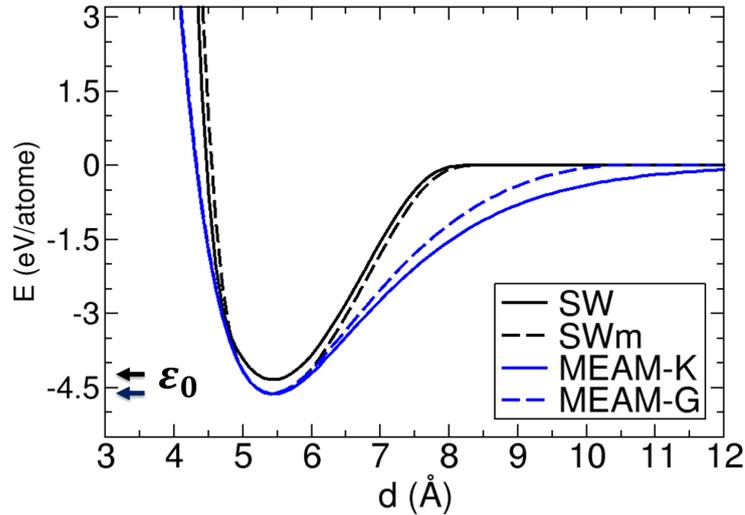


FIGURE 2.2 – Énergie potentielle en fonction du paramètre de maille calculée pour le potentiel de Stillinger-Weber original (SW) et pour les autres potentiels utilisés dans cette thèse.

L'un des potentiels les plus anciens utilisés en dynamique moléculaire est le potentiel de Lennard-Jones (LJ) [Jon24a; Jon24b], qui est un potentiel de paire. L'énergie potentielle totale du système s'exprime comme une somme des énergies d'interaction entre deux corps et elle prend la forme suivante :

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}_{ij}) = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.4)$$

Les matériaux qui sont correctement modélisés avec ce potentiel sont les gaz rares dont les couches de valence sont remplies et ne peuvent interagir avec leur environnement qu'à travers les forces de van der Waals. Avec un tel potentiel les structures compactes sont favorisées, par suite pour un matériau semiconducteur à liaisons covalentes comme le silicium, ce potentiel est incapable de stabiliser la structure cubique diamant. Pour cette raison, ainsi que pour d'autres, ce potentiel n'est pas adéquat pour modéliser les interactions dans le silicium.

Un moyen de créer un potentiel supérieur aux potentiels de paires et de mieux modéliser les interactions inter-atomiques, est d'inclure les contributions des termes à 3 corps, 4 corps, \dots , N corps à l'énergie potentielle totale :

$$u = \sum_{i < j} u_2(i, j) + \sum_{i < j < k} u_3(i, j, k) + \dots + \sum_{i < \dots < N} u_N(1, \dots, N) \quad (2.5)$$

où i, j et k indiquent les atomes du système et N est le nombre total d'atomes.

Avec cette méthode, il faut que la contribution des termes supplémentaires à l'énergie potentielle converge rapidement pour que le temps de calcul ne soit pas prohibitif et pour être capable de choisir un critère d'arrêt (*truncation scheme*) en évitant de créer des discontinuités dans le calcul.

2.2.1 Potentiel de Stillinger-Weber modifié

Dans sa version originale, le potentiel de Stillinger-Weber (SW) [Sti85] contient un terme d'interaction entre 2 corps et un terme d'interaction entre 3 corps (équation 2.6 à 2.9). Ce potentiel a une forme fonctionnelle relativement simple par rapport aux autres potentiels semi-empiriques car il ressemble à un potentiel de paire auquel on a ajouté une contribution d'un terme à 3 corps. Le terme d'interaction à 3 corps Φ_3 (équation 2.9) est proportionnel à $(\cos \theta_{kij} + \frac{1}{3})^2$ où θ_{kij} est l'angle entre une liaison ij et une liaison ik . Ce terme était conçu pour favoriser, à l'équilibre, la structure cubique diamant du silicium et donc pénaliser toute déviation des angles par rapport à la structure tétraédrique*. ϵ et σ sont des paramètres d'échelle pour l'énergie et la distance, respectivement. Ces deux paramètres vont fixer l'énergie de cohésion et la distance d'équilibre. Cette dernière correspond au paramètre de maille a_0 de la structure cubique diamant†.

Les paramètres restants A, B, p, q, λ et γ permettent d'ajuster les termes à 2 corps et à 3 corps en fonction des distances inter-atomiques et des angles.

$$u = \sum_{i < j} \Phi_2(i, j) + \sum_{\substack{i \neq j \\ j < k}} \Phi_3(i, j, k) \quad (2.6)$$

$$= \sum_{i < j} \epsilon \phi_2(r_{ij}) + \sum_{\substack{i \neq j \\ j < k}} \epsilon \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{kij}) \quad (2.7)$$

où

*. $\theta_0 = 109.74^\circ$ et $\cos \theta_0 = -\frac{1}{3}$.

†. $a_0 = 5.431 \text{ \AA}$.

$$\phi_2(r_{ij}) = A \left[B \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^p - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^q \right] \exp \left[\left(\frac{r_{ij}}{\sigma} - a \right)^{-1} \right] \quad (2.8)$$

$$\phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{kij}) = \lambda \left(\cos \theta_{kij} + \frac{1}{3} \right)^2 \exp \left[\gamma \left(\frac{r_{ij}}{\sigma} - a \right)^{-1} + \gamma \left(\frac{r_{ik}}{\sigma} - a \right)^{-1} \right] \quad (2.9)$$

Bien que le potentiel **SW** original était conçu pour une meilleure modélisation des interactions entre les atomes du silicium, il présente par contre des défauts qui limitent son utilisation dans le cadre de cette thèse. Par exemple, la phase du silicium amorphe qu'il génère a une densité élevée avec une concentration incorrecte des atomes surcoordonnés (sur-estimation du nombre de liaisons par atome). Il présente un glissement non physique dans la direction d'anti-maillage en compression (voir annexe A) et il n'est pas adapté pour simuler la propagation de la fracture, un comportement mécanique essentiel dans le cadre de l'étude de la fragilité dans cette thèse. Pour tenter de se débarrasser de ces inconvénients, nous avons utilisé une paramétrisation différente pour ce potentiel (voir le tableau B.1 de l'annexe B pour les valeurs des paramètres utilisées).

La nouvelle paramétrisation [Piz13] affecte l'ensemble des paramètres du potentiel, mais surtout le paramètre λ intervenant dans le terme d'interaction à 3 corps (équation 2.9). L'augmentation de la valeur de ce paramètre semble rendre le potentiel mieux adapté pour l'étude de la propagation de la fracture et des dislocations et permet aussi une meilleure modélisation des propriétés plastiques (voir [Piz13]).

Pour conserver les avantages de la version originale du potentiel **SW**, il était aussi nécessaire d'ajuster le reste des paramètres afin de reproduire les bonnes valeurs des constantes d'élasticité, la distance d'équilibre, l'énergie de cohésion, de formation des lacunes et des interstitiels.

2.2.2 Potentiel MEAM

Le potentiel **MEAM** (*Modified Embedded Atom Model*) appartient à la famille des potentiels **EAM** (*Embedded Atom model*) qui décrivent l'atome comme une particule immergée dans un environnement électronique. Ce type de potentiel est donc convenable pour modéliser les interactions dans les métaux dans lesquels les électrons sont libres et partagés par plusieurs atomes. Dans ces matériaux, l'interaction à plusieurs corps est différente de celle dans les semiconducteurs et donc doit être traitée différemment. En modifiant le **EAM**, Baskes [Bas87; Bas89; Bas92; Bas99] a pris en compte le caractère directionnel des liaisons covalentes présents dans les semiconducteurs. Ceci a permis de modéliser, avec la même forme fonctionnelle, les interactions inter-atomiques dans une variété de matériaux [Lee01; Lee03; Lee05a; Kim06; Lee06] ainsi que dans des systèmes binaires composés de métaux différents [Shio3; Lee05b] ou bien d'un métal et d'un semiconducteur [Ryu09; Tim11].

Dans nos simulations on a utilisé deux paramétrisations différentes du potentiel **MEAM** :

- **MEAM-G** : paramétrisation modifiée par rapport à celle utilisée par *Lee et al.* [Lee07a]
- **MEAM-K** : paramétrisation utilisée par *Kang et al.* [Kan10]

Ces deux paramétrisations sont choisies car elles permettent de reproduire les bonnes valeurs des constantes d'élasticité en comparaison à celles obtenues expérimentalement et/ou en calcul *ab-initio*. En plus, la paramétrisation **MEAM-K** a été utilisé dans une étude précédente [Kan10] et a permis de reproduire le comportement fragile du silicium. La paramétrisation **MEAM-G** a permis de reproduire les deux comportements mécaniques ductile et fragile d'où l'intérêt de son utilisation dans le cadre de cette étude.

Dans les deux cas, la forme fonctionnelle est la suivante :

$$u = \sum_i \left[F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} S_{ij} \phi(r_{ij}) \right] \quad (2.10)$$

Le premier terme de l'équation 2.10, $F(\rho_i)$, représente l'énergie potentielle au site de l'atome i se trouvant dans une densité électronique ρ_i , S_{ij} est une fonction d'écrantage de l'interaction entre l'atome i et l'atome j et $\phi(r_{ij})$ est la fonction de paire correspondante lorsque l'atome i et l'atome j sont séparés d'une distance r_{ij} .

On a :

$$F(\rho_i) = A E_c \left(\frac{\rho_i}{\rho_{ref,e}} \right) \ln \left(\frac{\rho_i}{\rho_{ref,e}} \right) \quad (2.11)$$

La fonction $F(\rho_i)$ de l'équation 2.11, est affectée par le paramètre d'échelle A et se calcule à travers l'énergie de cohésion E_c , la densité électronique dans une structure de référence $\rho_{ref,e}$ et la densité électronique au site de l'atome i , ρ_i . Cette dernière se calcule à son tour à partir des densités électroniques partielles ρ_i^0 , ρ_i^1 , ρ_i^2 et ρ_i^3 (équations 2.12 à 2.14).

$$\rho_i = \frac{2\rho_i^{(0)}}{1 + \exp \left[- \sum_{l=1}^3 t^{(l)} \left(\frac{\rho_i^{(l)}}{\rho_i^{(0)}} \right)^2 \right]} \quad (2.12)$$

Les termes $f^{(1)}(r_{ij})$ et $f^{(1)}(r_{ik})$ dans les équations 2.13 et 2.14 sont les densités électroniques atomiques résultant de la présence de l'atome j et de l'atome k au voisinage de l'atome i , à des distances r_{ij} et r_{ik} respectivement.

$$\left(\rho_i^{(l)}\right)^2 = \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} S_{ij} S_{ik} f^{(l)}(r_{ij}) f^{(l)}(r_{ik}) P^{(l)}(\cos \theta_{kij}) \quad (2.13)$$

$$f^{(l)}(r_{ij}) = \exp \left[-\beta^{(l)} \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - 1 \right) \right] \quad (2.14)$$

Le paramètre r_e de l'équation 2.14 correspond à la distance d'équilibre entre les premiers voisins dans la structure de référence et $P^{(l)}(\cos \theta_{kij})$ sont les polynômes de Legendre. Le terme d'écrantage S_{ij} (équations 2.10 à 2.13) est le produit des facteurs d'écrantage S_{ikj} résultant de la présence des atomes k au voisinage de la liaison ij (équation 2.15).

Le facteur d'écrantage S_{ikj} se calcule par une simple construction géométrique en considérant que les atomes i et j se trouvent sur une ellipse d'excentricité C_{ikj} . La position de l'atome k par rapport à cette ellipse (figure 2.3) va déterminer le degré d'écrantage qu'exerce l'atome k sur la liaison ij . En effet si l'atome k se trouve à l'extérieur de l'ellipse externe définie par le paramètre C_{max} alors il n'exerce aucun écrantage sur la liaison ij . Par contre si l'atome k se trouve à l'intérieur de l'ellipse définie par le paramètre C_{min} , alors il écrante complètement l'interaction entre les atomes i et j . Pour une position intermédiaire entre les deux ellipses internes et externes ($C_{min} < C_{ikj} < C_{max}$), l'écrantage va dépendre de la position relative de l'atome k par rapport à la liaison ij (équation 2.16, 2.17, 2.18).

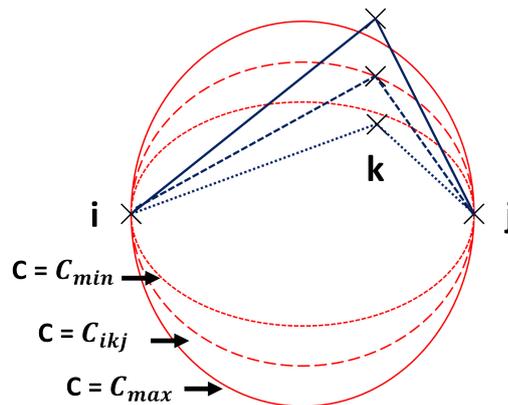


FIGURE 2.3 – Degré d'écrantage exercé par l'atome k sur la liaison ij . L'écrantage dépend de la position relative de l'atome k par rapport aux deux ellipses correspondantes aux paramètres C_{min} et C_{max} .

$$S_{ij} = \prod_{k \neq i, j} S_{ikj} \quad (2.15)$$

$$S_{ikj} = \begin{cases} 0 & x_{ikj} < 0 \\ [1 - (1 - x_{ikj})^4]^2 & 0 \leq x_{ikj} \leq 1 \\ 1 & x_{ikj} \geq 1 \end{cases} \quad (2.16)$$

avec

$$x_{ikj} = \frac{C_{ikj} - C_{\min}}{C_{\max} - C_{\min}} \quad (2.17)$$

$$C_{ikj} = \frac{1 - \cos^2 \theta_{kij}}{\left(\frac{r_{ij}}{r_{ik}} - \cos \theta_{kij}\right) \cos \theta_{kij}} \quad (2.18)$$

Au total, le potentiel MEAM (pour les deux paramétrisations) contient 14 paramètres indépendants, 4 paramètres pour l'équation d'état [Ros84; Lee05a; Lee07a] (E_c , r_e , r_c et B^\ddagger où B est le module de déformation isostatique), 7 paramètres pour les densités électroniques ($\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$, $\beta^{(3)}$, $t^{(1)}$, $t^{(2)}$, $t^{(3)}$), 1 paramètre d'échelle (A) et 2 paramètres d'écrantage (C_{\min} et C_{\max}). Les valeurs des paramètres utilisées pour les deux versions du potentiel **MEAM** figurent dans le tableau B.2 de l'annexe B.

2.3 Simulation statique : Minimisation d'énergie

Selon la loi de distribution de Boltzmann, la probabilité de trouver un système dans le micro-état $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$ diminue exponentiellement lorsque l'énergie de ce micro-état augmente. Cette dépendance exponentielle signifie qu'à des faibles températures, le système se trouve dans une configuration proche d'un état métastable et l'énergie des atomes est faible pour pouvoir franchir les barrières d'énergie (figure 2.4-a).

La méthode de minimisation d'énergie consiste à trouver le minimum de la fonction de l'énergie potentielle $\mathcal{U}(\{\mathbf{r}\})$ et de trouver la configuration relaxée du système connaissant la forme de l'interaction entre les atomes donnée par les potentiels interatomiques. C'est une simulation qui ne fait pas intervenir les vitesses des atomes. C'est donc une simulation statique où la progression du système vers l'état métastable se fait indépendamment du temps.

‡. Le module de déformation isostatique intervient dans l'équation d'état à travers le paramètre $\alpha = \sqrt{\frac{9B\Omega}{E_c}}$.

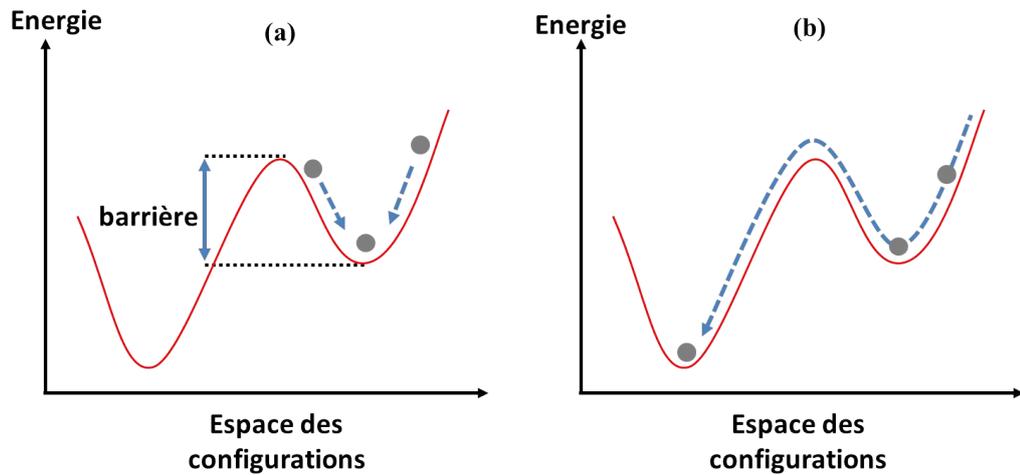


FIGURE 2.4 – (a) Exemple d’une simulation de minimisation d’énergie. Les atomes se déplacent vers un minimum métastable du potentiel et ne peuvent pas franchir la barrière d’énergie. (b) En présence d’une température suffisamment élevée, exemple d’une simulation en dynamique moléculaire classique, la barrière d’énergie peut être franchie.

Plusieurs algorithmes de minimisation d’énergie existent tels que le gradient simple (*Steepest-descent method*) [Jamo4] et le gradient conjugué (*Conjugate gradient relaxation*) [Jamo4]. L’idée générale derrière ces méthodes est de partir d’une configuration initiale représentée par le vecteur $\mathbf{R} \equiv \{x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N\}$ puis de calculer le vecteur force $\mathbf{F} \equiv \{f_{x_1}, f_{y_1}, f_{z_1}, \dots, f_{x_N}, f_{y_N}, f_{z_N}\}$ associé à cette configuration à partir de l’équation :

$$\mathbf{F} = -\vec{\nabla}u(\mathbf{R})$$

Cette opération est répétée sur plusieurs itérations en déplaçant le vecteur \mathbf{R} d’un petit pas sur chaque itération jusqu’à ce que la force calculée \mathbf{F} devienne suffisamment petite, ou bien jusqu’à ce qu’un autre critère d’arrêt soit vérifié, comme par exemple l’erreur relative sur les énergies §. L’algorithme agit ainsi de manière à faire déplacer le système dans la direction qui diminue l’énergie potentielle.

L’algorithme de minimisation qu’on a utilisé dans nos calculs est celui du gradient conjugué ; c’est un algorithme plus performant que celui du gradient simple et qui permet de trouver les minima de la fonction de l’énergie potentielle rapidement en suivant lors de la minimisation les directions conjuguées.

Il faut mentionner que quel que soit l’algorithme de minimisation utilisé, le minimum trouvé peut être un minimum local métastable ; il peut en effet exister des

§. $\frac{\Delta E}{E} < \epsilon$ où ϵ est l’erreur relative sur l’énergie.

minima encore plus profonds que la méthode de minimisation peut ne pas trouver car la recherche s'est arrêtée dès que le premier minimum est atteint. Une méthode plus performante pour rechercher les minima absolus est celle qui emploie la température (comme le *simulated annealing*) pour permettre au système de franchir les barrières d'énergie locales et d'explorer une plus grande partie de l'espace des configurations (figure 2.4-b).

2.4 Dynamique moléculaire classique

La dynamique moléculaire classique, décrit la dynamique des atomes et permet de suivre l'évolution de leur trajectoire dans l'espace des phases $\{\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}\}$ au cours du temps. Ceci se fait en intégrant numériquement l'équation du mouvement classique de Newton (équation 2.19).

$$m_i \cdot \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{U}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad i = 1, \dots, N \quad (2.19)$$

L'intégration de cette équation va produire dans l'espace des phases et pour chaque atome du système, une trajectoire $\{\mathbf{r}_i, \dot{\mathbf{r}}_i\}$. La position \mathbf{r}_i et la vitesse $\dot{\mathbf{r}}_i$ de l'atome i dépend de son interaction avec le reste des atomes du système. À travers ces interactions, qui dépendent du choix du potentiel, nous pourrons calculer la moyenne temporelle des propriétés thermodynamiques du système.

2.4.1 Algorithme de Verlet

Pour intégrer les équations de mouvement dans nos simulations en dynamique, nous avons utilisé l'algorithme de Verlet [Ver67] tel qu'il est implémenté dans le code de calcul LAMMPS [Pli95]. L'algorithme de Verlet [Ver67] est un intégrateur symplectique [Ver67] simple à utiliser pour intégrer une équation différentielle ordinaire telle que l'équation du mouvement de Newton (équation 2.19). Il permet d'avoir une précision d'ordre $\mathcal{O}(\Delta t^4)$ [¶] en comparaison à la méthode d'Euler (précision $\mathcal{O}(\Delta t^2)$) où Δt est le pas du temps.

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t) \equiv \mathbf{a}_i(t) = \frac{[\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - 2\mathbf{r}_i(t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t)]}{(\Delta t)^2} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (2.20)$$

¶. $\mathcal{O}(\Delta t^4)$ est un polynôme en Δt dont le terme le plus petit est d'ordre 4.

on aura donc :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \ddot{\mathbf{r}}_i(t) \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.21)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.22)$$

L'équation 2.22, permet de déterminer la position d'un atome i à l'instant $t + \Delta t$, connaissant sa position à deux instants consécutifs t et $t - \Delta t$. La force \mathbf{f}_i agissant sur cet atome se calcule à partir de l'équation 2.3. En répétant ce calcul sur plusieurs itérations, nous obtenons la trajectoire de l'atome i dans l'espace des phases. Dans ce formalisme, le calcul de la vitesse n'apparaît pas explicitement ; si on souhaite néanmoins évaluer la vitesse de l'atome i à l'instant t , il faut connaître sa position à l'instant $t + \Delta t$. D'autres variantes de l'algorithme de Verlet existent qui permettent d'évaluer la position et la vitesse de l'atome au même instant [Fre01 ; Bul06].

L'énergie totale du système doit se conserver lorsque l'équation du mouvement est intégrée correctement. Pour éviter la divergence de l'énergie totale au cours de l'intégration, un pas de temps Δt convenable doit être utilisé. Il est préférable que Δt soit le plus grand possible pour minimiser le temps de la simulation mais suffisamment petit pour générer des trajectoires correctes pour les atomes et mener à une bonne description de la dynamique du système. Un Δt typique pour des simulations de dynamique moléculaire dans les solides est de l'ordre du centième de l'inverse de la fréquence de Debye ν_D , cette fréquence étant définie comme la fréquence maximale de vibration du réseau cristallin dans le solide ; elle est de l'ordre de 10^{13} Hz. Par suite l'ordre de grandeur de Δt doit être de 10^{-15} s \equiv 1 fs.

Nous avons effectué des simulations d'essai pour vérifier que l'énergie totale du système ne diverge pas pour notre choix du pas de temps Δt . Nous avons trouvé qu'un pas de temps $\Delta t = 0.5$ fs était suffisant pour une bonne intégration de l'équation du mouvement et pour un temps de simulation optimal.

2.4.2 Simulations dans le système canonique : \mathcal{NVT}

Nous avons vu jusqu'à présent que, pour réaliser une simulation en dynamique moléculaire, nous avons tout d'abord besoin de calculer les forces entre les atomes. Puis l'intégration numérique de la deuxième loi de Newton pour chaque atome va permettre de simuler l'évolution de sa trajectoire dans l'espace des phases ; si l'intégration est effectuée correctement, elle conserve l'énergie totale du système. Cette simulation correspond alors à un système de particules dans le système micro-canonique \mathcal{NVE} , car le nombre d'atomes \mathcal{N} , le volume \mathcal{V} et l'énergie totale \mathcal{E} du système sont conservés. Dans un tel système, la température est constante ¹¹ mais pas contrôlée extérieurement.

¹¹. Si la distribution de vitesse de départ produit une température de 600K, par exemple, la température qu'on calcule à l'équilibre sera d'environ 300K en raison du théorème d'équipartition de l'énergie.

Mais pour simuler un test de déformation, comme dans une expérience, il faut être capable de contrôler la température. Lors de la déformation plastique des échauffements locaux peuvent se produire, dû à la relaxation des contraintes, menant à une augmentation globale de la température. Un exemple est celui de l'augmentation de la température due aux mouvements des dislocations. Un moyen donc pour maintenir la température est de faire des normalisations systématiques des vitesses pour que la température instantanée du système reste constante. Mais cette méthode peut perturber la dynamique correcte des atomes.

Une méthode plus rigoureuse pour contrôler la température consiste à coupler le système à un thermostat. Le thermostat va gérer l'échange de chaleur entre le volume d'atomes simulés et son environnement. Nous avons utilisé le thermostat de Nosé-Hoover [Hoo85] pour faire des simulations dans le système \mathcal{NVT} . L'ajout du thermostat va ajouter des degrés de liberté supplémentaires fictifs qui vont modifier l'équation du mouvement classique afin de produire la température requise. Le système total sera composé de deux sous-systèmes ; un sous-système composé d'atomes et un sous-système composé de degrés de liberté fictifs. Bien que l'énergie totale d'un tel système soit conservée, l'énergie totale du sous-système d'atomes n'est pas conservée et dépend de son interaction avec l'autre sous-système.

Dans la formulation de Hoover, les équations du mouvement du système d'atomes et des degrés de liberté fictifs sont :

$$\ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} - \xi(t) \dot{\mathbf{r}}_i(t) \quad (2.23)$$

$$\dot{\xi}(t) = \frac{1}{M_s} \left[\sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2(t) - 3NK_B T \right] \quad (2.24)$$

où N est le nombre total des atomes, K_B est la constante de Boltzmann, T est la température et M_s est la masse du thermostat qui contrôle le taux d'échange de la chaleur dans le système. En effet lorsque la masse du thermostat M_s est élevée, le couplage avec le système d'atomes est élevé et inversement.

En comparant l'équation du mouvement de Newton (équation.2.19) à l'équation du mouvement dans la formulation de Hoover (équation.2.23), on peut voir que le terme $\xi(t) \dot{\mathbf{r}}_i(t)$ correspond à l'ajout du thermostat. Avec l'équation 2.24, on peut voir que lorsque la température instantanée est supérieure à la température voulue ($m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2(t) > 3NK_B T$), la variation de $\xi(t)$ est positive et par suite ξ augmente. Le terme $\xi(t) \dot{\mathbf{r}}_i(t)$ de l'équation 2.23 va générer une force de frottement dont l'effet sera de contre-balancer cette augmentation en température. L'effet inverse se produit dans le cas opposé. Ce système d'équations (équations 2.23 et 2.24) permet de contrôler la température qui va fluctuer autour de la valeur requise.

2.5 Validation des potentiels

Afin de se familiariser aux méthodes décrites ci-dessus et afin d'estimer la capacité de chaque potentiel à reproduire des valeurs mesurées expérimentalement ou calculées en *ab-initio* (DFT pour *Density Functional Theory*), nous avons calculé quelques grandeurs caractéristiques telles que les constantes d'élasticité et la température de fusion. Nous avons calculé également des propriétés mécaniques d'intérêt pour le comportement fragile et ductile. Le calcul des constantes d'élasticité est fait à température nulle par la méthode de minimisation d'énergie, alors que la température de fusion est calculée (après avoir choisi le bon pas de temps) en dynamique moléculaire classique.

2.5.1 Constantes d'élasticité

Les constantes d'élasticité se calculent en appliquant une déformation convenable à la boîte de simulation et en déterminant l'énergie élastique qui est emmagasinée dans le système. La boîte de calcul choisie est périodique dans les trois directions de l'espace pour représenter du silicium massif.

D'après l'élasticité linéaire :

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} \sum_i^3 \sum_j^3 \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} \quad (2.25)$$

où ΔE est la variation de l'énergie potentielle E entre l'état déformé et l'état d'équilibre non déformé, V est le volume du système, σ_{ij} est le tenseur de contrainte et ε_{ij} est le tenseur de déformation correspondant.

Pour calculer le module de déformation isostatique B , les axes de la boîte de calcul sont orientés suivant les directions $\hat{x} = [1\ 0\ 0]$, $\hat{y} = [0\ 1\ 0]$ et $\hat{z} = [0\ 0\ 1]$, puis une déformation homogène est appliquée à la boîte, c.à.d $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{33}$. Dans ce cas et à partir de l'équation 2.25, le module B peut se calculer avec la formule suivante :

$$B = \frac{a_0^2}{9V} \times \frac{d^2 E}{da^2} \quad (2.26)$$

où a_0 est le paramètre de maille de la structure diamant et a est la déformation appliquée.

Le module de cisaillement C' , relatif aux cisaillements de type $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ est obtenu en appliquant les déformations suivantes $\varepsilon_{11} = -\varepsilon_{22}$ avec $\varepsilon_{33} = 0$ et dans la même orientation d'axes qu'avant, C' s'écrit maintenant comme suit :

$$C' = \frac{a_0^2}{4V} \times \frac{d^2E}{da^2} \quad (2.27)$$

Connaissant B et C' , les modules C_{11} et C_{12} se calculent à partir des relations suivantes :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (2.28)$$

$$C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (2.29)$$

Pour déterminer le module de cisaillement C_{44} , relatif aux cisaillements de type $\{100\}\langle 0\bar{1}0\rangle$, la même méthode que pour le calcul de C' est utilisée mais sur une boîte dont les axes sont orientés suivant les directions $\hat{x} = [110]$, $\hat{y} = [1\bar{1}0]$ et $\hat{z} = [001]$, C_{44} s'écrit alors :

$$C_{44} = \frac{a_0^2}{4V} \times \frac{d^2E}{da^2} \quad (2.30)$$

Finalement pour calculer μ , relatif au cisaillement de type $\{111\}\langle 110\rangle$, on utilise la relation suivante :

$$\mu = \frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{3} \quad (2.31)$$

Le tableau 2.1 montre les valeurs des constantes d'élasticité calculées avec les potentiels inter-atomiques testés dans cette thèse. Une simple comparaison avec les valeurs prédites théoriquement (calcul *DFT*) et expérimentalement montre que la version modifiée du potentiel **SW** ainsi que les deux paramétrisations de **MEAM** reproduisent les bonnes valeurs de l'énergie de cohésion E_c , de C_{11} et B . Pour les constantes de cisaillement C_{44} , C' et μ , les valeurs calculées avec les potentiels **SW** et **SWm** sont faibles par rapport au calcul *DFT* alors qu'avec les potentiels **MEAM-K** et **MEAM-G** ces valeurs sont mieux reproduites.

Potentiel	E_c (eV)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	C' (GPa)	B (GPa)	μ (GPa)
SW	4.33	151.24	76.53	56.37	37.44	101.43	43.69
SW _m	4.63	157.29	80.08	58.39	38.70	105.81	45.20
MEAM-K	4.63	163.65	64.72	76.34	49.53	97.70	58.42
MEAM-G	4.60	167.14	72.80	78.58	47.33	104.24	57.64
DFT/exp	4.63	167.00	65.00	81.00	51.00	99.00	61.00

TABLE 2.1 – L'énergie de cohésion E_c (en eV/atome) et les constantes d'élasticité (en GPa) sont calculées avec le potentiel **SW** dans sa version originale et modifiée. Le même calcul est réalisé pour les deux paramétrisations du potentiel **MEAM**. Ces résultats sont comparés aux valeurs obtenues expérimentalement et en calcul *DFT*.

2.5.2 Température de fusion

Pour calculer la température de fusion, nous avons effectué une série d'équilibrations et de rampe de températures sur du silicium massif. En fait la simulation commence en équilibrant l'échantillon dans le système NVT, utilisant le thermostat de Nosé-Hoover [Hoo85], à une température initiale T_0 (inférieure à la température de fusion) pendant 60 ps ; ce temps est suffisant pour que l'énergie potentielle se stabilise. Ensuite, la température est augmentée de 200K pendant 100 ps de manière continue. Cette opération (équilibre + rampe) est répétée jusqu'à atteindre une température finale supposée être supérieure à la température de fusion attendue. À la température de fusion le système subit une transformation de phase de l'état solide à l'état liquide. Ceci se manifeste par un saut de l'énergie potentielle. Nous considérons le point d'inflexion sur le graphe de l'énergie potentielle en fonction de la température (figure 2.5) comme correspondant à la température de fusion.

Les températures de fusion calculées avec le potentiel **SW_m** ($T_f = 2880\text{K}$) et le potentiel **MEAM-G** ($T_f = 2430\text{K}$) sont élevées par rapport à celles mesurées expérimentalement ($T_f = 1700\text{K}$) car dans les nouvelles paramétrisations nous avons privilégié les grandeurs mécaniques (constantes d'élasticité, contrainte de fracture, etc) aux grandeurs thermodynamiques (la température de fusion par exemple). Ceci n'aura pas d'influence sur notre étude car les simulations seront faites à des températures beaucoup plus basses que la température de fusion.

2.5.3 Contrainte de rupture critique : σ_c

La transition fragile-ductile à basses dimensions peut être comparée, en premier lieu, à une compétition entre un mécanisme de rupture des liaisons atomiques (fracture) et un mécanisme de cisaillement dans un plan de glissement. Le mécanisme de la fracture dans lequel des surfaces se forment après une perte importante des liaisons atomiques est irréversible. Par contre, pendant le cisaillement induit par la propagation

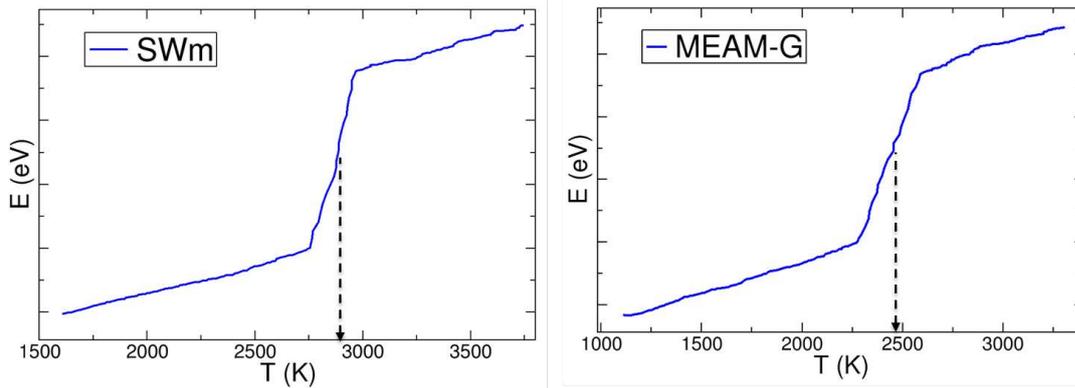


FIGURE 2.5 – Evolution de l'énergie potentielle en fonction de la température. Le saut en énergie potentielle correspond à une transformation de phase solide-liquide et la température à laquelle cette transformation a lieu correspond à la température de fusion.

des dislocations, les liaisons se rompent et se reforment continument. La contrainte de rupture critique σ_c (voir 2.5.3, page 48) constitue un bon paramètre pour une première estimation de la contrainte nécessaire pour induire la fragilité par rupture des liaisons. Le cisaillement dans le plan de glissement peut être caractérisé, en premier lieu, par la contrainte de cisaillement critique τ_c (voir 2.5.4, page 51).

Dans la plupart de nos simulations les NF sont déformés dans un régime de haute contrainte/basse température et le cisaillement dans ce régime est dû aux glissements des dislocations parfaites non-dissociées ($\mathbf{b} = a_0/2[10\bar{1}]$) dans un plan (111) appartenant au *shuffle set* [Godo4b]. La contrainte de rupture critique σ_c correspond à la contrainte maximale obtenue lorsque nous écartons deux parties du système séparées le long d'un plan atomique (111) du *shuffle set* de manière à former deux surfaces perpendiculaires à l'axe de déformation (figure 2.6-a). Pour calculer la valeur de cette contrainte, il faut commencer par tracer la variation d'énergie du système en fonction de la distance de séparation entre les deux parties du système. Ensuite, la contrainte de rupture critique se calcule en dérivant la variation de l'énergie par rapport à la distance de séparation.

Pour cela nous avons choisi une boîte de simulation périodique dans les trois directions de l'espace pour représenter du silicium massif. L'axe des \hat{z} est choisi parallèle à l'axe de déformation. Des incréments de séparation sont appliqués dans la direction \hat{z} avec les atomes fixés dans leur position de cristal parfait jusqu'à ce que les deux blocs (1) et (2) (figure 2.6-a) se séparent et deux surfaces perpendiculaires à l'axe de déformation se forment. Les figures 2.7-a et 2.7-b montrent l'excès d'énergie potentielle par unité de surface calculée par rapport à la configuration de référence avec les 2 parties du système non-séparées. Cet excès d'énergie est normalisé en le divisant par

la surface $L_x \times L_y$ et est représenté en fonction de la distance de séparation entre les deux blocs, pour les 4 potentiels utilisés, pour le calcul *DFT* et pour les deux surfaces (110) et (111). La pente maximale sur le graphe d'énergie correspond à la contrainte de rupture critique σ_c , dont les valeurs pour les différents potentiels et en *DFT* sont rassemblés dans le tableau 2.2.

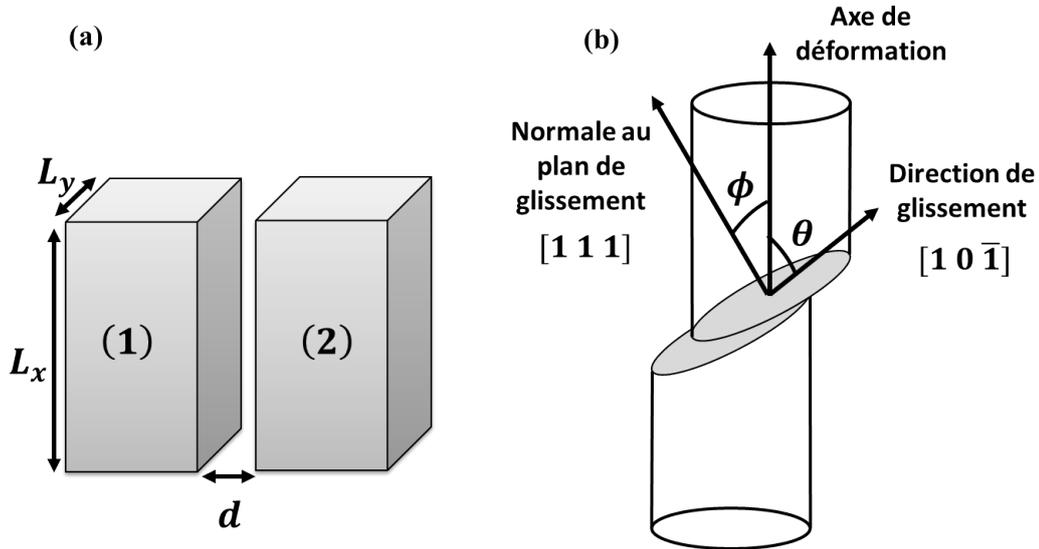


FIGURE 2.6 – (a) Formation des surfaces dans un calcul de la contrainte de rupture critique. (b) Construction géométrique du facteur de Schmid.

Sur les figures 2.7-a et 2.7-b nous pouvons voir que, lorsque la distance de séparation entre les deux parties du système est supérieure au rayon du coupure r_c du potentiel, l'excès d'énergie calculée sature; cette énergie correspond à celle de la formation de deux surfaces. L'énergie d'une surface (110) (figure 2.7-a) est supérieure à celle d'une surface (111) (figure 2.7-b) quel que soit le potentiel utilisé et pour le calcul *DFT*. Le plan (111) du *shuffle set* a moins de liaisons pendantes diminuant ainsi l'énergie. D'autre part, les pentes des courbes d'énergie sont moins raides pour les potentiels **MEAM** que pour les potentiels **SW**; ceci est dû au rayon de coupure r_c plus élevé pour les potentiels **MEAM** par rapport aux potentiels **SW** [Kano7]. Comme les énergies de surface calculées sont relativement proches (figure 2.7-a), on obtient alors une contrainte de rupture plus élevée avec les potentiels **SW** qu'avec les potentiels **MEAM**. D'autre part, les ajustements introduits dans le potentiel **MEAM-G** permettent de mieux suivre la courbe obtenue en *DFT* et par conséquent d'avoir la valeur de σ_c (tableau 2.2) la plus proche du calcul *DFT* en comparaison avec les potentiels **SW**, **SWm** et **MEAM-K**.

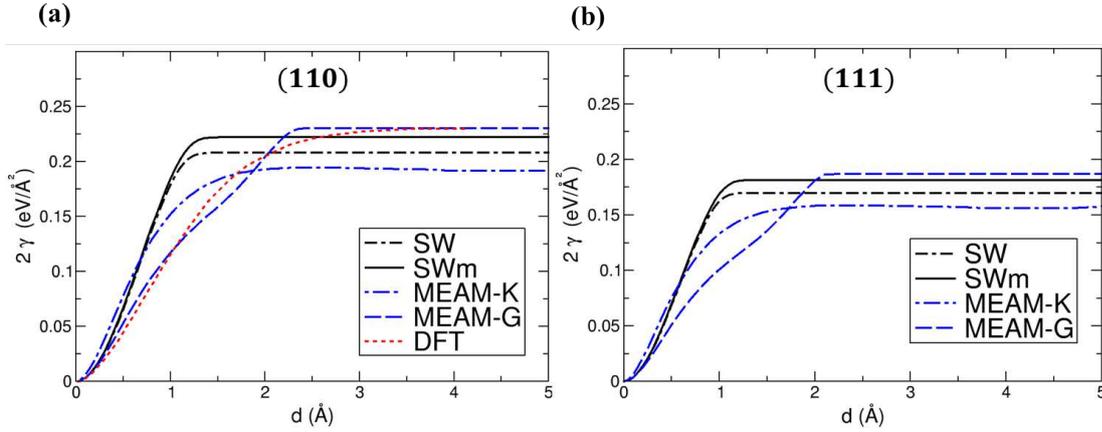


FIGURE 2.7 – Excès d'énergie par unité de surface en fonction de la distance de séparation entre deux plans (a) (110) et (b) (111) pour différents potentiels semi-empiriques et en *DFT*. La contrainte de rupture critique correspond à la valeur maximale de la pente sur le graphe d'énergie.

2.5.4 Contrainte de cisaillement critique : τ_c

La deuxième valeur à calculer correspond à la contrainte de cisaillement critique τ_c . C'est une mesure de la résistance du réseau au cisaillement. Cette valeur sera calculée sur un plan (111) du *shuffle set* et dans la direction $[10\bar{1}]$ correspondant à la direction de propagation d'une dislocation parfaite non-dissociée.

Nous avons choisi une boîte de simulation périodique dans les trois directions de l'espace et orientée selon $\hat{x} = [10\bar{1}]$, $\hat{y} = [1\bar{2}1]$ et $\hat{z} = [111]$. La boîte est divisée en deux blocs de part et d'autre d'un plan (111) du *shuffle set* (figure 2.8-a). Un bloc reste dans sa position du cristal parfait, alors qu'un incrément de déplacement est appliqué sur le deuxième bloc pour imiter un glissement de part et d'autre du plan. Les atomes sont libres de se déplacer suivant l'axe des \hat{z} pour minimiser l'énergie. L'excès d'énergie γ calculé par rapport à la structure de départ non-déplacée et divisée par la surface $L_x \times L_y$, n'est autre que l'énergie du défaut d'empilement généralisé; si on la trace en fonction du déplacement imposé d , on obtient la γ -line (figure 2.8-b). La contrainte de cisaillement critique τ_c correspond à la valeur maximale de la pente sur la γ -line; i.e. $\sigma_c = \max[\partial\gamma/\partial d]$.

La figure 2.8-b, montre la courbe d'énergie du défaut d'empilement généralisé obtenue avec chaque potentiel. Les nouvelles paramétrisations de **SWm** (ligne pleine en noir) et **MEAM-G** (ligne avec tirets en bleu) permettent d'obtenir des courbes d'énergie qui s'approchent de la courbe obtenue en *DFT*. Par conséquent, les valeurs de la contrainte de cisaillement critique τ_c (tableau 2.2) calculées avec le potentiel **SWm** et le potentiel **MEAM-G** sont les plus proches de la valeur calculée en *DFT*.

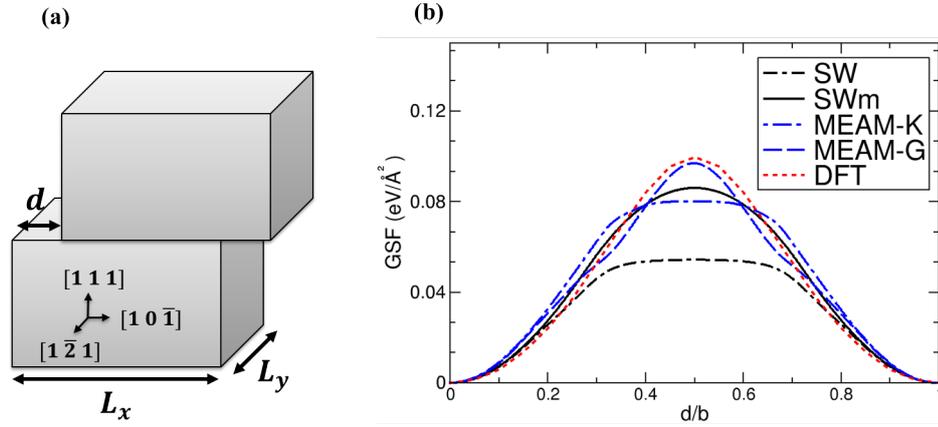


FIGURE 2.8 – (a) Cisaillement sur le plan (111) et dans la direction $[10\bar{1}]$. (b) Énergie du défaut d'empilement généralisé (generalized stacking fault) par unité de surface en fonction du déplacement suivant $[10\bar{1}]$ normalisé au vecteur de Burgers d'une dislocation parfaite.

2.5.5 Paramètre de ductilité : A

L'étude de la transition fragile-ductile en dynamique moléculaire classique dépend du potentiel inter-atomique utilisé. En effet, dans les mêmes conditions de déformation deux potentiels peuvent prédire des comportements mécaniques différents. Expérimentalement, le silicium est fragile à l'état massif et à température ambiante, il est par suite intéressant de vérifier si les potentiels utilisés sont capables de reproduire ce comportement.

Pour avoir un indicateur du comportement mécanique produit par un potentiel donné, *Kang et al.* [Kano7] ont introduit le paramètre A appelé paramètre de ductilité (équation 2.32). L'idée derrière ce paramètre est de comparer la contrainte de cisaillement critique τ_c dans le plan du glissement où le facteur de Schmid est maximal à la contrainte de rupture critique σ_c dans le plan normal à l'axe de déformation (sous-sections 2.5.3 et 2.5.4). La première contrainte atteinte définira si le régime de déformation est plutôt fragile ou ductile. En effet, selon *Kang et al.* [Kano7], sous l'action d'une contrainte de déformation externe de traction, le calcul du paramètre A va prévoir la fragilité lorsque la rupture sur le plan transverse à l'axe de déformation est favorisée ou la ductilité lorsque la rupture sur le plan de glissement considéré est favorisée.

Pour déterminer la contrainte uniaxiale σ nécessaire pour atteindre la contrainte de cisaillement critique τ_c au plan de glissement, nous utilisons la formule $\tau_c = S \times \sigma$, avec S le facteur Schmid donné par :

$$S = \cos \phi \cos \theta$$

où ϕ est l'angle entre l'axe de déformation et la normale au plan de glissement et θ est l'angle entre l'axe de déformation et la direction de glissement (figure 2.6-b). Le facteur de Schmid est un facteur géométrique qui dépend du plan de glissement considéré et de la direction de propagation des dislocations dans ce plan.

On définit alors le paramètre de ductilité A comme :

$$A = \frac{\sigma_c}{\sigma} \equiv \frac{S \sigma_c}{\tau_c} \quad (2.32)$$

où σ_c est la contrainte de rupture critique, τ_c est la contrainte de cisaillement critique et S est le facteur de Schmid.

Pour un potentiel donné et connaissant le système de glissement qui peut s'activer, on calcule S , σ_c et τ_c pour obtenir A . D'après l'équation 2.32, si $A > 1$ ($\sigma_c > \frac{\tau_c}{S}$) la contrainte de cisaillement critique τ_c va être atteinte avant σ_c ; par suite la ductilité est prévue pour le matériau en question avec le potentiel donné. Inversement, si $A < 1$ ($\sigma_c < \frac{\tau_c}{S}$), la fragilité est prévue.

Le tableau 2.2 montre pour chaque potentiel, les valeurs des contraintes de rupture critique et de cisaillement critique, le paramètre de ductilité correspondant ainsi que le comportement mécanique prévu en se basant sur le calcul de A . Pour comparaison, les valeurs calculées en *DFT-GGA* (extrait de [Kan07]**) ont été ajoutées.

Potentiel	σ_c^{110} (GPa)	τ_c^{110} (GPa)	A^{110}	comportement
SW	39.00	8.90	1.78	Ductile
SW _m	39.72	12.80	1.26	Ductile
MEAM-K	32.07	12.56	1.04	Ductile
MEAM-G	23.77	12.83	0.75	Fragile
DFT	23.00	13.70	0.685	Fragile

TABLE 2.2 – Paramètre de ductilité (A) calculé pour les 4 potentiels utilisés et pour le calcul *DFT* extrait de [Kan07] à partir de la contrainte de rupture critique (σ_c), la contrainte de cisaillement critique τ_c et le facteur de Schmid (S) pour des NFs d'axe $\langle 110 \rangle$.

Avec les potentiels **SW** (versions originale et modifiée) et le potentiel **MEAM-K**, le paramètre de ductilité calculé est supérieur à 1 et le comportement mécanique prévu est la ductilité. Avec le potentiel **MEAM-G**, le paramètre de ductilité calculé est inférieur à 1 et relativement proche de la valeur calculée en *DFT*. Le comportement mécanique prévu est donc la fragilité. Le potentiel **MEAM-G** paraît donc supérieur

** La paramétrisation de **MEAM-K** correspond à celle du potentiel utilisé dans [Kan10]. Selon les auteurs, cette paramétrisation est identique à celle du potentiel utilisé dans [Kan07]. Cependant, nous calculons une valeur différente du paramètre de ductilité et le comportement mécanique attendue est différent.

aux autres potentiels sur ce point. Ceci est dû au fait que la valeur de σ_c avec la nouvelle paramétrisation de **MEAM-G** est la plus proche de la valeur calculée en *DFT* (tableau 2.2).

Dans nos simulations, les essais de traction sur des NFs de silicium montrent qu'avec le potentiel **MEAM-K**, uniquement les fissures sont générées. Par contre avec les trois autres potentiels, la nucléation des dislocations est aussi possible, comme observé en *ab-initio* [God06]. Cependant, comme le potentiel **SWm** a déjà montré ses capacités à reproduire correctement l'initiation de la plasticité dans les nano-structures [Gue11c; Gue13], nous l'avons utilisé pour la suite de notre étude, malgré ses faiblesses au niveau, par exemple, de la propagation de fractures [Piz13].

Si on se base uniquement sur σ_c , τ_c et A , les potentiels se classent du plus au moins capable à reproduire les valeurs du calcul *DFT* comme suit : **MEAM-G**, **MEAM-K**, **SWm** puis **SW**. Toutefois, ces grandeurs (σ_c et τ_c) sont des paramètres simples renseignant sur la difficulté à ouvrir un plan infini ou sur la difficulté à cisailer un plan en bloc. Mais ils ne sont pas forcément représentatifs des mécanismes réels de la plasticité, notamment vis à vis de la nucléation en surface des dislocations comme dans les nano-structures telles que les NFs.

De plus, le paramètre de ductilité est calculé à 0K à partir de grandeurs calculées avec des boîtes de calcul périodiques dans les trois directions de l'espace pour simuler du silicium massif. Ceci ne reflète pas la réalité du comportement des nano-objets où les surfaces sont dominantes et contrôlent la plasticité. Le paramètre de ductilité A , ne prend donc pas en compte ni l'effet de la géométrie, ni celui de la température. Il doit donc être considéré comme un indicateur de comparaison.

2.6 Élaboration des nano-fils et essais de déformation

Dans cette thèse, nous avons choisi la géométrie cylindrique de section circulaire pour les NFs de silicium pour étudier la transition fragile-ductile à basses dimensions. C'est une géométrie qui permet d'étudier les mécanismes de nucléation des dislocations depuis les surfaces en absence des concentrateurs de contrainte comme les coins présents dans les NFs de section carrée [Gue11a; Jen13]. En plus, c'est une géométrie accessible expérimentalement, ce qui nous permet de comparer nos résultats aux résultats des expériences réalisées dans le cadre de l'ANR-BiDUL.

2.6.1 Elaboration des NFs de silicium

Les NFs cylindriques de silicium sont élaborés en découpant une forme cylindrique dans du silicium massif (figure 2.9-a) et en supprimant tous les atomes se trouvant à l'extérieur du contour circulaire. Le diamètre d et la hauteur h du cylindre permettent

de contrôler les dimensions du NF (figure.2.9-b). La boîte de simulation est choisie périodique dans les trois dimensions de l'espace. Suivant l'axe des \hat{z} , ceci permet de se débarrasser des effets de la surface et de simuler un NF de longueur infinie. Pour éliminer toute interaction entre le NF et ses images à travers les limites périodiques sur les axes \hat{x} et \hat{y} , la taille de la boîte est choisie de manière à ce que la distance séparant le NF et son image la plus proche, soit au moins plus grande que deux fois le rayon de coupure r_c du potentiel.

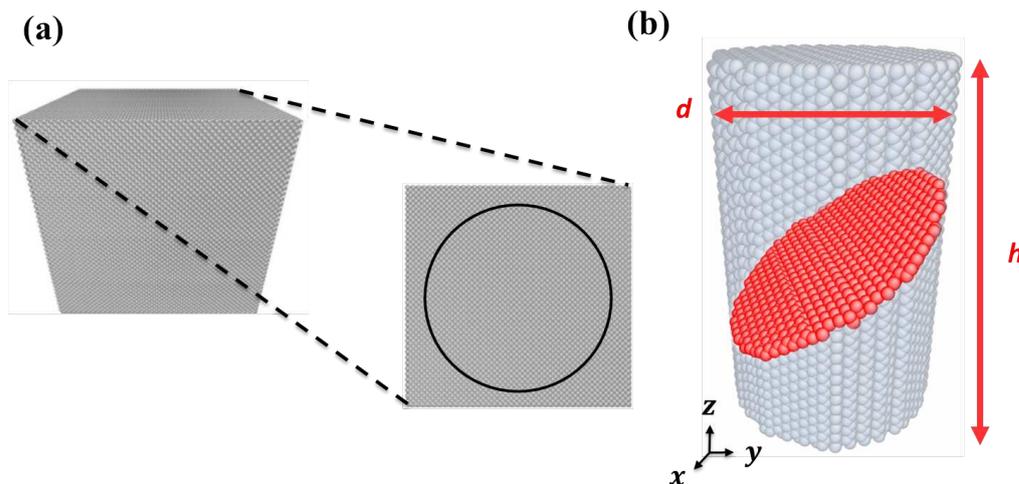


FIGURE 2.9 – (a) Élaboration d'un NF à partir du silicium massif. (b) NF de diamètre d et de hauteur h ; le plan en rouge correspond à un plan de glissement (1 1 1) susceptible d'être activé.

Nous avons testé deux orientations pour l'axe de déformation aligné suivant l'axe des \hat{z} , l'orientation $[0\ 1\ 1]$ et l'orientation $[1\ 2\ 3]$. La plupart des simulations ont été réalisées avec une boîte de calcul orientée suivant $\hat{z} = [0\ 1\ 1]$, $\hat{x} = [1\ 0\ 0]$ et $\hat{y} = [0\ \bar{1}\ 1]$. Dans cette orientation dite de glissement double, deux plans de glissement de même facteur de Schmid ($S=0.4082$) sont susceptibles d'être activés, le plan (1 1 1) et le plan ($\bar{1}\ 1\ 1$). L'un des deux plans est visible en rouge dans la figure 2.9-b. Cette orientation d'axe de déformation favorise l'interaction entre les dislocations lorsqu'elles sont nucléées sur des plans de glissement sécants. On peut ainsi étudier la contribution de ces interactions à la fragilité par ouverture des cavités et des fissures, comme proposé suite à des études expérimentales [Ös09; Ös11]. De plus une comparaison de nos résultats avec les expériences réalisées dans la même orientation d'axe dans le cadre de l'ANR-BiDUL sera possible. Pour un axe de déformation aligné sur $\hat{z} = [1\ 2\ 3]$, la boîte de simulation est alignée suivant $\hat{x} = [1\ 1\ \bar{1}]$ et $\hat{y} = [\bar{5}\ 4\ \bar{1}]$ et un seul plan de glissement peut être activé. Il s'agit d'une orientation de glissement simple qui élimine les effets

d'interactions entre dislocations et permet donc d'étudier les effets de taille sur un système plus simple.

Les NFs élaborés par cette procédure ont des surfaces non-reconstruites. La reconstruction est assurée pendant les phases de thermalisation (étape n° 1 et/ou n° 3 de la figure 2.13) de la procédure de déformation (voir sous-section 2.6.3). Dans la section suivante, nous décrivons les différents états de surface élaborés et testés.

2.6.2 État de la surface

Par "état de la surface" nous voulons distinguer les surfaces qui ont subi des traitements thermiques différents : S_1 (*fresh-cut*) correspond à une surface issue directement de la procédure d'élaboration des NFs (section 2.6.1), S_2 pour une surface recuite à température ambiante (300K) avant déformation et S_3 pour une surface recuite à une température légèrement inférieure à la température de fusion pour produire une couche de silicium amorphe* en surface. La procédure de génération de la couche amorphe est similaire à celle utilisée par *Biswas et al.* [Biso6]. Mais avant de discuter l'effet du traitement thermique sur la limite d'élasticité, nous commençons par présenter son effet sur l'énergie de surface.

Dans la figure 2.10, nous montrons avec le critère de coordinence la surface externe des NFs de diamètres 7.7, 26 et 44.5 nm pour une surface S_1 et une surface S_2 . Une comparaison visuelle entre les deux états de surface montre une diminution de la population des atomes coordonnés 2 fois (couleur beige) et 1 fois (couleur turquoise) en faveur des atomes coordonnés 3 fois (couleur verte) lorsque la température du recuit est non-nulle (surface S_2). Ce résultat est observé pour les 3 diamètres.

Pour des NFs de silicium de diamètre 7.7 nm simulés avec les potentiels **SWm** et **MEAM-G**, l'analyse détaillée du nombre de coordinence (tableau 2.3) montre que lorsque la température du recuit augmente, le nombre d'atomes coordonnés 2 fois et 1 fois diminue et le nombre d'atomes coordonnés 3 fois et 4 fois augmente. Au total le nombre de liaisons pendantes[†] par unité de surface diminue. La diminution du nombre d'atomes sous-coordonnés, majoritairement présents à la surface, est accompagnée par une diminution de l'énergie de cette dernière (l'énergie de la surface étant définie comme l'excès de l'énergie potentielle par unité de surface par rapport au massif).

Pour le potentiel **SWm** et pour les 3 diamètres, les énergies de surface deviennent quasiment égales lorsque la température du recuit est non nul, c'est à dire lorsque la surface subie une reconstruction à travers l'agitation thermique.

*. Les atomes à la surface peuvent vibrer facilement en comparaison aux atomes du massif, par conséquent la température de fusion d'une surface est inférieure à celle du massif.

†. les atomes coordonnés 3 fois possèdent 1 liaison pendante, les atomes coordonnés 2 fois possèdent 2 liaisons pendantes et les atomes coordonnés 1 fois possèdent 3 liaisons pendantes.

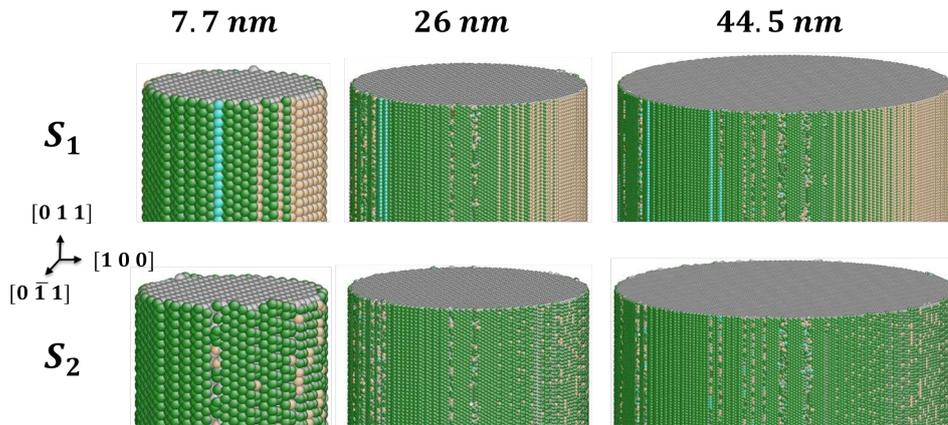


FIGURE 2.10 – Surface des NFs de diamètres $d=7.7, 26$ et 44.5 nm pour deux états de surface S_1 et S_2 .

Pour le potentiel **MEAM-G**, et quel que soit le diamètre, l'énergie d'une surface S_1 est inférieure à l'énergie d'une même surface calculée avec le potentiel **SWm**. En fait, bien que la procédure d'élaboration des NFs soit identique pour les deux potentiels, l'énergie est inférieure avec **MEAM-G**. Ceci est attribué à la paramétrisation des potentiels. De plus, la diminution du nombre de liaisons pendantes et donc de l'énergie n'est pas observable avec le potentiel **MEAM-G** entre 10K et 300K car dès 10K, la surface est déjà entièrement reconstruite comme le montre la figure 2.11. Dans cette figure nous montrons pour les deux potentiels **SWm** et **MEAM-G** la surface d'un NF de diamètre 7.7 nm recuite à 10K. Visiblement, pour la même température (10K), la reconstruction de la surface est meilleure avec le potentiel **MEAM-G**. Alors quel que soit le diamètre du NF, une faible température de recuit est suffisante pour assurer une bonne reconstruction de la surface. Par conséquent toute augmentation supplémentaire de la température du recuit n'engendre pas une diminution considérable de l'énergie de la surface et du nombre de liaisons pendantes (tableau 2.3).

Pour **MEAM-G**, l'augmentation du diamètre diminue l'énergie de la surface S_2 , contrairement au potentiel **SWm** où l'énergie de surface ne semble pas dépendre du diamètre. Ceci s'explique en rappelant que les NFs de diamètre 7.7 nm ont un faible rayon de courbure, la section n'est donc pas parfaitement circulaire. Ceci fait apparaître des arrêtes à la surface (figure 2.12) résultant de l'intersection des terrasses atomiques. Lorsque le diamètre du NF augmente, la courbure de la surface diminue, les arrêtes sont alors plus douces et à priori d'énergie plus basse (figure 2.12). Le fait que le potentiel **SWm** ne soit pas sensible à l'ouverture des arrêtes est probablement dû au rayon de coupure r_c de ce potentiel limité aux premiers voisins. Par contre, le potentiel **MEAM-G** possède un rayon de coupure qui s'étend jusqu'aux seconds voisins.

Potentiel	d (nm)	T (K)	E (eVÅ ⁻²)	N ^{liaisons pendantes} (Å ⁻²)	Coordinance(%)			
					4	3	2	1
SWm	7.7	fresh-cut	0.128	0.1103	91.2	6.1	2.5	0.20
		10	0.127	0.1097	91.3	6.1	2.5	0.20
		300	0.104	0.0827	91.7	7.9	0.4	0.00
	26	fresh-cut	0.141	0.1221	97.45	1.60	0.69	0.25
		10	0.126	0.1058	97.54	1.70	0.73	0.03
		300	0.105	0.0798	97.69	2.17	0.13	0.00
	44.5	fresh-cut	0.135	0.1169	98.50	0.99	0.40	0.10
		10	0.125	0.1058	98.55	1.03	0.40	0.03
		300	0.104	0.0804	98.63	1.30	0.07	0.00
MEAM-G	7.7	fresh-cut	0.111	0.1108	91.2	6.10	2.5	0.20
		10	0.103	0.0826	91.7	7.90	0.40	0.00
		300	0.103	0.0824	91.6	8.1	0.30	0.00
	26	fresh-cut	0.109	0.1221	97.45	1.60	0.69	0.25
		10	0.093	0.0812	97.65	2.21	0.14	0.00
		300	0.093	0.0804	97.63	2.27	0.10	0.00
	44.5	fresh-cut	0.092	0.1175	98.50	0.99	0.40	0.10
		10	0.080	0.0805	98.62	1.32	0.06	0.00
		300	0.080	0.0802	98.60	1.36	0.04	0.00

TABLE 2.3 – Caractérisation des états de la surface calculés pour différents diamètres d , pour différentes températures T du recuit de la surface et pour plusieurs potentiels. Les énergies de surface E , le nombre de liaisons pendantes par unité de surface $N_{\text{liaisons pendantes}}^{\text{liaisons}}$ et le nombre de coordiance sont présentés.

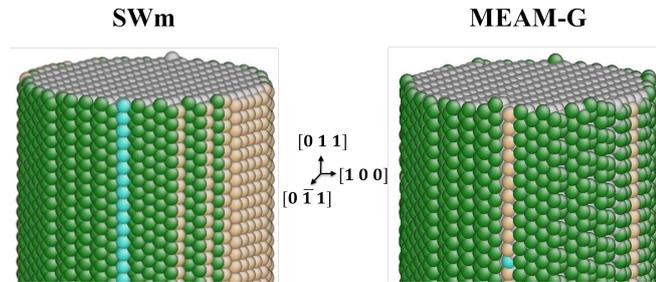


FIGURE 2.11 – Comparaison entre deux surfaces recuites à la même température de 10K et obtenues avec deux potentiels différents. Le potentiel MEAM-G montre une meilleure reconstruction de la surface que le potentiel SWm.

2.6.3 Essais de déformation et suivi du système

Dans cette partie, nous allons présenter les détails d'un test de déformation (tension ou compression) typique, qui commence par un recuit du NF à température

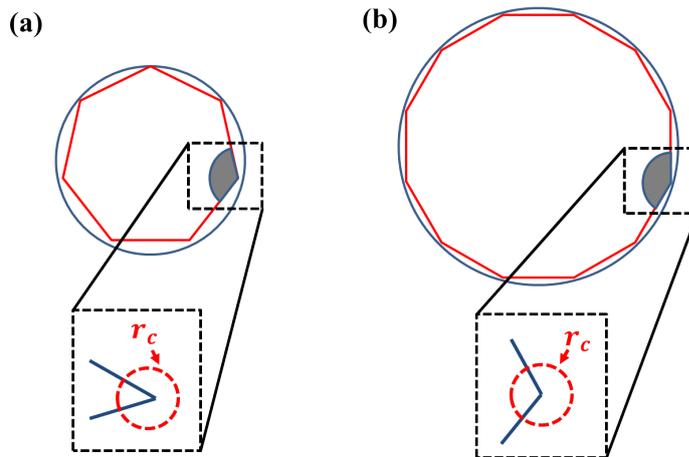


FIGURE 2.12 – Effet du diamètre/courbure du NF sur l’ouverture de l’angle des arrêtes à la surface. Représentation du volume pris en compte pour le calcul de l’énergie des atomes situés sur les arrêtes dans le cas (a) d’un petit diamètre et (b) d’un grand diamètre.

ambiante pour assurer une meilleure reconstruction des surfaces. La même description s’applique pour les tests de déformation sans pré-recuit, la première étape étant simplement supprimée.

La courbe d’énergie totale de la figure 2.13 est un moyen pour suivre l’évolution du système et nous allons l’utiliser pour expliquer les détails de la procédure de déformation.

- Étape n° 1 : La simulation commence par une première thermalisation du NF dans le système \mathcal{NVT} à 300K et pendant 100ps pour assurer une bonne reconstruction de la surface à température ambiante. Le temps choisi est suffisant pour que l’énergie totale se stabilise.
- Étape n° 2 : Le NF est ensuite relaxé (énergie minimisée) en gradient conjugué pour relaxer la structure. La minimisation s’arrête lorsque la variation relative sur les forces $\frac{\Delta F}{F}$ est inférieure à 10^{-10} . Ensuite une déformation de 10% (ou 6% selon les cas) est appliquée sur le NF en déformant la boîte de simulation et en repositionnant les atomes dans la nouvelle boîte[‡]. La déformation appliquée est inférieure[§] à la limite d’élasticité (déformation nécessaire pour passer dans le régime de déformation plastique irréversible). Les forces sont relaxées par gradients conjugués avant la nouvelle thermalisation.
- Étape n° 3 : Le NF est thermalisé une deuxième fois dans le système \mathcal{NVT} pendant 60ps à la température requise pour le test de déformation. Ce temps est

‡. *remapping*.

§. Pour estimer la déformation nécessaire à appliquer, nous avons effectué un test de déformation dans lequel le NF est déformé continument jusqu’au déclenchement de la plasticité.

suffisant pour que l'énergie totale se stabilise avant de commencer la rampe de déformation.

- Étape n° 4 : Une rampe de déformation de 12% (ou 15% selon les cas) est appliquée sur 600ps au NF issus de l'étape n° 3 ; ceci est équivalent à une vitesse de déformation de l'ordre de 10^8 s^{-1} . Cette vitesse de déformation est très élevée en comparaison aux vitesses de déformation expérimentales (de l'ordre de 10^{-3} s^{-1}) mais elle est typique des simulations en dynamique moléculaire classique.
- Étape n° 4-a : Déformation élastique.
- Étape n° 4-b : La première chute importante en énergie est la signature de l'apparition d'un premier événement plastique (ceci peut s'apparenter expérimentalement au *pop-in*). Cette plasticité peut être associée soit à la nucléation d'une ou plusieurs dislocations, soit à la fissuration par rupture des liaisons interatomiques, soit aux deux événements prenant lieu ensemble.
- Étape n° 4-c : La déformation du NF continue ; plusieurs événements de plasticité ont lieu et l'énergie est relaxée après chaque événement.

Cette méthode de déformation utilisée pour simuler un essai de compression ou de traction (expérimental) permet de minimiser le temps de calcul et les ressources informatiques utilisées.

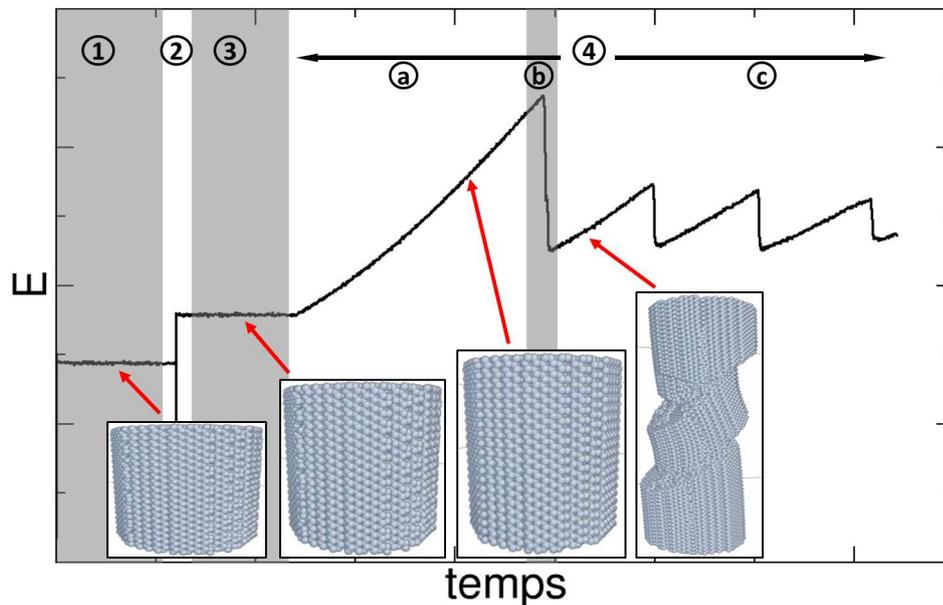


FIGURE 2.13 – Évolution de l'énergie totale en fonction du temps durant les différentes étapes du test de déformation. Les figures correspondent aux étapes d'un test de traction.

Pour que nos tests de déformation en simulation soient comparables à ceux réalisés expérimentalement dans le cadre de l'ANR-BiDUL, nous avons commencé cette étude par réaliser des tests de compression sur les NFs de silicium. Les résultats de ces tests de compression montrent la formation d'un défaut d'empilement dû à un glissement inhabituel dans la direction d'anti-maclage (voir annexe A). Comme la réalité physique du défaut observé en compression, qui peut être un "artefact" numérique, est jusqu'à présent inconnu, nous avons privilégié les tests de tension. Il est de toute façon difficile d'ouvrir des fissures, responsables du comportement fragile, en compression lors des tests de déformation en simulation. Nous nous sommes tournés alors vers la tension pour pouvoir étudier la transition fragile-ductile plus efficacement. Tous les résultats qui seront présentés dans la suite correspondent, sauf mention contraire, à des tests de simulation en tension.

2.6.4 Visualisation

Pour visualiser les mécanismes mis en jeu dans la déformation des NFs, nous avons utilisé les outils *AtomEye* [Lio3b] et *Ovito* [Stu10a]. Les lignes de dislocations sont identifiées en premier lieu avec le critère de coordinence (figure.2.14-a) qui consiste à différencier les atomes en fonction du nombre de liaisons avec son environnement. En éliminant tous les atomes coordonnés 4 fois (silicium massif), la ligne de la dislocation devient visible car les atomes du cœur sont sous-coordonnés, dans le cas d'une dislocation parfaite 60° . En ce qui concerne les dislocations partielles et les têtes de fissures, elles créent respectivement un défaut d'empilement et des surfaces dans leur sillage, et donc tous les atomes de la surface balayée sont sous- ou sur-coordonnés. Avec le critère de coordinence seul, nous sommes incapables de distinguer entre une surface et un défaut ¶ laissé derrière une dislocation. Nous avons pour cela utilisé l'outil *DXA* [Stu10b], [Stu10c], [Stu12b], [Stu12a] qui permet d'extraire la ligne de dislocation et déterminer son caractère (figure 2.14-b). Nous avons aussi identifié et visualisé les cavités qui se forment en volume en comparant la structure déformée à une structure de référence. Les cavités sont mises en évidence en les remplissant par des atomes de couleur différente (figure 2.15).

Nous avons calculé aussi les déplacements subis par les atomes au cours de la propagation des dislocations via un *slip vector analysis* comme expliqué par *Zimmerman et al.* [Zim01] (figure.2.16-a). Ceci nous a permis de déterminer le caractère des dislocations en visualisant l'angle entre la ligne de la dislocation (frontières de la surface balayée par le mouvement de la dislocation) et le déplacement subi par chaque atome, visualisé par une flèche centrée sur l'atome (figure.2.16-b). Pour le cas montré dans la figure 2.16, le *slip vector analysis* montre, pour un état avancé de propagation de la dislocation initiale, la nucléation d'une boucle de dislocation en volume. Nous pouvons

¶. Le défaut peut être un défaut créé sur le sillage de la dislocation. Ce type de défaut sera décrit plus tard, il est probablement dû aux déformations élevées appliquées sur les NFs de silicium.

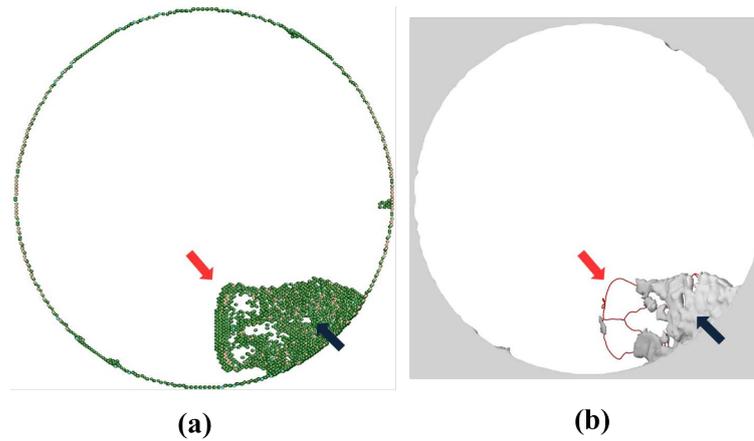


FIGURE 2.14 – (a) Visualisation de la ligne de dislocation (flèche en rouge) d’une dislocation parfaite avec le critère de la coordinence. (b) Visualisation de la même ligne de dislocation avec l’outil DXA [Stu10b]. La formation des surfaces (flèche en bleu) n’est pas discernable avec le critère de coordinence mais elle l’est avec DXA.

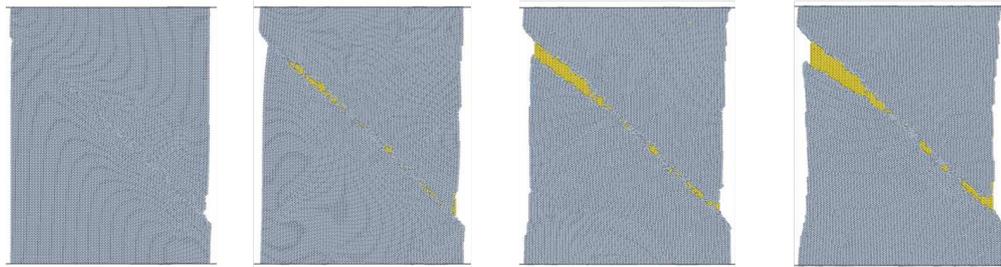


FIGURE 2.15 – Identification des cavités dans une tranche d’un NF au cours de la déformation. Les atomes colorés en gris correspondent aux atomes de silicium et les atomes colorés en jaune correspondent aux atomes utilisés pour remplir la cavité.

distinguer sur la figure 2.16-b, les composantes vis (lignes rouges) et les composantes 60° (lignes bleues) de cette dislocation.

2.7 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode de la dynamique moléculaire utilisée dans cette thèse pour réaliser des simulations à l’échelle atomique. Nous avons présenté les détails des potentiels inter-atomiques utilisés, ainsi que les tests réalisés pour apprécier leur capacité à reproduire les constantes d’élasticité calculées expéri-

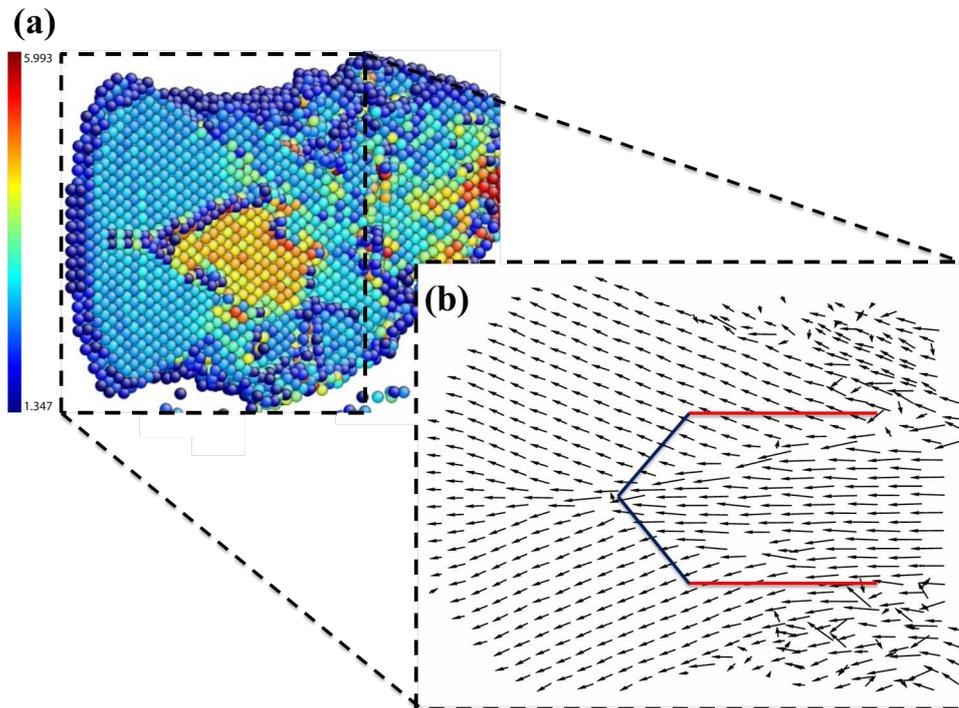


FIGURE 2.16 – (a) Visualisation avec le critère de déplacement (*slip vector analysis*) de la surface balayée suite au glissement de la dislocation visible dans la figure 2.14. (b) Le déplacement est visualisé avec des flèches indiquant la direction du glissement subit par chaque atome. Avec ce critère on peut discerner les caractères vis (lignes rouges) et 60° (lignes bleues) de la dislocation nucléée en volume.

mentalement ou en calcul *DFT*. Pour chaque potentiel utilisé, nous avons calculé les contraintes de rupture et de cisaillement critique pour estimer, à travers le calcul du paramètre de ductilité, leur capacité à prédire le comportement mécanique correct. Depuis ces calculs, et en se basant sur le paramètre de ductilité, nous avons conclu que le potentiel **SWm** favorise la ductilité alors que le potentiel **MEAM-G** est censé reproduire le comportement mécanique correct en comparaison au calcul *DFT*. En ce qui concerne le paramètre de ductilité, nous avons conclu qu'il doit être considéré comme un indicateur de comparaison car il ne reflète pas la réalité du comportement des nano-objets où la surface joue un rôle crucial via les mécanismes contrôlant l'initiation de la plasticité. Finalement, nous avons décrit la procédure d'élaboration des NFs et des différents états de la surface, les détails d'un test de déformation typique et nous avons fini par présenter les différents outils d'analyse et de visualisation utilisés.

3

DÉFORMATION DES NANO-FILS : PROPRIÉTÉS ACCESSIBLES EXPÉRIMENTALEMENT

Sommaire

3.1	Courbe contrainte-déformation	67
3.2	Régime élastique	67
3.2.1	Module de Young	67
3.2.2	Coefficient de Poisson	69
3.3	Limite d'élasticité	70
3.3.1	Effet de la température du test de déformation	71
3.3.2	Effet de l'état de la surface	73
3.3.3	Effet des dimensions	75
3.3.4	Effet de l'axe de déformation	78
3.3.5	Effet du potentiel	80
3.4	Analyse visuelle des NFs après rupture	83
3.5	Conclusions	85

Dans ce chapitre nous allons présenter une description des tests de déformation en tension par le biais de propriétés accessibles expérimentalement : coefficients élastiques et limite d'élasticité. Ces propriétés, telles que le module de Young et le coefficient de Poisson, seront étudiées en fonction des potentiels inter-atomiques et de la taille des NFs. Avant de décrire plus en détails les mécanismes de déformation, nous discuterons également la variation de la limite d'élasticité en fonction de la température du test de déformation, du potentiel inter-atomique, de l'état de la surface des NFs, de leurs dimensions (hauteur et diamètre) et de l'axe de déformation.

3.1 Courbe contrainte-déformation

Lors d'un test de traction en simulation (figure 3.1), l'évolution de la déformation suit la procédure expliquée dans la partie méthode (voir 2.6.3, p.58). La simulation commence par une pré-déformation du NF jusqu'à 6% à 15% (selon les cas), puis une minimisation suivie d'une équilibration du système à la température requise et d'une rampe de déformation continue en traction à une vitesse de 10^8s^{-1} . La variation quasi linéaire de la contrainte indique un régime de déformation élastique jusqu'au déclenchement de la plasticité marqué par la chute importante de la contrainte. La déformation à laquelle la plasticité se manifeste est définie comme étant la limite d'élasticité. Sous l'action de la déformation, le NF se trouve ensuite dans le régime d'écoulement plastique jusqu'à la fin du test (figure 3.1) ou jusqu'à la rupture complète du NF.

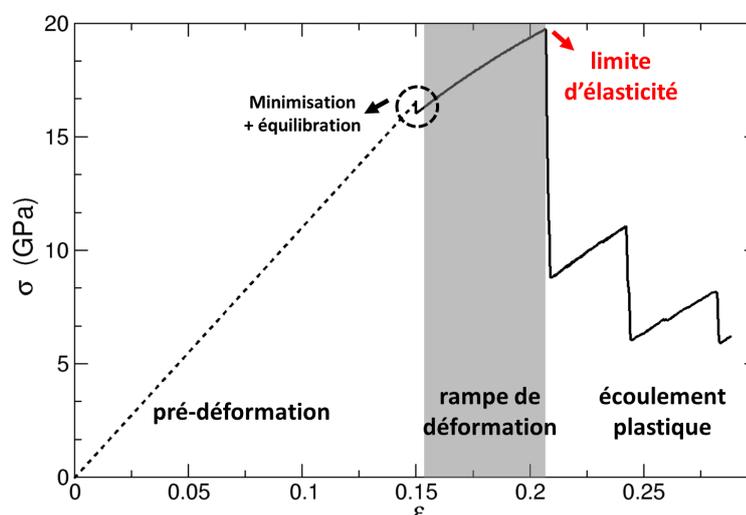


FIGURE 3.1 – Graphe de la contrainte calculée σ en fonction de la déformation appliquée ϵ , obtenue en simulation dans un test de traction.

3.2 Régime élastique

3.2.1 Module de Young

Le premier stade d'un test de déformation montre un régime d'élasticité linéaire. Dans ce régime la déformation est réversible, c'est à dire lorsque la sollicitation mécanique est supprimée, l'échantillon doit retourner à sa forme initiale avant déformation.

Lorsqu'un NF est soumis à une déformation ϵ parallèle à son axe, la contrainte dans cette direction (σ) suit la loi de Hooke :

$$\sigma = E\epsilon$$

où E est le module de Young. Cette constante d'élasticité est propre à chaque matériau et constitue un bon indicateur de la rigidité. Un matériau est considéré comme très rigide lorsque son module de Young est élevé.

Pour simuler un test de déformation en traction dans le régime élastique, nous avons déformé de 2% des NFs de silicium de différents diamètres mais possédant tous le même état de surface. Pour les trois potentiels **SWm**, **MEAM-G** et **MEAM-K**, nous avons ensuite calculé (tableau 3.1) les modules de Young en ajustant $\sigma(\epsilon)$ par une relation linéaire affine. L'axe de déformation dans ces simulations est aligné sur l'axe \hat{z} , parallèle à la direction $[0\ 1\ 1]$.

Potentiel	d (nm)	E (GPa)
SWm	7.7	129.00
	26	129.83
	44.5	130.264
	∞ (massif)	132.00
MEAM-G	7.7	171.29
	26	165.66
	44.5	164.86
	∞ (massif)	166.00
MEAM-K	7.7	147.50
	∞ (massif)	155.00
Expérience	15	80.00
	35	170.00
	∞ (massif)	170.00

TABLE 3.1 – Tableau récapitulatif des valeurs du module de Young $E^{[1\ 1\ 0]}$ calculées dans un test de traction pour différents diamètres d et avec plusieurs potentiels inter-atomiques. La valeur expérimentale est extraite de [Zhuo9b].

Nous remarquons tout d'abord que la rigidité du NF dépend du potentiel inter-atomique. Nous observons aussi des variations (différentes selon les potentiels) en fonction du diamètre du NF. En fait, notre système peut être traité par un modèle cœur/coquille, où la surface est assimilée à une coquille entourant le cœur du NF [Miloo]. Tout adoucissement ou durcissement du NF provient de la surface dont la structure à l'échelle atomique dépend du potentiel inter-atomique utilisé. Pour les petits diamètres, le ratio cœur/coquille est faible et la surface est dominante, alors la

rigidité du NF va dépendre de celle de la coquille. Avec le potentiel **SWm** et **MEAM-K**, les NFs de petits diamètres sont moins rigides que les NFs plus larges. Lorsque le diamètre du NF augmente, le module de Young augmente et tend vers la valeur de l'état massif. Parmi ces deux potentiels, et en comparaison à la valeur trouvée expérimentalement, **MEAM-K** semble donner la meilleure valeur. Bien que la valeur calculée du module de Young à l'état massif soit inférieure à celle expérimentale pour des nanopiliers déformés suivant le même axe de déformation, la tendance de diminution du module de Young en diminuant le diamètre du NF, est similaire à celle observée expérimentalement [Zhuo9b] ($80 < E(\text{GPa}) < 170$ pour $15 < d(\text{nm}) < 35$) ainsi que dans d'autres études numériques [Leeo7b; Leuo8; Lee11].

Avec le potentiel **MEAM-G**, les NFs de petits diamètres sont les plus rigides et E diminue lorsque la taille du système augmente. Cette tendance est en opposition au comportement observé expérimentalement [Zhuo9b] même que les valeurs calculées à l'état massif sont comparables [Zhuo9b; Zoo04]. En fait, la capacité du potentiel **MEAM-G** à reproduire les bonnes valeurs des constantes d'élasticité (voir tableau 2.1) permet de reproduire la bonne valeur du module de Young à l'état massif.

3.2.2 Coefficient de Poisson

Lorsqu'un échantillon d'un matériau isotrope est soumis à une sollicitation mécanique uniaxiale, suivant l'axe \hat{z} par exemple, les autres dimensions de cet échantillon se modifient en réponse suivant la relation suivante :

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = -\nu\varepsilon_z$$

où ν est le coefficient de Poisson définie comme l'opposé du rapport entre la déformation transversale subie par l'échantillon sur l'une des directions et la déformation appliquée suivant l'axe \hat{z} .

Dans le tableau 3.2, nous présentons le coefficient de Poisson calculé pour les deux directions $[1\ 0\ 0]$ et $[0\ \bar{1}\ 1]$ orthogonales à l'axe de déformation $[0\ 1\ 1]$, avec les potentiels **SWm** et **MEAM-G**, pour comparer la réponse d'un NF de silicium à celle du silicium à l'état massif sous l'action d'une déformation uni-axiale de 2%. Les valeurs expérimentales sont aussi ajoutées pour comparaison. Les valeurs calculées dans les NFs sont plus élevées que celles calculées dans le massif, probablement en raison de la dominance des surfaces dans ces structures. La reconstruction de la surface exerce une force de compression sur le volume du NF, augmentant la déformation qui s'applique dans chaque direction cristallographique perpendiculairement à la surface.

Les valeurs calculées pour le coefficient de Poisson montrent que les déformations induites dans les directions cristallographiques $[1\ 0\ 0]$ et $[0\ \bar{1}\ 1]$ ne sont pas proches, et donc le système est fortement anisotrope. La section initialement circulaire, subit beaucoup plus de contraction dans la direction $\hat{x} = [1\ 0\ 0]$ que dans la direction $\hat{y} = [0\ \bar{1}\ 1]$, et

Potentiel	d (nm)	$\nu^{[100]}$	$\nu^{[0\bar{1}1]}$
SWm	7.7	0.480	0.169
	∞ (massif)	0.436	0.138
MEAM-G	7.7	0.489	0.169
	∞ (massif)	0.399	0.058
Expérience	∞ (massif)	0.362	0.064

TABLE 3.2 – Tableau récapitulatif des valeurs du coefficient de Poisson calculées dans les deux directions cristallographiques alignées sur les axes $[100]$ et $[0\bar{1}1]$ dans un test de traction. Les valeurs expérimentales sont extraites de [Mas13].

la section du NF a un aspect elliptique à 2% de déformation. En comparaison aux résultats obtenus expérimentalement, le potentiel **MEAM-G** semble donner les meilleurs résultats à l'état massif; ceci s'explique par la supériorité du potentiel **MEAM-G** à bien reproduire les constantes d'élasticité, notamment celles liées au cisaillement (voir tableau 2.1, page 48).

Ce résultat d'anisotropie où la déformation suivant un axe est plus importante que celle dans la direction orthogonale, on le retrouve même dans le régime d'élasticité non-linéaire. La section du NF est donc elliptique lors du déclenchement de la plasticité.

3.3 Limite d'élasticité

Au-delà d'un certain seuil de contrainte, le système passe dans le régime plastique. Ce passage peut être dû soit à la nucléation/propagation des dislocations, soit à la rupture irréversible de liaisons atomiques. Sur les courbes de l'énergie potentielle (figure 2.13, page 60) ou de la contrainte-déformation (figure 3.1), le déclenchement de la plasticité est caractérisé par une diminution importante de l'énergie et de la contrainte respectivement. Nous présentons dans la suite la variation de cette limite en fonction des différents paramètres testés lors de la déformation des NFs de silicium en traction. Dans un premier temps, nous discuterons uniquement pour les NFs d'axe de déformation $[011]$ simulés avec le potentiel **SWm**, l'effet de l'état de la surface, de la température du test de déformation, de la hauteur des NFs et de leur diamètre. Le plus grand nombre de simulations a été réalisé avec ce potentiel, pour cet axe de déformation. Avec le potentiel **SWm**, nous discuterons également de l'effet de l'axe de déformation en présentant les limites d'élasticité calculées pour les NFs d'axe de déformation $[123]$. Finalement, nous discuterons de l'influence du potentiel inter-atomique

utilisé, en présentant les limites d'élasticité calculées avec le potentiel **MEAM-G** et **MEAM-K**.

Le tableau 3.3 est un récapitulatif des dimensions des NFs de silicium testés (diamètre d et hauteur h), ainsi que de leur rapport de forme (h/d) et du nombre d'atomes les constituant.

d (nm)	h (nm)	h/d	nombre d'atomes
7.7	7.85	1.02	17 120
	11.78	1.53	25 680
	21.17	2.75	46 224
	31.41	4.08	68 480
	75.26	10.01	167 776
26	53.76	2.06	1 432 200
44.5	38.27	0.86	2 988 200
	45.84	1.03	3 585 840
	75.21	1.69	5 856 872

TABLE 3.3 – Tableau récapitulatif des diamètres d et des hauteurs h les plus testés pour des NFs d'orientation d'axe $[0\ 1\ 1]$ déformés en tension, leur rapport de forme $\frac{h}{d}$ et le nombre d'atomes les constituant.

3.3.1 Effet de la température du test de déformation

Nous commençons par discuter l'effet de la température du test de déformation sur la limite d'élasticité. Dans nos simulations, les tests de déformation sont toujours effectués à des températures non-nulles. Ceci implique que la surface des NFs subit toujours un certain degré de reconstruction, même si initialement il s'agit d'une surface S_1 (surface sans pré-recuit), *i.e.* la reconstruction devient de plus en plus prononcée lorsque la température du test de déformation augmente.

La figure 3.2 montre pour les NFs de surfaces S_1 , S_2 (surface pré-recuite à température ambiante avant le test de déformation) et S_3 (surface avec une couche amorphe), simulés avec le potentiel **SWm**, que la limite d'élasticité moyennée sur l'ensemble des hauteurs des NFs de diamètre 7.7 nm, diminue en fonction de la température du test de déformation.

Premièrement, nous remarquons que les limites d'élasticité calculées sont relativement hautes et s'approchent des limites d'élasticité théoriques [Rou01 ; Zhu09a]. Ce comportement est particulier aux structures de dimensions nano-métriques comme les NFs, principalement car ces structures sont généralement initialement dépourvues de défauts en volume. Donc la plasticité, par dislocations ou par fracture, doit s'initier

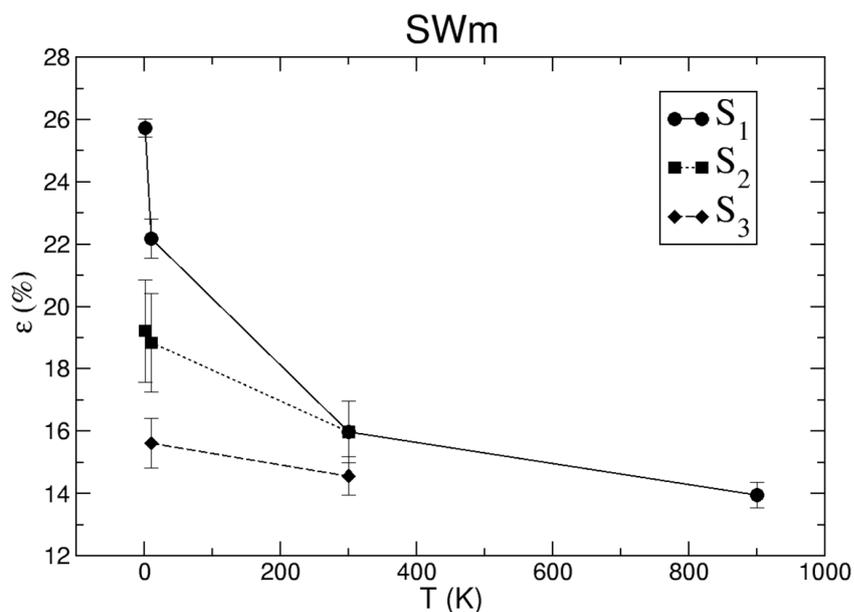


FIGURE 3.2 – Limite d'élasticité moyenne calculée sur l'ensemble des hauteurs des NFs de diamètre 7.7 nm en fonction de la température du test de déformation et pour différents états de surface avec le potentiel SWm. S_1 correspond à une surface sans pré-recuit, S_2 à une surface pré-recuite à température ambiante avant le test de déformation et S_3 à une surface avec une couche amorphe.

à partir de la surface, ce qui requiert de hautes valeurs de déformation ou contrainte appliquée [Gerog].

Lorsque la température du test de déformation augmente, la limite d'élasticité diminue*. En effet, la barrière d'énergie associée à la nucléation du premier événement plastique, peut être franchie par l'action combinée de la contrainte appliquée et de la température. La contrainte a pour effet de réduire la barrière d'énergie (figure 3.3), alors que la température a pour effet d'augmenter la probabilité de succès des sauts permettant de franchir la barrière. Lorsque la température du test de déformation augmente, il faut donc appliquer moins de contrainte pour déclencher la plasticité. Ceci diminue le taux de déformation requis et par conséquent la limite d'élasticité. Ce résultat, discuté ici pour des diamètres de 7.7 nm, est également vrai pour les diamètres 26 nm et 44.5 nm (figure 3.6).

*. Ceci est surtout vrai pour les surfaces S_2 et S_3 car elles sont déjà reconstruites. Pour la surface S_1 , il faut noter que l'augmentation de la température du test de déformation améliore la reconstruction de la surface, ce qui diminue davantage les limites d'élasticité (voir section 3.3.2, page 73).

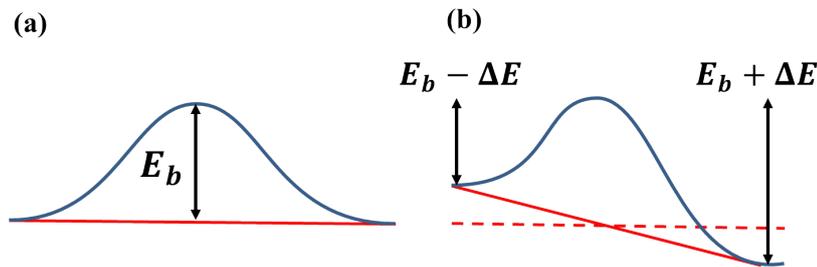


FIGURE 3.3 – Représentation schématique de la barrière d'énergie E_b associée au mouvement d'une dislocation dans le réseau cristallin. (a) Niveau de la barrière d'énergie en absence d'une déformation externe. (b) Diminution de la barrière d'énergie par application d'une déformation externe.

3.3.2 Effet de l'état de la surface

Un autre point intéressant est l'effet de l'état de la surface sur la limite d'élasticité. Pour une température donnée, par exemple $T = 10\text{K}$, la limite d'élasticité calculée pour une surface S_1 est plus élevée que celle pour une surface S_2 et la limite d'élasticité calculée pour une surface S_2 est plus élevée que celle pour une surface S_3 ; i.e. $\varepsilon^{S_1} > \varepsilon^{S_2} > \varepsilon^{S_3}$ (figure 3.2). Donc, pour une température donnée du test de déformation, la limite d'élasticité diminue lorsque la température du recuit de la surface augmente. Pour les NFs avec une couche amorphe (S_3), une étude précédente [Gue13] a montré l'existence de défauts similaires à des cœurs de dislocations (*dislocation core-like defect*) à l'interface cœur-coquille du NF. Lorsque le NF est soumis à une déformation, des dislocations sont nucléées à partir de ces simili-cœurs et commencent à se propager. Ceci explique pourquoi, dans ces structures avec une couche amorphe, nous n'avons pas besoin d'appliquer des déformations trop élevées, pour initier la plasticité par dislocations.

La reconstruction de la surface diminue l'énergie du NF et tend à le rendre plus stable. Néanmoins, elle brise, par la même occasion, sa symétrie de surface en créant des défauts locaux comme des marches de surface. Ces défauts agissent comme des concentrateurs de la contrainte et favorisent la nucléation [God04b; God06; God09a]. Donc, lorsque la température du recuit augmente, le nombre de défauts créés à la surface peut être augmenté, ce qui augmente la probabilité de déclencher la plasticité à des faibles déformations, diminuant ainsi la limite d'élasticité.

Une reformulation de cette idée consiste à associer une rugosité à la surface. Une manière de quantifier et de visualiser la variation de la rugosité de la surface est de calculer la variation du diamètre du NF tout au long de sa hauteur (voir annexe). La fluctuation de la valeur calculée sur un périmètre correspondant à une hauteur donnée, déterminée par l'écart-type par rapport à la valeur moyenne du diamètre sur ce périmètre (figure 3.4), peut être considérée comme un indicateur de la rugosité.

Sur les figures 3.4-a et 3.4-b, nous montrons l'écart-type du diamètre calculé tout au long de la hauteur de NFs de diamètres 7.7 (figure 3.4-a) et 44.5 nm (figure 3.4-b), pour différentes température de recuit 10K, 300K et 2800K. Initialement, les NFs ont une surface S_1 . Cette surface se reconstruit pendant la phase de recuit. À la fin de la phase de recuit aux températures 10K, 300K et 2800K, les états de surface obtenus sont équivalents, respectivement, aux surfaces S_1 , S_2 et S_3 , aux basses température de déformation.

Pour les NFs de diamètre 7.7 nm, l'écart-type varie faiblement entre 10K et 300K mais augmente considérablement à 2800K (température de formation d'une couche amorphe). De plus, nous remarquons une augmentation des fluctuations de l'écart-type tout au long de la hauteur lorsque température du recuit augmente. Nous pourrions donc conclure qu'à hauteur fixe, l'augmentation de la température du recuit, augmente la rugosité de la surface. Pour les NFs de diamètre 44.5 nm, l'augmentation de la température du recuit ne semble pas avoir un effet sur la rugosité de la surface. Ceci peut être attribué à la diminution du rayon de courbure lorsque le diamètre du NF augmente. En fait, lorsque le diamètre du NF augmente des terrasses atomiques mieux reconstruites et donc plus stables en température se forment. Par conséquent, moins de changements de rugosité (écart-type du diamètre calculé) entre 10K et 300K sont visibles.

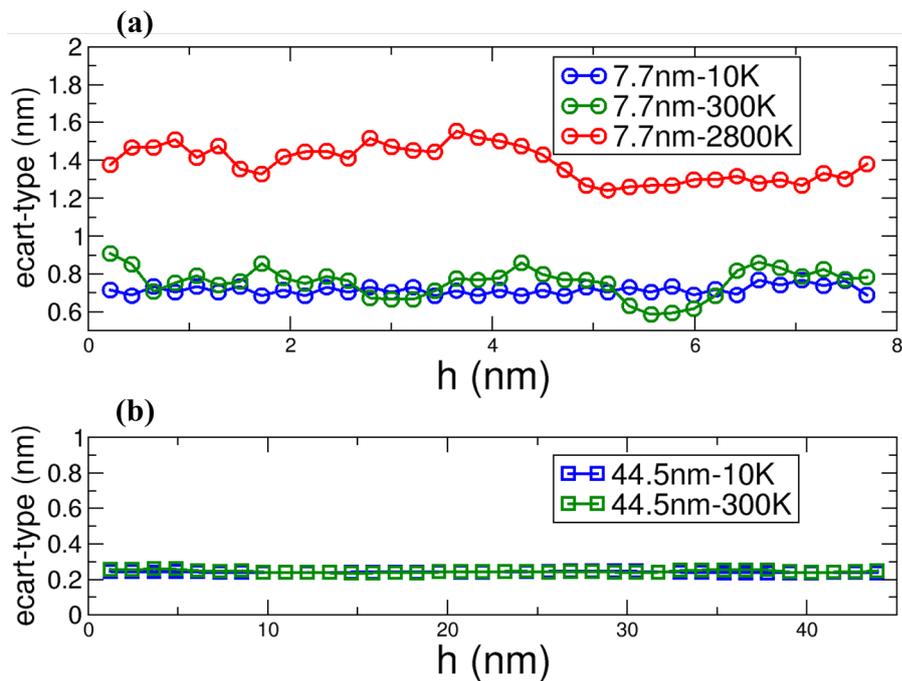


FIGURE 3.4 – Représentation de la rugosité de la surface par le calcul de l'écart-type du diamètre tout au long de la hauteur d'un NF de diamètre (a) 7.7 nm et (b) 44.5 nm.

Dernièrement, la diminution de la limite d'élasticité en fonction de l'état de la surface est très importante aux faibles températures du test de déformation (figure 3.2). Au-dessous de 300K, une surface S_1 n'est pas très bien reconstruite en comparaison aux surfaces S_2 et S_3 . Lorsque la température du test de déformation augmente, la reconstruction de la surface s'améliore, les trois états de la surface deviennent quasiment identiques et les limites d'élasticité commencent à converger. Nos simulations montrent par exemple que les NFs de surface S_1 déformés à 300K ont la même limite d'élasticité que des NFs de surface S_2 déformés à la même température. Ceci laisse penser que l'état de surface d'un NF déformé à 300K est similaire à celui d'un NF préalablement recuit à 300K (surface S_2).

Pour les NFs de diamètres 26 nm et 44.5 nm, nous notons des diminutions similaires (bien que moins marquées) de la limite d'élasticité en fonction de la température du test de déformation et en fonction de la température du recuit de la surface (voir figure 3.6).

3.3.3 Effet des dimensions

3.3.3.1 Hauteur

Pour étudier l'effet des dimensions sur la limite d'élasticité, nous avons commencé tout d'abord par varier la hauteur des NFs à diamètre fixe. Les figures 3.5-a et 3.5-b montrent, pour le potentiel \mathbf{SWm} , l'évolution de la limite d'élasticité en fonction de la hauteur des NFs de silicium de diamètre 7.7 nm. Les lignes rigides et en pointillées servent de guide visuel pour montrer la tendance des limites d'élasticité à diminuer quand la hauteur augmente.

La figure 3.5-a montre que pour un état de la surface donnée (ici S_1) et quelle que soit la température du test de déformation, la limite d'élasticité diminue lorsque la hauteur du NF augmente. La figure 3.5-b montre que quel que soit l'état de la surface, la limite d'élasticité diminue lorsque la hauteur du NF augmente.

En fait, pour un même état de la surface et une même température du test de déformation, lorsque la hauteur du NF augmente, le nombre de sites favorables à la nucléation des dislocations et donc au déclenchement de la plasticité augmente. Par suite, pour une déformation donnée, la probabilité de nucléation est plus élevée pour des NFs de hauteurs élevées. Ceci se traduit par la diminution de la limite d'élasticité lorsque la hauteur du NF augmente. Cependant, nous remarquons aussi un effet de convergence qui semble apparaître aux hauteurs élevées. Nous supposons une dépendance logarithmique entre la limite d'élasticité et la hauteur du NF, d'où la diminution moins prononcée aux hauteurs élevées. En effet, une telle variation de la limite d'élasticité est démontrée dans une étude réalisée par *Zhu et al.* [Zhu08]. Dans cette étude, l'énergie d'activation (de nucléation d'une dislocation) est supposée dépendre linéairement de la contrainte appliquée. En conséquence, une dépendance logarithmique

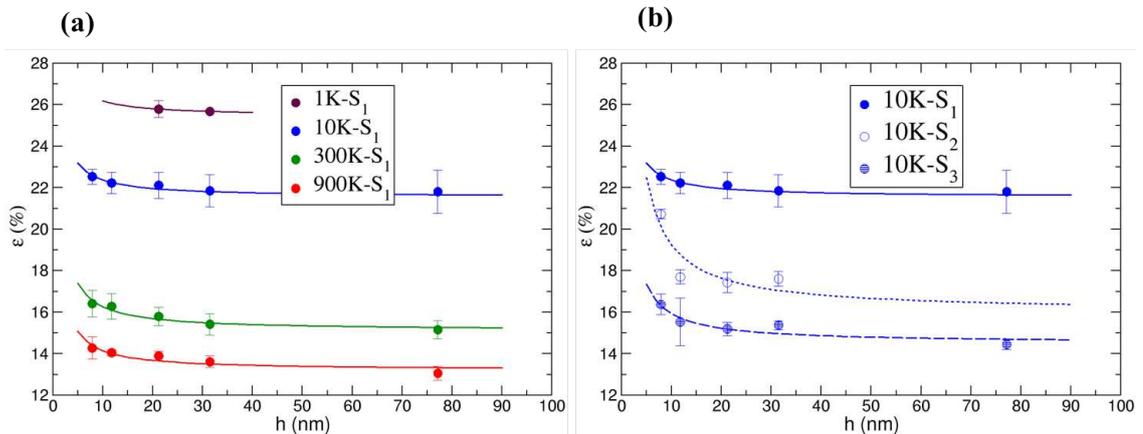


FIGURE 3.5 – Limite d'élasticité en fonction de la hauteur pour des NFs de diamètre 7.7 nm avec le potentiel SWm. (a) Pour une surface S_1 et pour différentes températures du test de déformation. (b) Avec la même température du test de déformation (10K) et pour différents états de la surface. La ligne continue correspond à une surface S_1 , la ligne en pointillées à une surface S_2 et la ligne en tirets à une surface S_3 .

entre la contrainte à la nucléation et le nombre de sites susceptibles de nucléer une dislocation est obtenue. En se basant sur ce résultat, une tendance similaire pour la limite d'élasticité peut être attendue.

Nous avons également étudié la variation de la hauteur pour des NFs de diamètres 26 nm (figure 3.6-a) et 44.5 nm (figure 3.6-b). Comme pour les NFs de diamètre 7.7 nm, la limite d'élasticité diminue avec la hauteur dans le cas des NFs de diamètre 26 nm avec le même état de la surface et la même température du test de déformation (figure 3.6-a). La tendance semble similaire pour les NFs de diamètre 44.5 nm, du moins à 300K. Les tests de déformation réalisés à 10K ne sont probablement pas assez nombreux pour mettre en évidence cet effet.

3.3.3.2 Diamètre

Après la variation de la hauteur, nous avons procédé à la variation du diamètre. Pour cet effet, des simulations de tension sur des NFs de diamètres 26 nm et 44.5 nm sont réalisées. L'intervalle des hauteurs testées pour les NFs de grands diamètres est comparable à celui des NFs de petits diamètres. Les figures 3.7-a et 3.7-b montrent la variation de la limite d'élasticité en fonction de la hauteur pour des NFs de diamètres 7.7 nm, 26 nm et 44.5 nm, de surface S_1 et déformés à 10K et 300K respectivement. Les lignes en pointillées servent de guide visuel pour montrer la tendance des limites d'élasticité à diminuer quand la hauteur augmente.

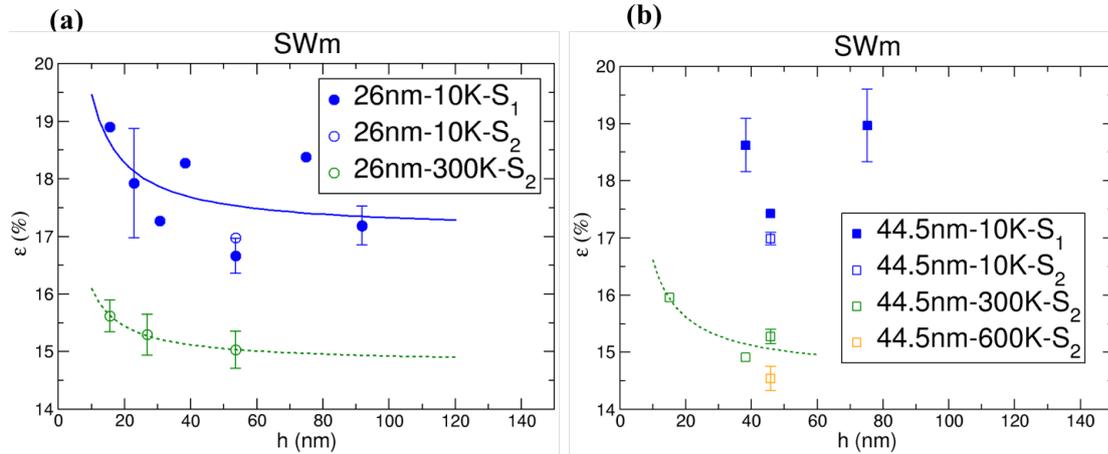


FIGURE 3.6 – Limite d'élasticité en fonction de la hauteur pour différentes températures du test de déformation et différents états de la surface avec le potentiel SWm, pour des NFs de diamètre (a) 26 nm et (b) 44.5 nm. Certains points n'ont pas de barre d'erreur car une seule simulation est réalisée.

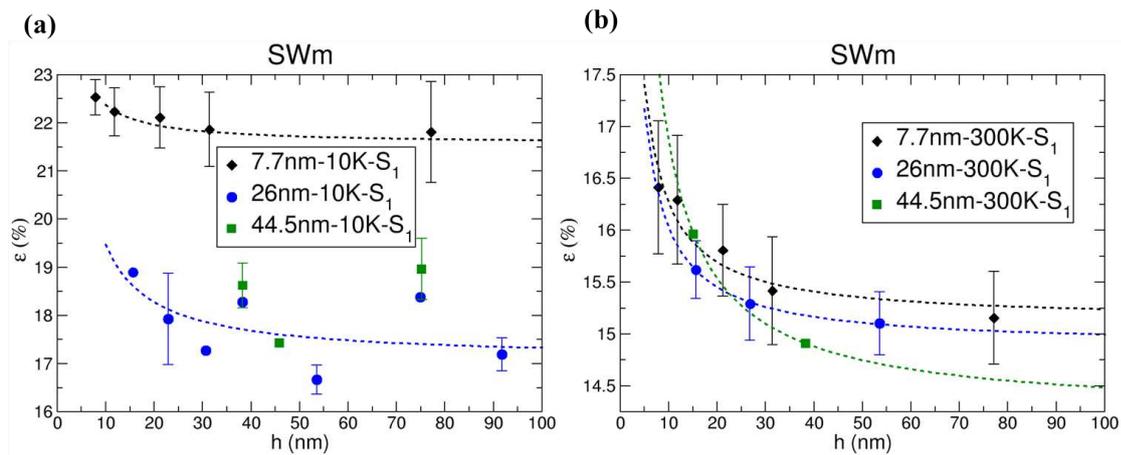


FIGURE 3.7 – Limite d'élasticité en fonction de la hauteur pour des NFs de diamètre 7.7 nm (ligne en pointillées et losanges noirs), 26 nm (ligne en pointillées et cercles bleus) et 44.5 nm (ligne en pointillées et carrés verts). Les simulations sont réalisées avec le potentiel SWm pour un même état de la surface S₁ à 10K (a) et à 300K (b). Certains points n'ont pas de barre d'erreur car une seule simulation est réalisée.

À 10K (figure 3.7-a), quelle que soit la hauteur, les limites d'élasticité des NFs de diamètre 7.7 nm sont supérieures à celles des NFs de diamètres 26 nm et 44.5 nm. À 300K (figure 3.7-b), les limites d'élasticité ne semblent pas dépendre du diamètre.

Nous avons vu dans la section précédente que la diminution de la limite d'élasticité peut être expliquée par l'augmentation de nombre de sources à la surface. Cette augmentation étant due à l'augmentation de la hauteur du NF. En fait, la relation entre la densité de sources surfaciques et la hauteur semble être linéaire. Cependant, la relation entre la densité de sources surfaciques et le diamètre n'est pas évidente. En effet, lorsque le diamètre du NF augmente, la courbure[†] de la surface diminue. Par conséquent, à l'intersection des terrasses atomiques des reconstructions de liaisons pendantes peuvent être induites menant, selon les cas, à une diminution ou une augmentation du nombre de sources qui peuvent être activées.

Néanmoins, si l'on considère une densité constante de sources surfaciques, la diminution observée à 10K, de la limite d'élasticité en fonction du diamètre, peut être liée à l'augmentation de nombre de sources en surface. Ces sources sont en général associées aux défauts de surface que l'on pourrait repérer par le nombre constant de liaisons pendantes par unité de surface quel que soit le diamètre (voir tableau 2.3). À 10K, nous remarquons aussi qu'entre 7.7 nm et 26 nm la diminution de la limite d'élasticité est considérable. Alors qu'entre 26 nm et 44.5 nm, la variation de la limite d'élasticité semble inexistante. Ceci peut être due à une dépendance logarithmique de la limite d'élasticité sur le diamètre du NF, malgré l'augmentation de nombre de sources en surface susceptibles d'être activées. En conséquence, l'augmentation du diamètre du NF de 26 nm à 44.5 nm, a un effet moins remarquable sur la limite d'élasticité que celle de 7.7 nm à 26 nm.

À 300K, la reconstruction de la surface s'améliore. En comparaison à 10K, la densité surfacique constante de liaisons pendantes diminue pour les trois diamètres (voir tableau 2.3). Il semble que la diminution du nombre de liaisons pendantes, diminue l'effet du diamètre. Nous notons, que pour les NFs de grands diamètres peu de tests sont réalisés pour pouvoir conclure sur l'effet du diamètre sur la limite d'élasticité.

3.3.4 Effet de l'axe de déformation

L'orientation [1 2 3] (tableau 3.4) a aussi été testée en traction avec le potentiel **SWm**. Pour cette orientation, nous avons déformé des NFs de surface S_1 et de diamètre 7.7 nm aux températures 10K et 300K (figures 3.8-a 3.8-b). Comme pour l'orientation [0 1 1], la limite d'élasticité tend à diminuer lorsque la hauteur du NF et/ou lorsque la température du test de déformation augmente.

Une comparaison entre les limites d'élasticité obtenues avec l'orientation [1 2 3] et l'orientation [1 1 0] (figures 3.8-a 3.8-b), montre que quelle que soit la hauteur du NF de diamètre 7.7 nm, pour le même état de la surface S_1 et pour la même température du test de déformation (10K par exemple, figure 3.8-a), la limite d'élasticité est plus petite avec l'orientation [1 2 3]. En fait, l'analyse des mécanismes de déformation obtenus avec

†. La courbure est égale à $\frac{1}{R} = \frac{2}{d}$, où R et d sont respectivement le rayon et le diamètre du NF.

d (nm)	h (nm)	h/d	nombre d'atomes
7	8.13	1.08	17 920
	12.20	1.62	26 880
	20.32	2.70	44 800
	30.50	4.06	67 200
44	46.74	1.05	3 655 942

TABLE 3.4 – Tableau récapitulatif des diamètres d et des hauteurs h les plus testés pour des NFs d'axe [1 2 3] déformés en tension, leur rapport de forme $\frac{h}{d}$ et le nombre d'atomes les constituant.

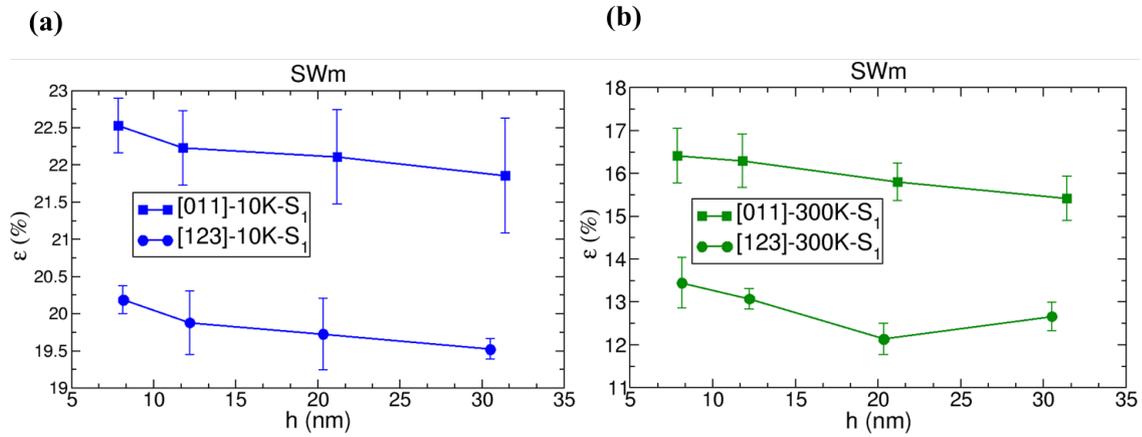


FIGURE 3.8 – Limite d'élasticité en fonction de la hauteur pour des NFs de diamètre 7.7 nm, d'axes [0 1 1] (carrés) et [1 2 3] (cercles) à 10K (a) et à 300K (b) avec le potentiel SWm.

l'orientation [1 2 3] montre l'activation des mêmes systèmes de glissement $\{111\}\langle 110\rangle$. Donc pour déclencher la plasticité dans ce système, il faut que la projection de la contrainte ($\sigma^{[123]}$ ou $\sigma^{[110]}$) appliquée le long de la direction de glissement dépasse la contrainte critique de cisaillement $\tau_c^{\{111\}\langle 110\rangle}$, soit :

$$\left. \begin{array}{l} \sigma^{[123]} \times S^{[123]} \geq \tau_c \\ \sigma^{[110]} \times S^{[110]} \geq \tau_c \end{array} \right\} \Rightarrow \sigma^{[123]} = \sigma^{[110]} \times \frac{S^{[110]}}{S^{[123]}} \text{ (à la limite)} \quad (3.1)$$

Sachant que, le facteur de Schmid pour l'orientation [1 2 3] ($S^{[123]} = 0.466$) est plus élevé que le facteur de Schmid pour l'orientation [1 1 0] ($S^{[110]} = 0.408$), alors pour déclencher la plasticité, il faut appliquer une contrainte (déformation) plus élevée sui-

vant la direction $[1\ 1\ 0]$ que suivant $[1\ 2\ 3]$ (équation 3.1), ce qui est cohérent avec nos résultats.

3.3.5 Effet du potentiel

Nous avons vu qu'avec le potentiel **SW_m** la limite d'élasticité varie en fonction de la température du test de déformation, de l'état de la surface, des dimensions des NFs et de l'axe de déformation. Mais la limite d'élasticité déterminée n'est pas la même pour les trois potentiels utilisés. Sur la figure 3.9 nous avons repris les limites inférieures et supérieures des limites d'élasticité obtenues avec les trois potentiels. Pour le potentiel **MEAM-G**, la limite d'élasticité varie entre 10% et 12% pour les températures du test de déformation, les dimensions et les états de surface testés, alors qu'avec les deux autres potentiels, elle varie plutôt entre 12% et 23%. Il faut noter que ces valeurs des limites d'élasticité sont généralement plus hautes que celles obtenues expérimentalement.

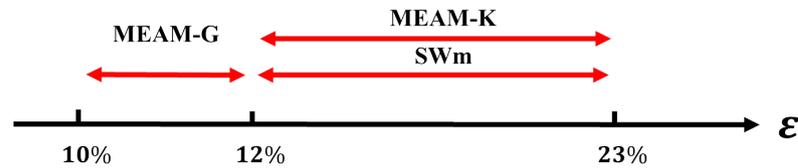


FIGURE 3.9 – Répartition de la limite d'élasticité en fonction du potentiel inter-atomique.

Bien que nous ne l'ayons pas testé dans les tests de tension, la vitesse de déformation, très élevée en simulation ($\sim 10^8 \text{s}^{-1}$) par rapport à celles typiquement utilisées lors des expériences ($\sim 10^{-3} \text{s}^{-1}$), est responsable des limites d'élasticité élevées dans les simulations. En fait, la vitesse de déformation élevée en simulation mène à une surestimation des valeurs de la déformation ou de la contrainte nécessaire au déclenchement de la plasticité. Cet effet a été quantifié dans les métaux par *Zhu et al.* [Zhuo8] et nous l'avons observé dans nos simulations de compression, ainsi que dans des études faites précédemment [Gue11a].

Ainsi, nous devons nous attendre à une diminution des limites d'élasticité lorsque la vitesse de déformation est diminuée, quel que soit le potentiel. Plus particulièrement pour le potentiel **MEAM-G**, qui reproduit déjà, pour les vitesses de déformation utilisées en simulation, des limites d'élasticité comparables à celles obtenues expérimentalement, ceci implique des valeurs plus basses que celles obtenues expérimentalement pour des vitesses de déformation du même ordre que les vitesses expérimentales.

Nous pouvons maintenant discuter des différents paramètres vus précédemment sur la limite d'élasticité obtenue avec le potentiel **MEAM-G**. Nous commençons par la variation de la hauteur. Les figures 3.10-a et 3.10-b montrent, pour le potentiel **MEAM-G**, la variation de la limite d'élasticité en fonction de la hauteur des NFs de diamètres

7.7 nm (figure 3.10-a), 26 nm (figure 3.10-b) et 44.5 nm (figure 3.10-b). Nous avons réalisés des tests de déformation à deux températures différentes (10K et 300K) et pour deux états de la surface, S_1 et S_2 .

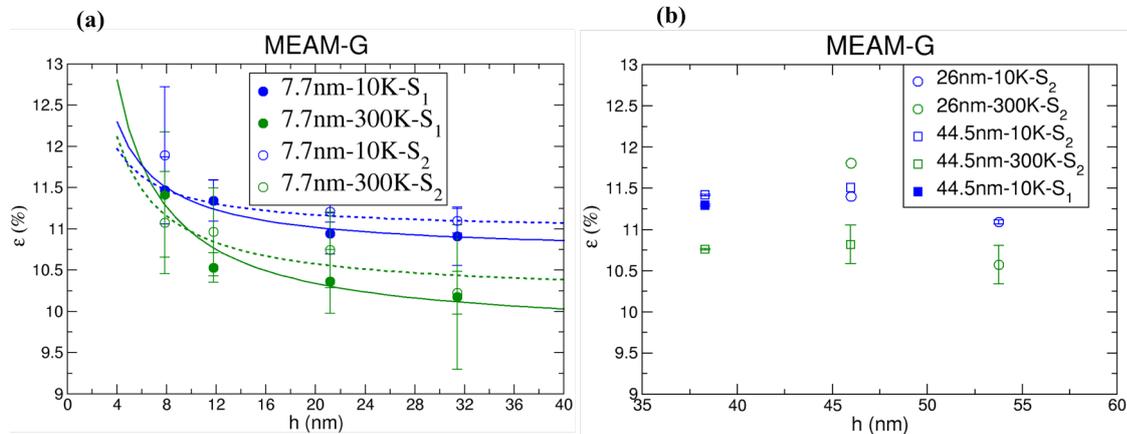


FIGURE 3.10 – (a) Limite d'élasticité en fonction de la hauteur pour des NFs de diamètre (a) 7.7 nm, (b) 26 nm et 44.5 nm, avec le potentiel MEAM-G pour différents états de la surface et différentes températures du test de déformation. Certains points n'ont pas de barre d'erreur car une seule simulation est réalisée. La ligne continue correspond à une surface S_1 et la ligne en pointillés à une surface S_2 .

Premièrement pour les NFs de diamètre 7.7 nm (figure 3.10-a), comme pour le potentiel **SWm**, la limite d'élasticité a tendance à diminuer lorsque la hauteur du NF augmente (par exemple les lignes en pointillés de la figure 3.10-a) et lorsque la température du test de déformation augmente (ligne bleue en pointillés pour 10K et ligne verte en pointillés pour 300K de la figure 3.10-a).

Deuxièmement, pour les NFs de diamètres élevés (figure 3.10-b), la diminution de la limite d'élasticité en fonction de la hauteur ou de la température du test de déformation n'est pas nettement mise en évidence, probablement à cause de la faible statistique pour les NFs de ces dimensions, simulés avec ce potentiel.

Par comparaison des courbes des NFs de diamètre 7.7 nm avec une surface S_1 (ligne bleue continue sur la figure 3.10-a), déformés à 10K, à celles des NFs de même diamètre et pour une surface S_2 (ligne bleue en pointillés sur la figure 3.10-a), déformés à la même température, l'état de la surface ne semble pas avoir un effet remarquable sur la limite d'élasticité, comme c'est le cas avec le potentiel **SWm** (figure 3.2). En fait, même à faibles températures du test de déformation, le potentiel **MEAM-G** est capable de reconstruire efficacement la surface S_1 . L'augmentation de la température du recuit ($S_1 \rightarrow S_2$) n'améliore pas davantage la reconstruction de la surface. Par suite, un NF de surface S_1 déformé à une température de 10K, a quasiment le même état de surface qu'un NF de surface S_2 déformé à la même température (voir aussi tableau 2.3), ce qui

explique les limites d'élasticité comparables. Nous avons bien évidemment le même effet pour une température de déformation de 300K (ligne verte continue pour S_1 et ligne verte en pointillées pour S_2).

En ce qui concerne l'effet de la variation du diamètre, sur les figures 3.11-a et 3.11-b, nous avons superposé les limites d'élasticité des NFs de diamètres 7.7, 26 et 44.5 nm possédant tous une surface S_2 . La variation des limites d'élasticité est restreinte dans une marge de 1% à 10K (figure 3.11-a) et à 300K (figure 3.11-b) sauf un point aberrant. En fait, en extrapolant les valeurs obtenues pour les NFs de diamètre 7.7 nm (ligne en pointillées noire), nous nous attendons à ce que les limites d'élasticité soient comparables aux hauteurs élevées indépendamment du diamètre. Nous pouvons donc supposer qu'avec le potentiel **MEAM-G**, la variation du diamètre du NF n'a presque aucun effet sur les limites d'élasticité. Ceci peut être dû aux limites d'élasticité très basses du potentiel **MEAM-G** par comparaison aux potentiels **SWm** et **MEAM-K**. À ce niveau de déformation, la limite d'élasticité semble moins sensible à certains des paramètres discutés précédemment.

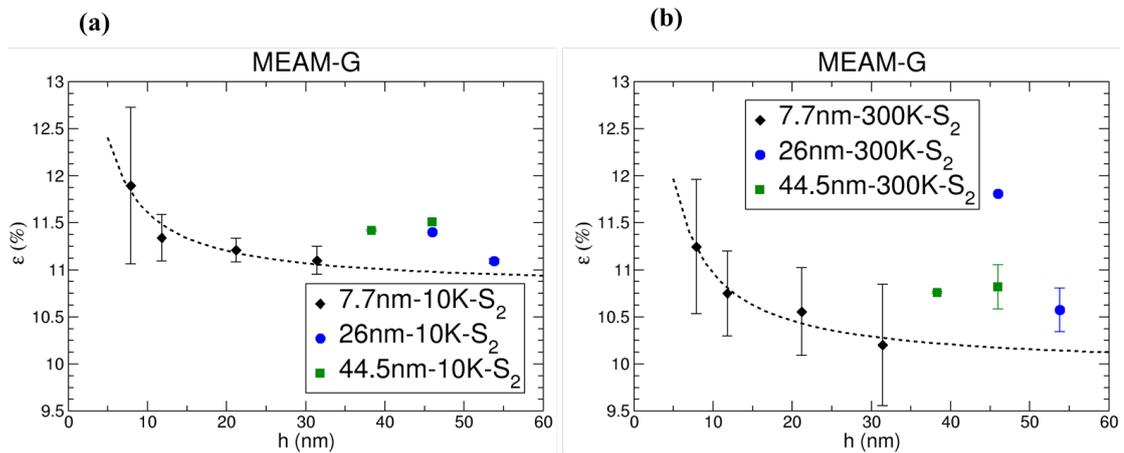


FIGURE 3.11 – Limite d'élasticité en fonction de la hauteur du NF. Les simulations sont réalisées avec le potentiel MEAM-G pour l'état de la surface S_2 , pour les NFs de diamètre 7.7 nm (ligne en pointillées et losanges noirs), 26 nm (cercles bleus) et 44.5 nm (carrés verts) à 10K (a) et à 300K (b). Certains points n'ont pas de barre d'erreur car une seule simulation est réalisée.

Nous avons effectué également quelques essais de déformation en traction sur des NFs de diamètres 7.7 nm utilisant le potentiel **MEAM-K** (figure 3.12). Deux températures du test de déformation (10K et 300K) et deux états de surface S_1 et S_2 ont été testés. Les conclusions suivantes peuvent être formulées :

1. Pour la même température du test de déformation (10K), les NFs de surface S_2 ont des limites d'élasticité inférieures aux NFs avec une surface S_1 . Donc l'augmentation de la température de recuit diminue la limite d'élasticité.

2. Pour une surface donnée (S_2 par exemple), l'augmentation de la température du test de déformation, diminue aussi la limite d'élasticité.
3. Pour les NFs de surface S_1 (ligne continue bleue), la limite d'élasticité semble diminuer lorsque la hauteur augmente. Cette diminution n'est pas évidente dans le cas des NFs de surface S_2 , déformés à 10K (ligne en pointillés bleue) et à 300K (ligne en pointillés verte).

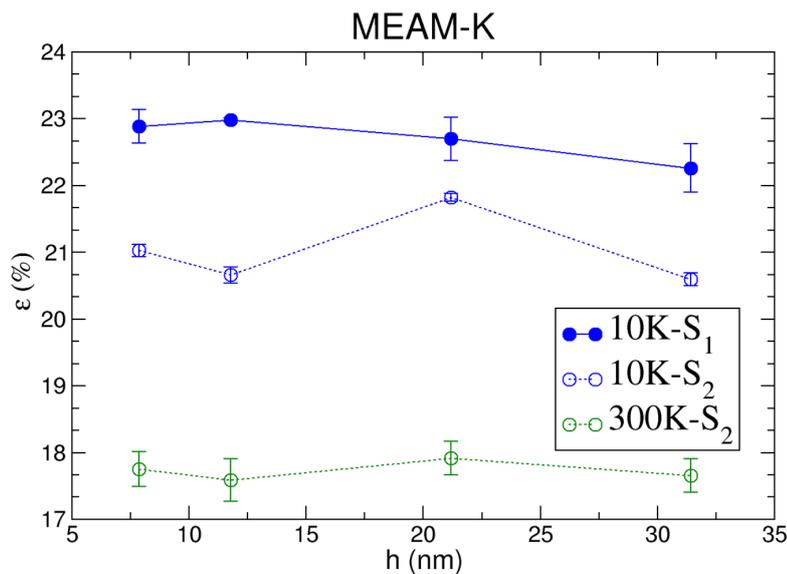


FIGURE 3.12 – Limite d'élasticité en fonction de la hauteur pour des NFs de diamètre 7.7 nm avec le potentiel MEAM-K, pour différentes températures du test de déformation et pour différents états de la surface.

3.4 Analyse visuelle des NFs après rupture

Dans cette thèse, on cherche à comprendre les premiers stades de la ductilité et de la fragilité pour déterminer les mécanismes sous-jacents contrôlant une éventuelle transition entre ces deux comportements mécaniques.

Dans la définition basée sur l'aspect externe des échantillons en fin de déformation, le comportement mécanique est dit ductile lorsque l'échantillon finit par rompre sur un plan de glissement après un cisaillement intensif. Dans ce cas, nous pouvons penser que la plasticité est principalement associée au déplacement des dislocations. Le comportement mécanique est dit fragile lorsque l'échantillon en tension finit par rompre sur le plan transverse à l'axe de déformation. Les figures 3.13-a et 3.13-b montrent, schématiquement, le comportement ductile et fragile d'un NF déformé en tension.

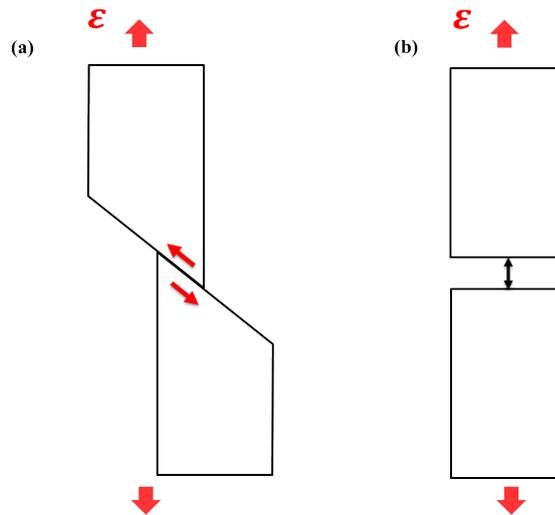


FIGURE 3.13 – Représentation schématique de la réponse mécanique du NF à la fin d'un test de traction. (a) Cas ductile ; activation d'un plan de glissement et cisaillement intensif. (b) Cas fragile ; fracture sur le plan transverse à l'axe de déformation.

Dans nos simulations, nous retrouvons ces deux comportements mécaniques ; les figures 3.14-a et 3.14-b correspondent respectivement à un comportement ductile et à un comportement fragile. Le NF de la figure 3.14-a montre un degré de ductilité important puisqu'il se déforme principalement par cisaillement sur le plan de glissement, activé par nucléation de dislocations. Le NF de la figure 3.14-b est fragile car il subit une rupture sur un plan transverse à l'axe de traction. Les deux tests de tension sont réalisés utilisant les mêmes paramètres de simulation (hauteur, diamètre, état de surface, potentiel, température et axe de déformation) mais avec des distributions différentes de vitesses initiales menant ainsi à deux dynamiques différentes.

Cependant, nous avons aussi obtenu des cas de déformation où le NF se rompt sur le plan de glissement activé sans cisaillement intensif (figure 3.15-a). Dans d'autres cas, nous observons une tête de fissure qui se propage sur le plan transverse à l'axe de déformation après l'ouverture partielle du NF sur un plan de glissement (figure 3.15-b). Si nous nous basons uniquement sur la description visuelle de l'état final des NFs, nous pouvons dire que ces cas de déformation montrent un comportement ductile et fragile à la fois. Une description visuelle est donc insuffisante pour déterminer le type du comportement mécanique. Alors, pour élucider la nature du comportement du NF dans ces cas "pathologiques", il faut aller chercher, au niveau atomique, les mécanismes sous-jacents mis en jeu. Nous présentons une telle description dans le chapitre suivant.

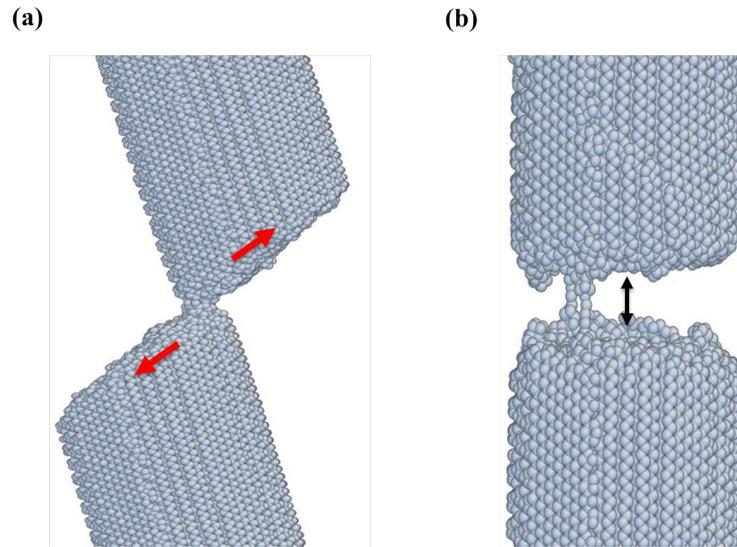


FIGURE 3.14 – Aspect visuel final des NFs déformés dans des simulations de traction montrant un comportement (a) ductile pour un NF d'axe $[011]$ et de dimensions $h=21.17$ nm, $d=7.7$ nm et (b) fragile pour un NF d'axe $[011]$ et de dimensions $h=11.78$ nm, $d=7.7$ nm. Les NFs ont initialement une surface S_1 et ils sont simulés à 300K avec le potentiel **SWm**.

3.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons analysé des grandeurs mesurables comme les coefficients d'élasticité et la limite d'élasticité lors de la déformation en traction des NFs de silicium, en fonction de différents paramètres comme l'état de la surface, la température du test de déformation, l'axe de déformation, le potentiel inter-atomique et les dimensions du NF. Ces analyses sont basées surtout sur les résultats de déformation des NFs orientés suivant $[011]$.

L'analyse du module de Young a montré que la rigidité du NF dépend du potentiel inter-atomique utilisé. La tendance à augmenter ou à diminuer en fonction du diamètre du NF dépend également du potentiel. Quant au coefficient de Poisson, les analyses ont montré que le système est fortement anisotrope.

Nous avons vu que la limite d'élasticité, définie comme la déformation à laquelle la plasticité se déclenche, dépend de l'état de la surface initial du NF avant déformation et de la température du test de déformation qui modifie aussi l'état de la surface durant le test de déformation. En fait, la limite d'élasticité diminue lorsque le recuit de la surface s'améliore. La limite d'élasticité dépend aussi de la hauteur du NF ; dans la plupart des cas elle diminue lorsque la hauteur du NF augmente. Globalement, la variation du diamètre ne semble avoir un effet remarquable qu'à basses températures

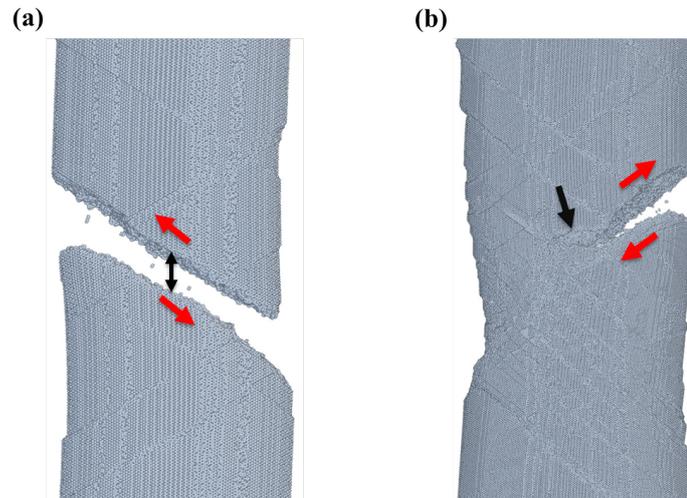


FIGURE 3.15 – Aspect visuel final des NFs déformés dans des simulations de traction montrant un comportement mixte. (a) Le NF se rompt sur le plan de glissement activé sans cisaillement intensif apparent. (b) Ouverture partielle du NF sur un plan de glissement activé avec l'existence d'une tête de fissure (flèche noire) qui se propage perpendiculairement à l'axe de déformation. Les NFs sont orientés suivant $[0\ 1\ 1]$ avec une surface initialement S_1 et ont les dimensions suivantes $h=42.38$ nm et $d=26$ nm. Ils sont simulés à 10K avec le potentiel **SWm**.

du test de déformation lorsque la surface est faiblement reconstruite, ce qui est le cas avec le potentiel **SWm**.

Il faut noter que pour certains paramètres, relativement peu de tests ont été réalisés ; la statistique des résultats n'est alors pas très bonne. En particulier, pour les grands diamètres, du fait de leur "coût" numérique important, le nombre de simulations réalisées est très faible en comparaison aux petits diamètres. De plus, l'intervalle des hauteurs explorées est relativement plus vaste pour les petits diamètres ($1 < \frac{h}{d} < 10$ pour 7.7 nm, $1 < \frac{h}{d} < 2$ pour 26 nm et 44.5 nm). Ceci pourra expliquer le fait que l'on ne voit pas de tendances claires pour les grands diamètres.

Nous avons déformé des NFs orientés suivant $[1\ 2\ 3]$ et nous avons trouvé que ces derniers ont des limites d'élasticité inférieures à celles des NFs orientés suivant $[0\ 1\ 1]$, principalement en raison du facteur de Schmid élevé pour les NFs orientés suivant $[1\ 2\ 3]$. Nous avons aussi trouvé que les limites d'élasticité obtenues en utilisant le potentiel **MEAM-G** sont inférieures à celles obtenues en utilisant les potentiels **SWm** et **MEAM-K**. Cependant, les variations de la limite d'élasticité en fonction des différents paramètres sont globalement similaires quel que soit le potentiel considéré.

Finalement, nous avons souligné que la description visuelle des NFs basée sur l'aspect final à la fin de la déformation est insuffisante pour expliquer l'apparition de

comportements mixtes, mélangeant ductilité et fragilité. Une description à l'échelle atomique est alors nécessaire.

4

DÉFORMATION DES NFS : DESCRIPTION À L'ÉCHELLE ATOMIQUE

Sommaire

4.1	Quelques cas de déformation	91
4.2	Mécanismes élémentaires	92
4.2.1	Organigramme des mécanismes élémentaires	93
4.2.2	Nucléation des dislocations	95
4.2.3	Interaction/propagation des dislocations	96
4.2.4	Ouverture d'une cavité	96
4.2.5	Amorphisation	97
4.2.6	Quelques illustrations de comportements mixtes	97
4.3	Discussion	107
4.3.1	Décomposition en mécanismes élémentaires	107
4.3.2	Influence de l'axe de déformation sur les mécanismes élémentaires	108
4.3.3	Effet du potentiel sur les mécanismes élémentaires	109
4.3.4	Sites de nucléation en surface et température	110
4.3.5	Comportement mécanique et dislocations	113
4.4	Conclusions	113

Nous avons vu à la fin du chapitre précédent que l'aspect visuel du NF à la fin du test de déformation ne permet pas de remonter aux origines des mécanismes de déformation. Cette approche ne permet pas non plus de déterminer le comportement complexe du NF, seulement des cas particuliers de ductilité et de fragilité peuvent être identifiés. Toute déformation impliquant un comportement mixte, ductile et fragile à la fois nécessite d'être suivie en détails au niveau atomique afin d'élucider les mécanismes mis en jeu. Dans ce chapitre nous décrivons les mécanismes de déformation à l'échelle atomique lorsque les NFS de silicium sont déformés en tension, en décomposant les comportements globaux en mécanismes élémentaires. Les résultats présentés dans les sections 4.1 et 4.2, et la décomposition en mécanismes élémentaires, concernent les simulations réalisées avec les potentiels inter-atomiques **SWm** et **MEAM-G**. Le cas du potentiel **MEAM-K** est discuté dans la section 4.3.

4.1 Quelques cas de déformation

Nous allons dans un premier temps décrire trois cas caractéristiques de déformation. Dans le premier, nous avons identifié un comportement purement ductile (figure 4.1). Dans ce cas, une première dislocation parfaite non-dissociée est nucléée depuis la surface du NF créant une marche (figure 4.1-a). La dislocation se propage à travers le NF en glissant sur un plan $\{1\ 1\ 1\}$ du *shuffle set* (figure 4.1-b), puis une deuxième marche de surface se forme sur l'autre côté de la surface où la dislocation émerge (figure 4.1-c). Après cisaillement intensif, dû à la nucléation et la propagation de dislocations dans le même plan $\{1\ 1\ 1\}$, le NF se rompt sur le plan de glissement initialement activé (figure 4.1-d).

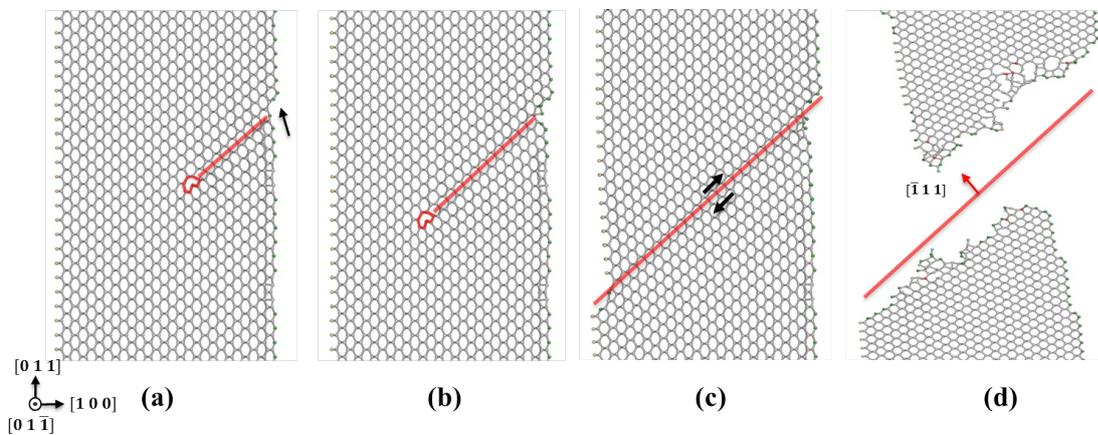


FIGURE 4.1 – Comportement ductile. Coupe longitudinale parallèle à l'axe de déformation du NF. (a-b) Nucléation et propagation d'une première dislocation (cœur de la dislocation marqué en rouge) glissant dans un plan $\{1\ 1\ 1\}$ du *shuffle set* (ligne rouge) et formation d'une marche à la surface au site de la nucléation (flèche noire). (c-d) Suite à la nucléation et la propagation de plusieurs dislocations dans le même plan, le NF est cisailé et finit par rompre suivant le plan $\{1\ 1\ 1\}$ activé. Le NF ci-dessus a les dimensions suivantes $h=7.85$ nm et $d=7.7$ nm avec une surface, initialement, S_1 . Il est déformé à 300K utilisant le potentiel **SWm**.

Dans un deuxième cas, nous avons identifié un comportement purement fragile (figure 4.2). Dans ce cas, la déformation du NF débute par la formation d'une zone d'affaissement locale (figure 4.2-a) suivie par la formation d'une cavité à proximité de la région d'affaissement (figure 4.2-b). La cavité qui se forme s'étend (figure 4.2-c) et le NF finit par fracturer sur le plan transverse perpendiculaire à l'axe de déformation (figure 4.2-d). Nous notons que l'origine de l'affaissement local à la surface pourrait s'apparenter à deux événements de glissement prenant place dans une même zone à la surface. Nous décrirons plus tard dans ce chapitre, les détails à l'échelle des atomes de l'origine de cet affaissement.

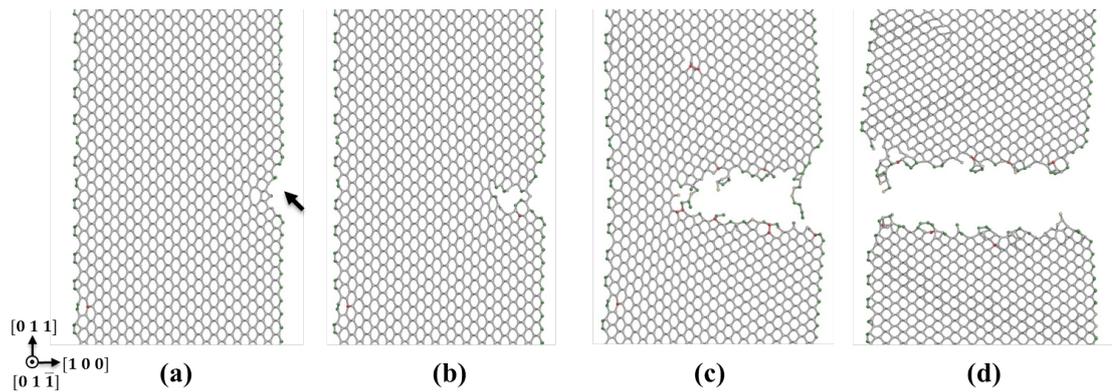


FIGURE 4.2 – Comportement fragile. Formation et propagation d’une cavité menant à la rupture du NF dans le plan transverse, perpendiculaire à l’axe de déformation. Le NF ci-dessus a les dimensions suivantes $h=21.17$ nm et $d=7.7$ nm avec une surface, initialement, S_1 . Il est déformé à 300K utilisant le potentiel **SWm**.

Dans un troisième cas (figure 4.3), l’identification du comportement mécanique n’est pas aisée. En fait, la déformation est initiée par la nucléation et la propagation d’une dislocation dans un plan $\{111\}$ (figure 4.3-a). Après la nucléation et la propagation de plusieurs dislocations, le NF est cisailé sur les plans de glissement activés (figures 4.3-b et 4.3-c). Jusqu’à ce niveau, la déformation suit une chronologie similaire à celle de la figure 4.1 (nucléation de dislocations et propagation) et le comportement semble être ductile. Ensuite, la déformation se poursuit par l’ouverture et l’extension d’une cavité menant à la rupture irréversible des liaisons atomiques. Le NF finit par fracturer, dans ce cas, perpendiculairement à l’axe de déformation. Ceci est un signe d’un comportement fragile.

Les comportements ductile (figure 4.1) et fragile (figure 4.2) du NF impliquent essentiellement chacun un seul processus élémentaire sous-jacent ; la nucléation et la propagation des dislocations dans le cas ductile, l’ouverture et l’extension des cavités dans le cas fragile. Cependant, le NF dans la figure 4.3, se déforme ductilement au début puis finit par être fragile. Ce cas de déformation implique au moins les deux processus élémentaires précédents : la nucléation des dislocations et l’ouverture des cavités. L’identification du comportement mécanique s’avère alors complexe.

4.2 Mécanismes élémentaires

Les descriptions données ci-dessus montrent, que le comportement mécanique des NFs des figures 4.1 et 4.2 constituent, respectivement, des cas de déformations typiques de la ductilité et de la fragilité. Cependant, le comportement mécanique illus-

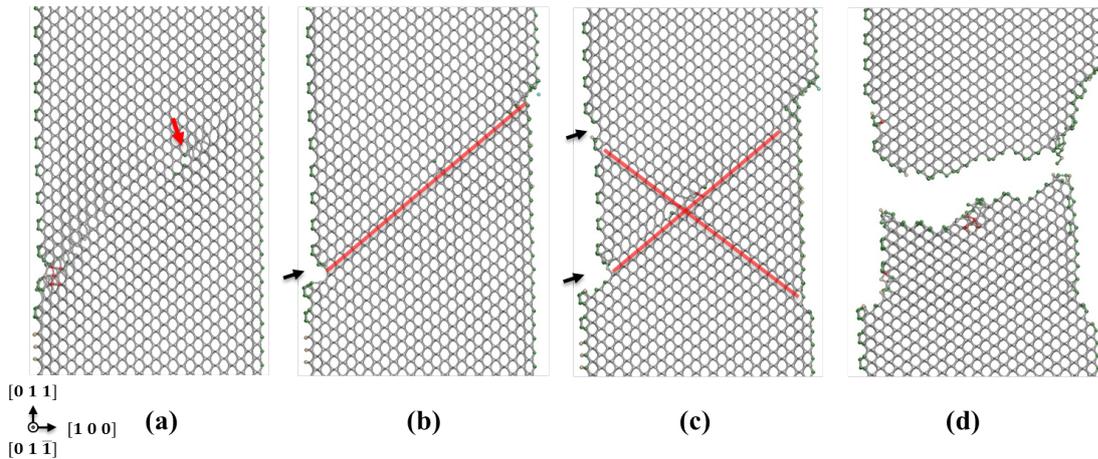


FIGURE 4.3 – Comportement mécanique mixte. (a) Propagation de dislocation *vis* (cœur indiqué par la flèche rouge). (b, c) Cisaillement du NF sur les plans de glissement activés (lignes rouges) et formation des marches de surface (flèches noires). (d) Fracture du NF sur un plan perpendiculaire à l'axe de déformation. Le NF ci-dessus a les dimensions suivantes $h=11.78$ nm et $d=7.5$ nm avec une surface, initialement, S_2 . Il est déformé à 300K utilisant le potentiel MEAM-G.

tré dans la figure 4.3 peut être considéré comme un cas de déformation mixte, ductile et fragile à la fois. L'analyse de l'ensemble des tests de déformation, et plus particulièrement ceux menant à un comportement mixte, nous a permis d'identifier des mécanismes élémentaires (figure 4.4) contrôlant la déformation plastique des NFs.

4.2.1 Organigramme des mécanismes élémentaires

La figure 4.4 montre un organigramme dans lequel les manifestations du comportement plastique que ce soit des dislocations, une cavité ou un désordre local de la structure atomique sont liées entre elles à travers des mécanismes élémentaires. Ces mécanismes élémentaires sont : nucléation des dislocations en surface ou en volume, interactions entre dislocations, ouverture d'une ou plusieurs cavités et amorphisation.

Le comportement mixte présenté dans la figure 4.3, correspond sur l'organigramme de la figure 4.4 au chemin traversant les nœuds **dislocations**, **désordre** et **cavité**. Dans la suite, nous décrivons ces mécanismes élémentaires et illustrons dans les figures leur manifestation dans les comportements globaux des NFs. Cette description est faite indépendamment de l'état de la surface, de la température du test de déformations, des dimensions des NFs, de l'axe de déformation et du potentiel inter-atomique, dont l'influence sera discutée plus loin (section 4.3 et chapitre 5).

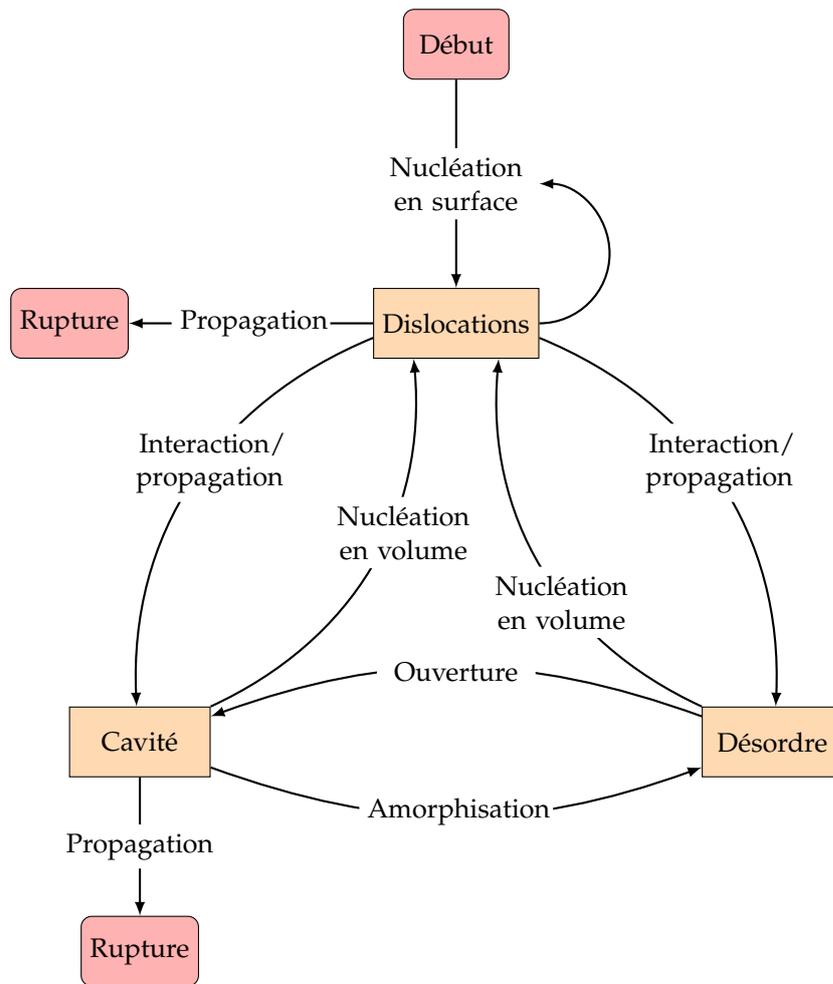


FIGURE 4.4 – Organigramme des mécanismes élémentaires de plasticité/fissuration constituant le comportement global d'un NF.

4.2.2 Nucléation des dislocations

4.2.2.1 En surface

L'analyse des tests de déformation montre que la déformation plastique du NF débute toujours par la nucléation d'une dislocation (*vis* ou de caractère 60°) depuis un site situé à la surface (début \rightarrow dislocations). Une marche de surface se forme au site de nucléation d'une dislocation 60° (figures 4.1-a,b,c, 4.5-a,b,c, 4.6-a, 4.7-a). Cette marche de surface peut jouer par la suite, le rôle d'un défaut concentrateur de contrainte, favorisant la nucléation d'autres dislocations depuis le même site (correspond au lien dislocations \rightarrow dislocations sur l'organigramme de la figure 4.4). Au fur et à mesure que des dislocations se nucléent et se propagent, le NF est cisailé de part et d'autre des plans de glissement activés (figure 4.1-c et 4.5-c). Nous notons également la formation des marches de surface aux endroits où les dislocations émergent et de nouvelles dislocations peuvent être nucléées depuis ces marches secondaires.

En outre, nous avons vu que le cas fragile de la figure 4.2 débute par la formation d'un affaissement local à la surface (figure 4.2-a). L'apparition de l'affaissement local en surface apparaît aussi dans d'autres cas de déformation comme ceux des figures 4.8 et 4.9. L'évolution de la structure atomique (figure 4.10) dans la zone de l'affaissement local suggère que la nucléation d'une première dislocation en surface en est responsable (figure 4.10-b). L'affaissement peut être assimilé à deux événements de glissement prenant lieu dans la même zone à la surface. L'analyse du déplacement (*slip vector analysis*) dans la zone de l'affaissement (encart figure 4.10-c) confirme que deux plans de glissement sont activés dans une même zone à la surface et donc l'origine de cet affaissement est une première nucléation d'une dislocation en surface.

4.2.2.2 En volume

La nucléation des dislocations peut aussi avoir lieu en volume. Selon l'organigramme de la figure 4.4, deux cas peuvent être envisagés :

désordre \rightarrow dislocations : Depuis une région où les liaisons atomiques sont fortement désordonnées (figures 4.7-c, 4.9-c et 4.15-c,d).

cavité \rightarrow dislocations : Depuis une tête fissure qui s'émousse au cours de sa propagation dans le NF (figure 4.7-d) ou à partir d'une cavité formée en volume (figure 4.8-c, 4.8-d et 4.11).

Dans le premier cas, la nucléation des dislocations en volume semble créer du désordre supplémentaire dans la structure atomique (figure 4.9-d) et dans le deuxième cas, favoriser l'ouverture de la cavité (figure 4.11).

4.2.3 Interaction/propagation des dislocations

Les dislocations nucléées durant le régime plastique, peuvent interagir ensemble et créer, soit une cavité en volume, soit du désordre dans la structure atomique. Commençons tout d'abord par la formation d'une cavité en volume (dislocations \rightarrow cavité). Dans ce cas, deux dislocations de vecteur de Burgers opposés glissant dans deux directions opposées, sur deux plans $\{111\}$ adjacents s'annihilent (figure 4.6-c). Une cavité se forme ainsi (figure 4.6-d) et elle reste confinée dans le volume du NF.

Le désordre de la structure atomique se produit dans trois cas suivant la nucléation de dislocations.

Cas n° 1 : Une première dislocation est nucléée depuis la surface (figure 4.7-a) créant dans son sillage des défauts de coordinence (débris). L'augmentation de la hauteur de la marche (figure 4.7-b) suggère la nucléation et la propagation d'autres dislocations depuis le même site à la surface. Ces dislocations se propagent par la suite dans le même plan de glissement initialement activé et sont susceptibles de créer de nouveaux débris et/ou d'être déviées vers un plan $\{111\}$ parallèle adjacent. Ceci perturbe le réseau atomique et génère une zone de désordre.

Cas n° 2 : Une zone d'affaissement local se forme à la surface (figures 4.10-a,b,c, 4.8-a,b et 4.9-a,b), suite à l'interaction entre deux dislocations glissant dans deux plans de glissement $\{111\}$ sécants, comme le suggère l'analyse du déplacement (encart figure 4.10-c).

Cas n° 3 : Après la nucléation et la propagation, à priori, d'une dislocation *vis*, un défaut de coordinence linéaire se forme dans le sillage de la dislocation (figure 4.13-a). Une coupe perpendiculaire à la ligne du défaut linéaire, montre qu'il consiste en deux paires d'anneaux formés de 5 et 7 atomes chacun (figures 4.13-b et 4.13-c). En fait, un *slip vector analysis* dans le plan de glissement activé (figure 4.14-b) montre l'existence de deux dislocations *vis* (lignes de dislocations rouges et bleues) qui se propagent ensemble. Le défaut de coordinence linéaire qui se forme à l'intersection des deux lignes de dislocations peut être assimilé à une jonction (figure 4.14-a) résultant de l'interaction entre les deux dislocations *vis* (figure 4.14-b) qui se propagent dans le même plan.

4.2.4 Ouverture d'une cavité

Nous avons vu précédemment que l'interaction entre deux dislocations glissant dans deux plans adjacents et dans deux directions opposées peut ouvrir une cavité en volume par annihilation (dislocations \rightarrow cavité, figure 4.6). L'ouverture de la cavité peut aussi se produire dans une zone du NF où la structure atomique est fortement désordonnée (désordre \rightarrow cavité, figures 4.7-c, 4.8-a et 4.12, 4.16-e,f). Alors, sous l'action de la tension, les liaisons atomiques dans ces zones se rompent menant à la formation d'une ou plusieurs cavités. Pour le NF de la figure 4.16-b (encart), par exemple, une

jonction similaire à celles des figures 4.13 et 4.14 se forme à l'intersection des dislocations *vis* (voir 4.2.3) et cette jonction est susceptible de générer une cavité. Dans ce cas, la recherche des cavités (voir figure 4.14-c), montrent que durant le test de déformation, une cavité étendue s'est formée dans le NF au niveau de la jonction (paires d'anneaux de 5 et 7 atomes chacun).

4.2.5 Amorphisation

Au voisinage d'une cavité (figures 4.8-d et 4.11) ou d'une fissure (figure 4.7-c), une zone de haute contrainte se développe, facilitant éventuellement la nucléation de dislocations depuis cette zone. Pour accommoder ces contraintes, la structure atomique devient, dans certains cas, distordue, et c'est cette distorsion qu'on apparente à une amorphisation.

4.2.6 Quelques illustrations de comportements mixtes

Les figures 4.15 et 4.16, montrent des versions différentes du comportement mixte. Le cas de la figure 4.15 est majoritairement ductile à cause de la dominance du mécanisme de nucléation des dislocations. Le NF se déforme par cisaillement sur les plans de glissement (début → dislocations, dislocations → dislocations et dislocations → rupture) et du désordre se produit dans la structure atomique après interaction entre dislocations (dislocations → désordre).

Le cas de la figure 4.16 montre également un comportement mixte, ductile et fragile à la fois. Cependant, à l'intersection des deux plans de glissement où une jonction se forme (dislocations → désordre), la structure atomique se désordonne et une cavité se forme en volume (désordre → cavité). De nouvelles dislocations sont nucléées en volume depuis la zone du désordre (désordre → dislocations) et depuis la cavité (cavité → dislocations). Lorsque la cavité est à l'origine de la nucléation en volume, nous remarquons aussi une amorphisation de la structure atomique, augmentant davantage le désordre (cavité → désordre).

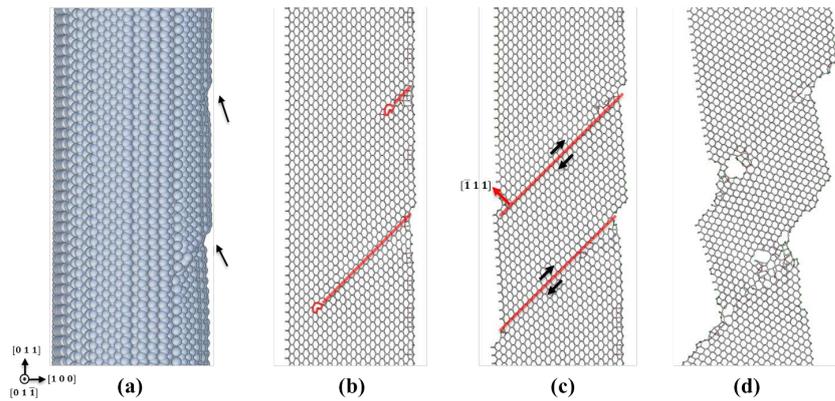


FIGURE 4.5 – Nucléation et propagation de dislocations sur des plans de glissement parallèles. (a) Image de la surface du NF montrant la formation de deux marches aux sites où deux dislocations sont nucléées et commencent à glisser. Les deux flèches noires pointent aux deux marches de surface. (b-c) Dislocations parfaites de caractère 60° glissant sur un plan $\{1\ 1\ 1\}$ à travers le NF. Sous l'action de la contrainte de traction et suite à la propagation des dislocations dans le même plan, les liaisons atomiques se brisent et des cavités se forment (d); ceci contribue à la rupture du NF sur le plan $\{1\ 1\ 1\}$ (non-montrée). Le NF ci-dessus a les dimensions suivantes $h=21.17$ nm et $d=7.7$ nm avec une surface S_1 . Il est déformé à 10K utilisant le potentiel **SWm**.

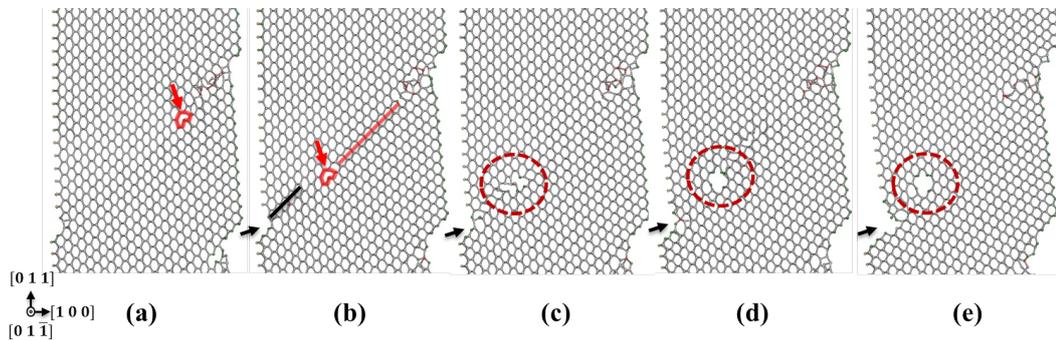


FIGURE 4.6 – Annihilation de deux cœurs de dislocation et formation d'une cavité sur le plan de glissement. (a) Nucléation d'une dislocation (flèche rouge) qui se propage sur un plan de glissement préalablement activé (ligne rouge). (b) Une deuxième dislocation est nucléée à la surface à partir d'une marche pré-existante (flèche noire) qui augmente en hauteur et activation d'un plan de glissement adjacent à celui de la première dislocation (ligne noire). (c) Intersection entre les deux dislocations (cercle rouge en pointillés) et début de la formation d'une cavité. (d et e) La cavité s'étend légèrement après la nucléation et la propagation de nouvelles dislocations. Le NF ci-dessus a les dimensions suivantes $h=21.17$ nm et $d=7.7$ nm avec une surface, initialement, S_1 . Il est déformé à 10K utilisant le potentiel **SWm**.

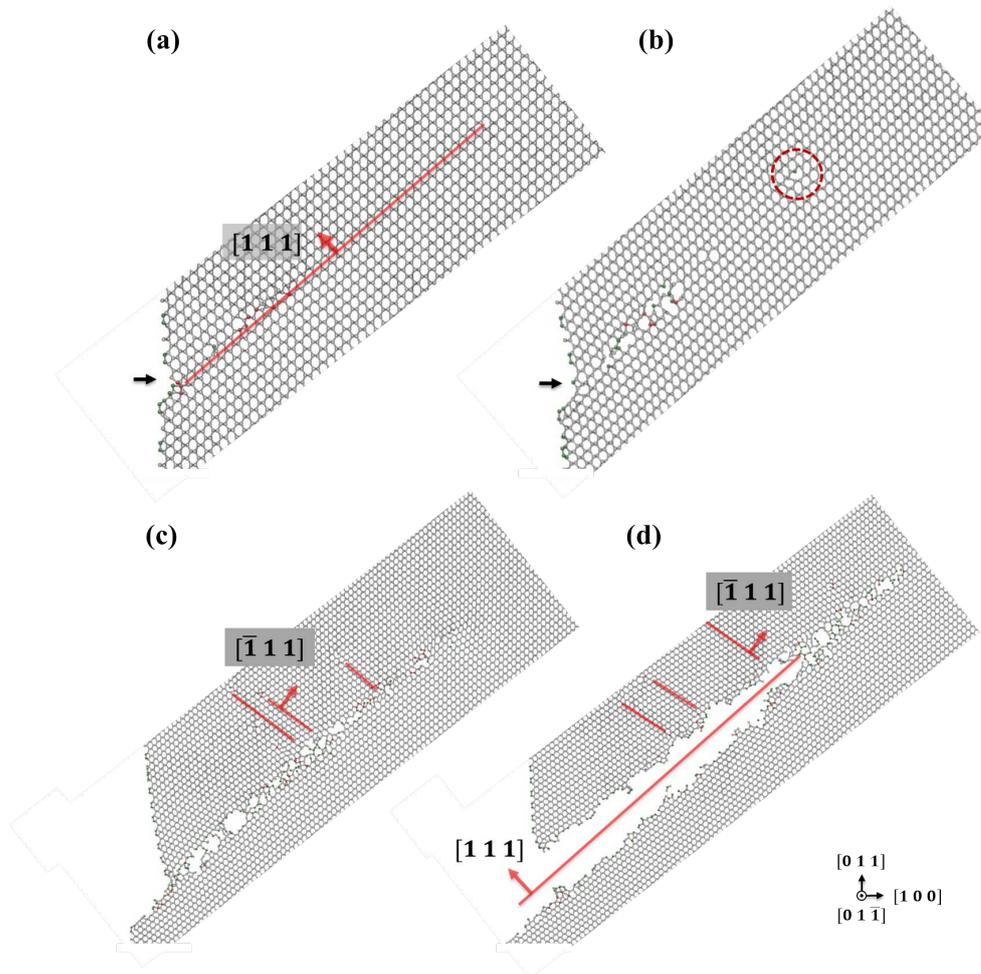


FIGURE 4.7 – Formation des défauts et des cavités sur le plan de glissement après la nucléation et la propagation de plusieurs dislocations. (a) Visualisation dans une tranche du NF, de la nucléation d'une dislocation de caractère 60° , et de sa propagation dans un plan $\{111\}$ du *shuffle set* (ligne rouge) et formation d'une marche de surface (flèche noire). (b) Propagation de la dislocation (cercle rouge en pointillés), augmentation de la hauteur de la marche (flèche noire) et formation de défauts sur le plan de glissement activé, ce qui suggère la nucléation et la propagation de plusieurs dislocations. (c) Activation des plans de glissements $\{111\}$ secondaires (lignes rouges) à partir des défauts et formation des cavités sur le plan de glissement initialement activé; les cavités agissent comme de nouvelles sources de dislocations. (d) Ouverture partielle du NF sur le plan de glissement initialement activé après cisaillement intensif; la dislocation nucléée au départ (pas visible) continue à se propager dans le NF et la cavité/fissure se propage sur le plan. Le NF ci-dessus a les dimensions suivantes $h=45.84$ nm et $d=44.5$ nm avec une surface, initialement, S_1 . Il est déformé à 10K utilisant le potentiel SWm.

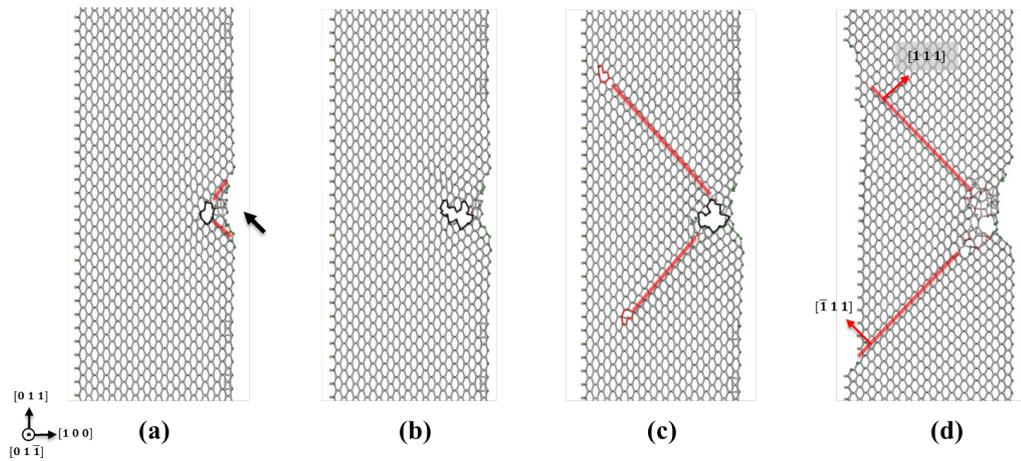


FIGURE 4.8 – Émoussement d'une cavité/fissure en volume. (a) Formation d'une cavité (marquée en noir) dans la région où la structure atomique est distordue suite à l'affaissement local en surface (flèche noire). (b) La cavité s'étend légèrement mais reste confinée dans le volume du NF et connectée à la région de l'affaissement. (c et d) La cavité agit comme une source de dislocations et une évolution similaire à celle du mécanisme de la figure 4.9 est obtenue. Le cisaillement intensif sur un plan de glissement activé (non montré) mène à la rupture du NF sur ce plan. Le NF ci-dessus a les dimensions suivantes $h=21.17$ nm et $d=7.7$ nm avec une surface, initialement, S_1 . Il est déformé à 10K utilisant le potentiel **SWm**.

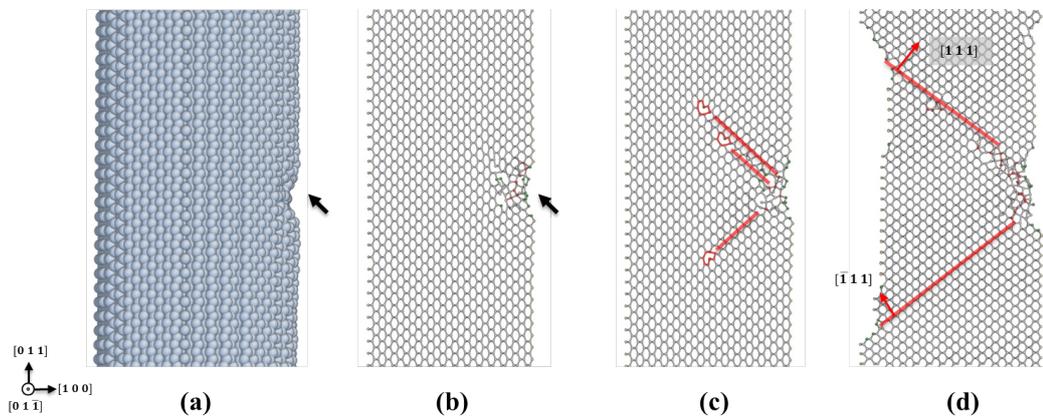


FIGURE 4.9 – Émoussement d'une cavité/fissure en surface. (a et b) Formation d'un affaissement local à la surface donnant lieu à une distorsion de la structure atomique. (c et d) Plusieurs dislocations (de caractère 60° marquées en rouge) sont nucléées depuis la zone d'affaissement et se propagent dans des plans de glissement $\{1\ 1\ 1\}$ (lignes rouges). Un cisaillement intensif sur l'un des plans de glissement mène à la rupture du NF sur ce dernier (non montrée ci-dessus). Le NF ci-dessus a les dimensions suivantes $h=21.17$ nm et $d=7.7$ nm avec une surface, initialement, S_1 . Il est déformé à 10K utilisant le potentiel **SWm**.

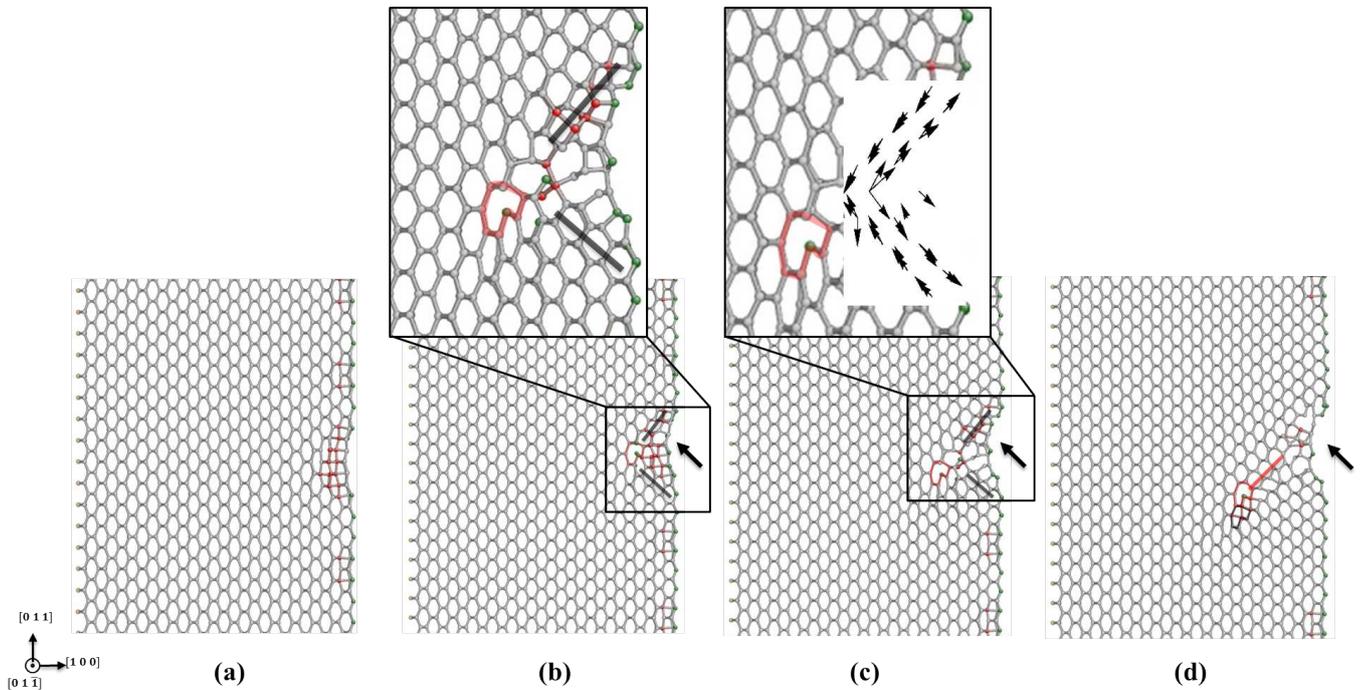


FIGURE 4.10 – Formation d'un affaissement local à la surface. (a) La sur-coordination des atomes à la surface (les atomes colorés en rouge sont coordonnés 5 fois) suggère une rupture de symétrie et un déclenchement imminent d'un événement de plasticité. (b) Une dislocation est nucléée depuis la surface et glisse dans un plan (111) (cœur de la dislocation marquée en rouge). L'arrangement atomique irrégulier entre les deux lignes noires (correspondant aux plans de glissement (111) et $(\bar{1}11)$) et la surface est aussi visible. (c) La formation de deux marches à la surface semble correspondre à deux événements de glissement prenant lieu sur les deux plans sécants (111) et $(\bar{1}11)$; une première marche se forme après la nucléation d'une dislocation qui se propage dans un plan (111), la formation de la deuxième marche est corrélée à l'existence de l'arrangement atomique irrégulier. L'encart montre le "slip vector analysis" (d) Dans certains cas, la première dislocation nucléée continue à se propager dans le NF. Le NF ci-dessus a les dimensions suivantes $h=21.17$ nm et $d=7.7$ nm avec une surface, initialement, S_1 . Il est déformé à 10K utilisant le potentiel **SWm**.

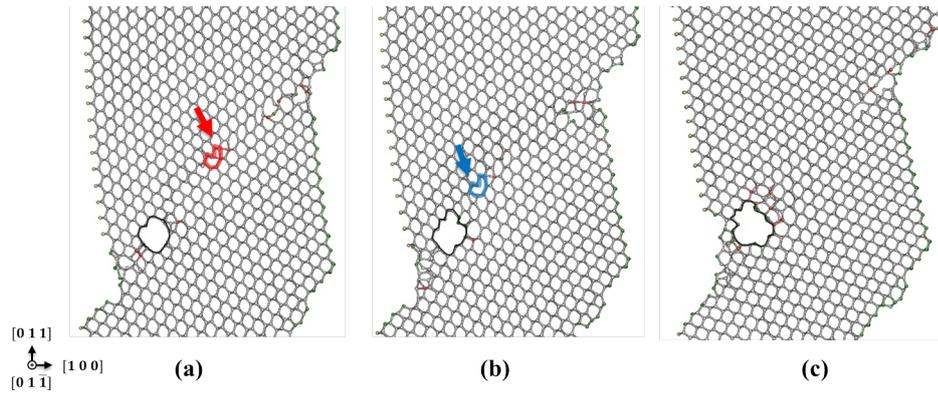


FIGURE 4.11 – Nucléation des dislocations à partir d’une cavité. (a) Nucléation d’une première dislocation (flèche rouge) (b) puis d’une deuxième dislocation (flèche bleue) suivie (c) d’une légère augmentation du volume de la cavité (contour en noir). Le NF ci-dessus a les dimensions suivantes $h=21.17$ nm et $d=7.7$ nm avec une surface, initialement, S_1 . Il est déformé à 10K utilisant le potentiel **SWm**.

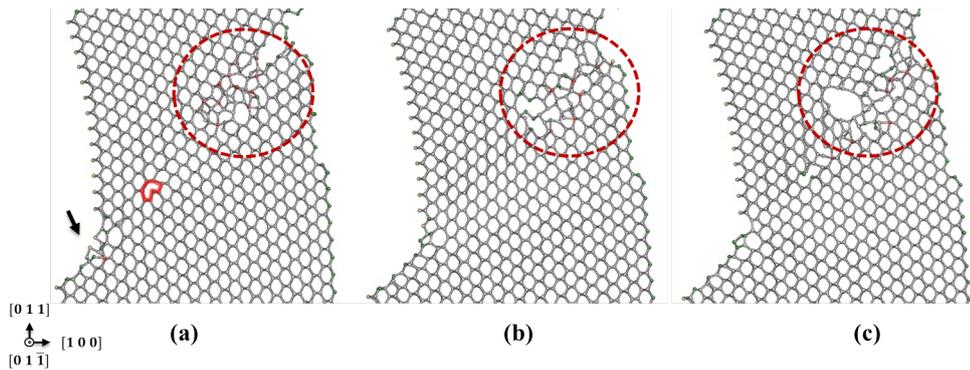


FIGURE 4.12 – Ouverture d’une cavité à partir d’un désordre local dans la structure atomique. (a) Des dislocations (cœur visible en rouge) sont nucléées à partir de la marche de la surface (de 3 plans atomiques de hauteur) préalablement formée suite à l’activation d’un plan de glissement (flèche noire). (b) Augmentation de la hauteur de la marche à la surface (5 marches atomiques) suggérant la nucléation d’autres dislocations depuis le même site. L’interaction entre les dislocations et la zone désordonnée (cercle rouge en pointillés), perturbe davantage la structure atomique, brise quelques liaisons et génère des cavités. (c) Coalescence des petites cavités/ augmentation du volume des cavités. Le NF ci-dessus a les dimensions suivantes $h=21.17$ nm et $d=7.7$ nm avec une surface, initialement, S_1 . Il est déformé à 10K utilisant le potentiel **SWm**.

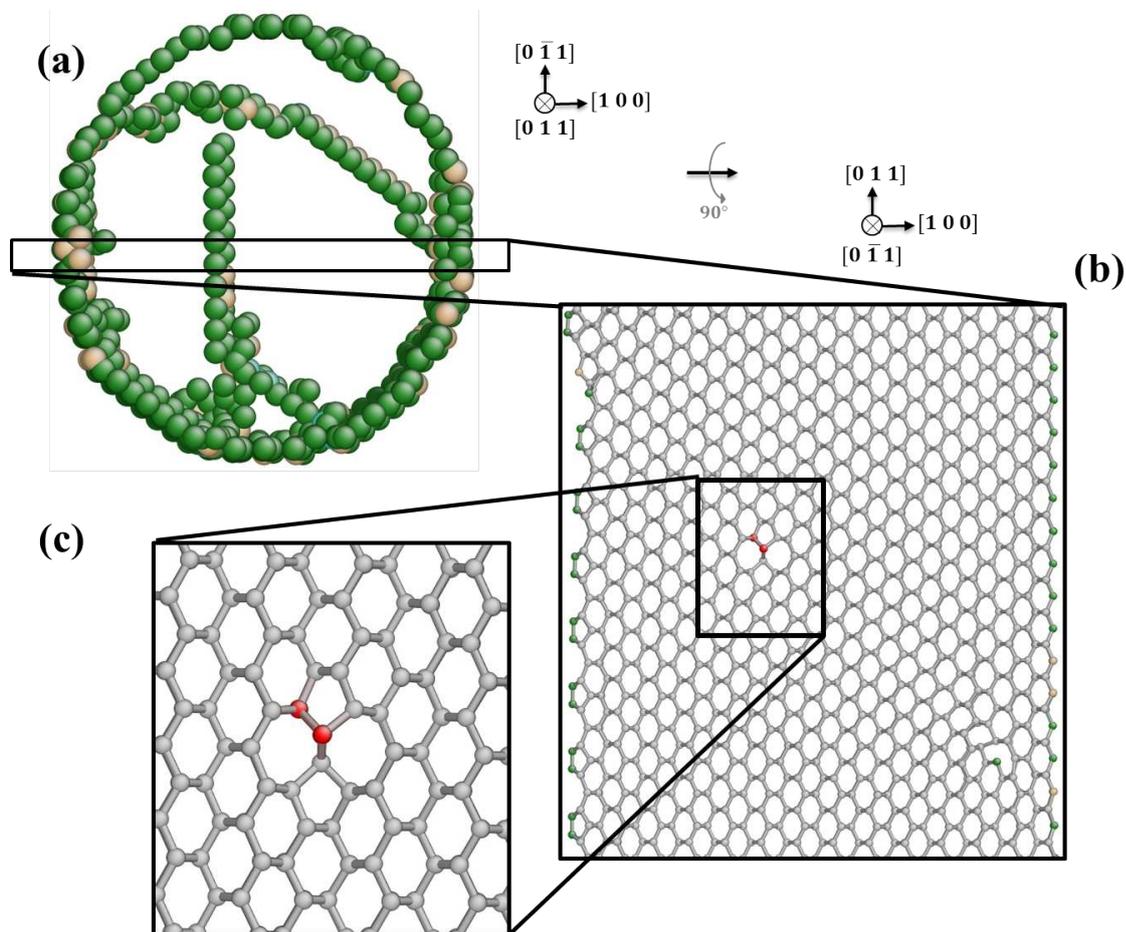


FIGURE 4.13 – Formation de deux paires d’anneaux formés de 5 et 7 atomes chacun dans le plan de glissement à l’intersection de deux dislocations *vis*. (a) Visualisation, avec le critère de coordinence, de la section circulaire du NF. La jonction, visible comme un défaut de coordinence linéaire, résulte de l’interaction entre deux dislocations *vis*. (b et c) Coupe longitudinale du NF montrant l’existence de deux paires d’anneaux de 5 et 7 atomes chacun, localisés sur la jonction. Le NF ci-dessus a les dimensions suivantes $h=21.17$ nm et $d=7.7$ nm avec une surface, initialement, S_2 . Il est déformé à 10K utilisant le potentiel **MEAM-G**.

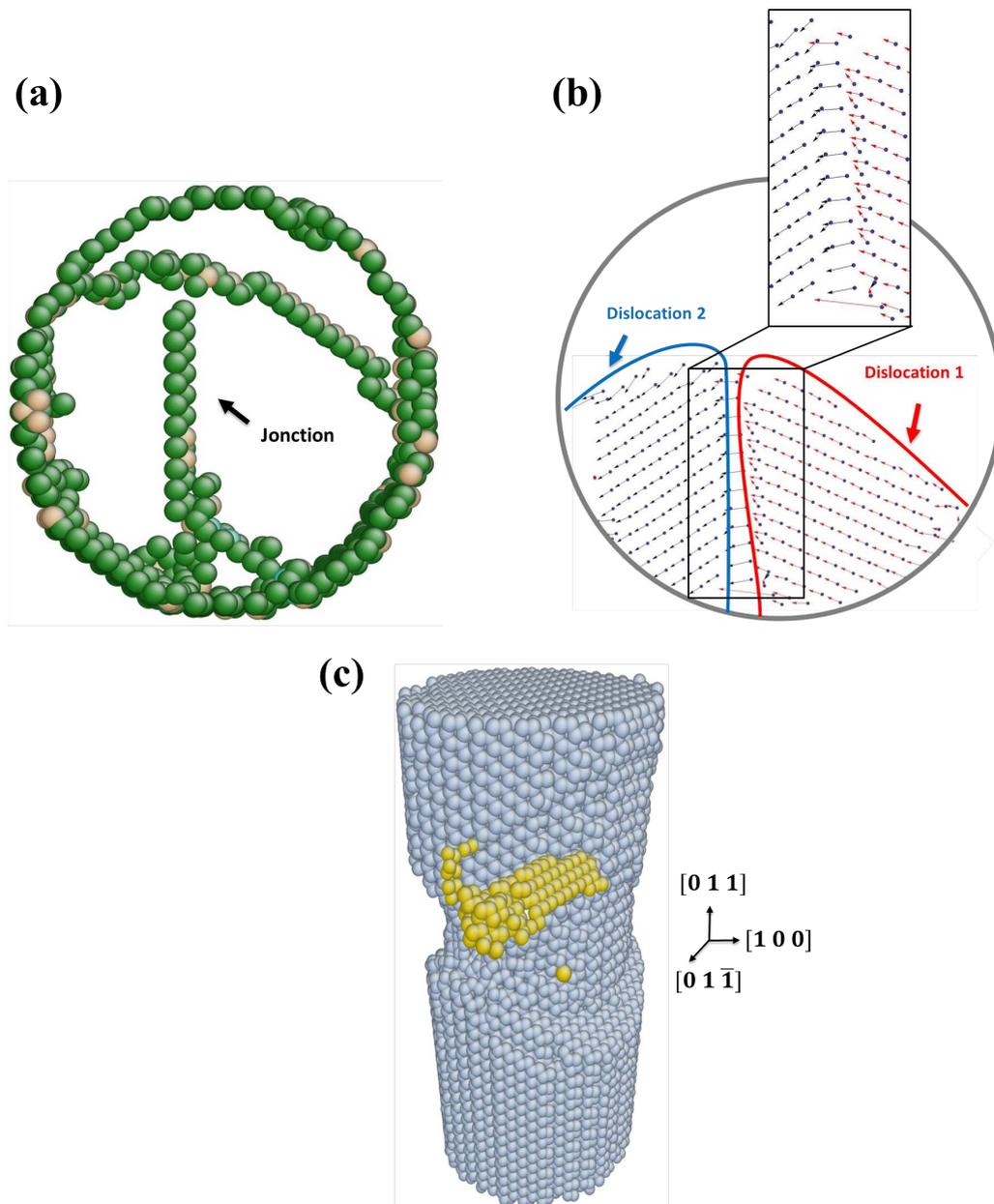


FIGURE 4.14 – Interaction entre deux dislocations *vis* et formation d'une jonction à leur intersection. (a) Visualisation avec le critère de coordinaence et (b) avec le critère du déplacement (*slip vector analysis*) de la section circulaire d'un NF où une jonction se forme à l'intersection de deux dislocation *vis*. (c) NF dans lequel la cavité (représentée par des atomes de couleur jaune) se forme sur la jonction. Le NF ci-dessus a les dimensions suivantes $h=21.17$ nm et $d=7.7$ nm avec une surface, initialement, S_2 . Il est déformé à 10K utilisant le potentiel MEAM-G.

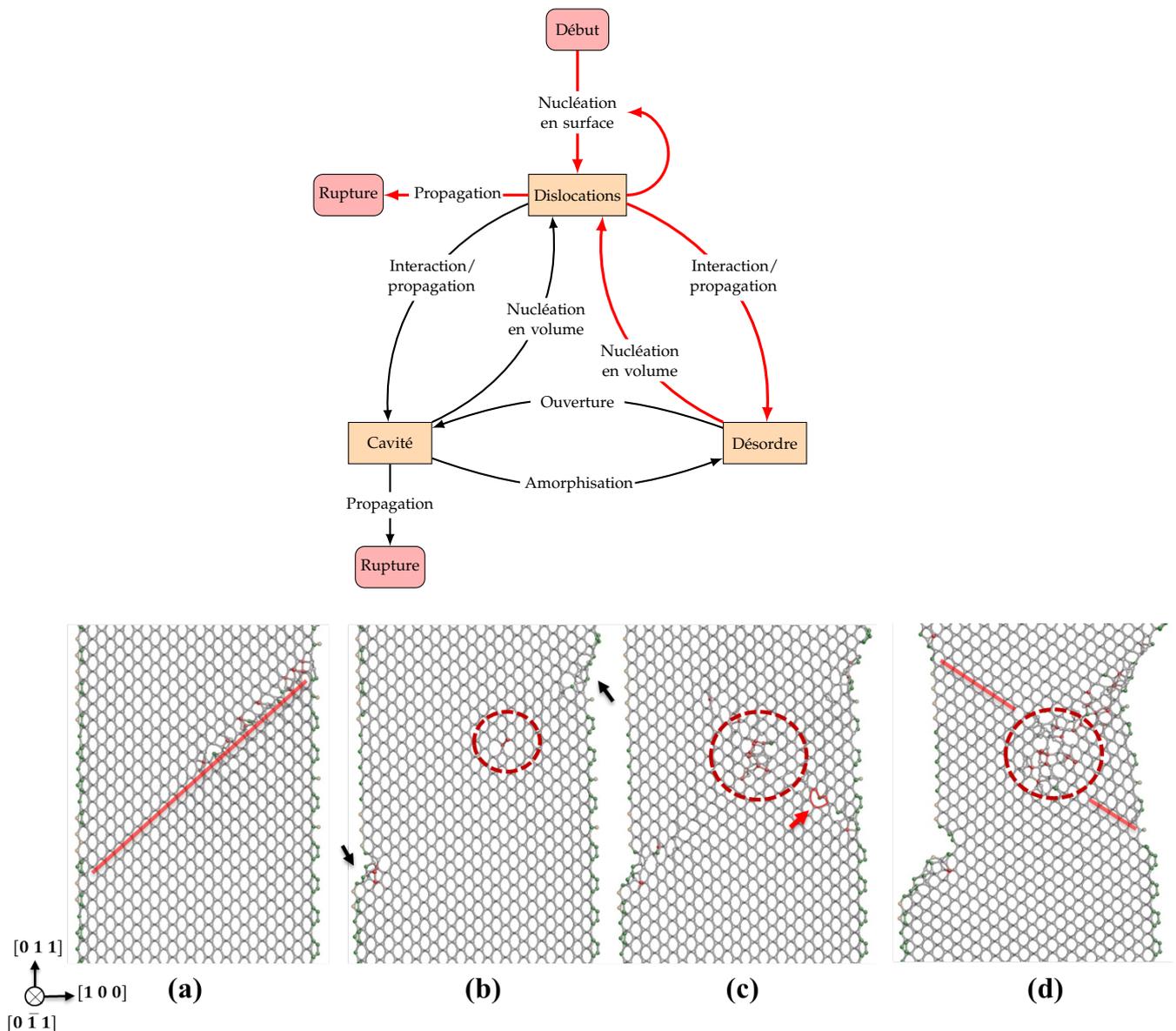


FIGURE 4.15 – Organigramme d'un comportement mixte (mécanismes élémentaires impliqués en rouge) et la chronologie de la déformation correspondante dans une coupe longitudinale parallèle à l'axe de déformation. (a) Nucléation et propagation d'une première dislocation sur un plan {111} du shuffle set (début → dislocations et dislocations → dislocations pour la boucle). (b) Formation des marches à la surface où la dislocation émerge (flèches noires) et formation d'une jonction, similaire à celle de la figure 4.13, par interaction entre deux dislocations vis (dislocations → désordre). La formation de la jonction peut être repérée par les deux paires d'anneaux de 5 et 7 atomes chacun (cercle en pointillés en rouge). (c-d) Nucléation des dislocations en volume (flèche rouge, désordre → dislocations) et activation d'un deuxième plan de glissement sécant au premier au niveau de la jonction (ligne rouge). À cause de la dominance de la nucléation des dislocations, le NF se déforme majoritairement par cisaillement sur les plans de glissements (dislocations → rupture). Le désordre de la structure atomique augmente au cours de la déformation et aucune cavité ne se forme en volume. Le NF ci-dessus a les dimensions suivantes h=21.17 nm et d=7.7 nm avec une surface, initialement, S₂. Il est déformé à 10K utilisant le potentiel MEAM-G.

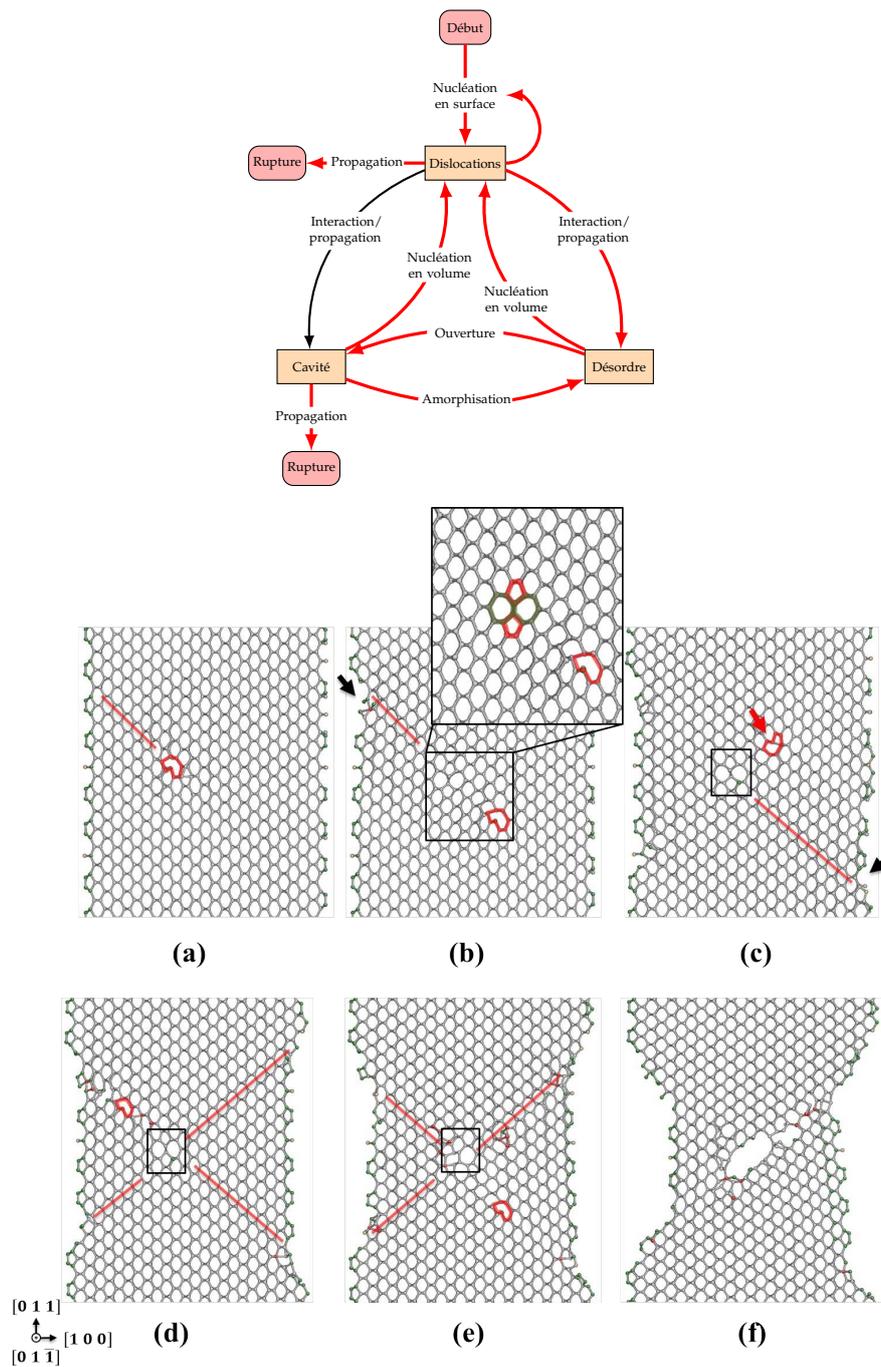


FIGURE 4.16 – Organigramme d'un comportement mixte (mécanismes élémentaires impliqués en rouge) et la chronologie de la déformation correspondante dans une coupe longitudinale parallèle à l'axe de déformation. (a-b) Nucléation de dislocations *vis* et formation d'une jonction (similaire à 4.13) à l'intersection des plans activés. (c-d) Formation d'une autre marche à la surface où une des deux dislocations émerge (flèche noire), nucléation de dislocations (flèche rouge) en volume (désordre → dislocations) et activation d'un autre plan de glissement $\{111\}$ (lignes rouges). (e) La structure atomique dans la zone du désordre (rectangle noir) où les anneaux 5/7 se sont formés, est fortement perturbée. (f) Une cavité s'ouvre (désordre → cavité) et s'étend dans la zone du désordre. La cavité ainsi formée agit comme un centre de nucléation de dislocations en volume (cavité → dislocations), amorphisant la structure atomique autour d'elle (cavité → désordre). Dans ce cas, le cisaillement et l'ouverture de la cavité opèrent ensemble. Deux fins sont possibles pour ce comportement : rupture par cisaillement intensif causée par la propagation des dislocations (dislocations → rupture) ou rupture par propagation de la cavité formée (cavité → rupture). Le NF ci-dessus a les dimensions suivantes $h=21.17$ nm et $d=7.7$ nm avec une surface, initialement, S_2 . Il est déformé à 10K utilisant le potentiel MEAM-G.

4.3 Discussion

4.3.1 Décomposition en mécanismes élémentaires

Nous avons vu dans la section précédente que le comportement mécanique global du NF, quel que soit ses dimensions, peut se décomposer en sous mécanismes élémentaires. Cette décomposition nous permet d'expliquer les cas simples de ductilité (figure 4.1) et de fragilité (figure 4.2) comme une séquence de mécanismes élémentaires, relativement courte. Les figures 4.17-a et 4.17-b illustrent, respectivement, l'enchaînement des mécanismes élémentaires dans le cas d'un comportement ductile et d'un autre fragile. Pour les deux comportements, la nucléation d'une première dislocation est le mécanisme élémentaire déclencheur de la plasticité. Pour le comportement ductile, la première nucléation est suivie par d'autres événements de nucléation (d'où la boucle sur la figure 4.17-a), préférentiellement à partir des marches qui se forment en surface. Pour le comportement fragile, la nucléation d'une première dislocation est suivie par la formation d'un désordre dans la structure atomique de type affaissement (figure 4.17-b) dû à une interaction entre dislocations, similaire à celle montrée dans la figure 4.10. Sous l'action de la tension, les liaisons atomiques dans la région du désordre se rompent donnant naissance à une cavité. Cette cavité augmente ensuite en volume et se transforme en une tête de fissure qui commence à se propager jusqu'à ce que le NF se rompe (fracture dans certains cas sur le plan transverse, perpendiculaire à l'axe de déformation).

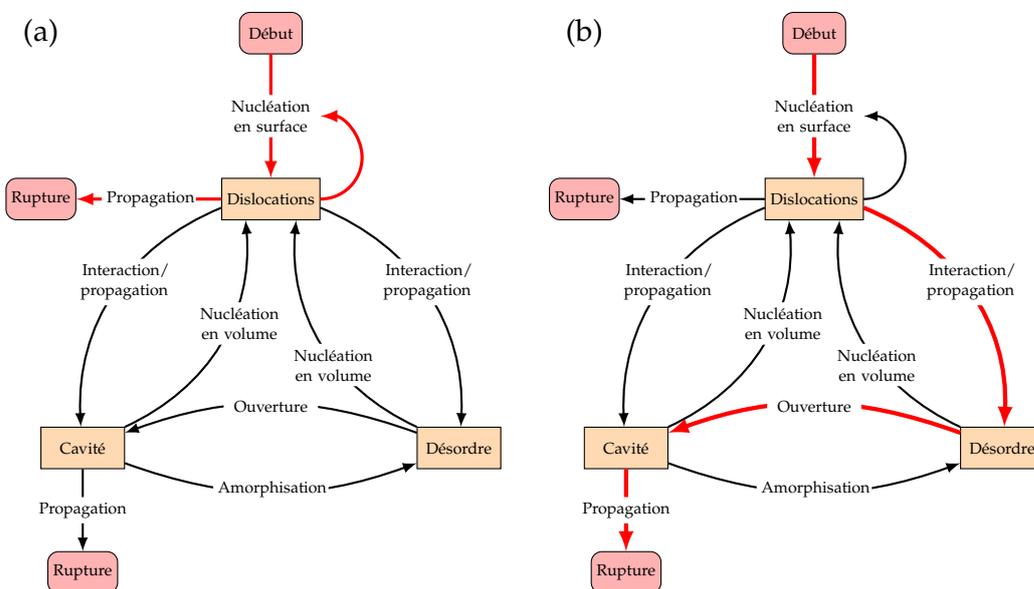


FIGURE 4.17 – Organigrammes des mécanismes élémentaires correspondant aux comportements (a) ductile et (b) fragile.

Toute divergence de ces deux cas de comportement, pourra être considérée comme un comportement mixte (appelé aussi intermédiaire), auquel nous pouvons associer un certain degré de ductilité et de fragilité, selon la dominance des mécanismes élémentaires opérationnels. La distinction entre ductile, intermédiaire et fragile donnée ci-dessus, sera utile pour le chapitre suivant où nous discutons l'effet des divers paramètres sur le comportement global dominant.

Par ailleurs, après la nucléation d'une première dislocation, les autres mécanismes peuvent avoir lieu de façon concurrente (au même endroit ou pas) menant à un comportement global ductile ou fragile du NF. Par conséquent, le comportement global n'est pas systématiquement un enchaînement séquentiel de mécanismes élémentaires.

4.3.2 Influence de l'axe de déformation sur les mécanismes élémentaires

L'axe de déformation le plus testé est l'axe $[0\ 1\ 1]$. Cette orientation d'axe dit de glissement double, permet la nucléation et la propagation des dislocations sur des plans de glissement sécants. En raison de l'intersection entre les plans de glissements qui pourraient s'activer, l'interaction entre les dislocations glissant sur ces deux plans est favorisée (par exemple dislocation \rightarrow désordre type affaissement local), notamment sur des sites défectueux contenant des défauts (dislocations \rightarrow désordre, type débris, voir figure 4.7) ou à partir d'un désordre dans la structure atomique préalablement formé (dislocations \rightarrow désordre, type jonction, voir figures 4.13, 4.14). En conséquence, la formation du désordre dans la structure atomique est favorisée et la probabilité d'avoir un comportement intermédiaire* augmente. En fait, à basses températures, les niveaux de contrainte qui doivent être atteints, pour permettre la nucléation, sont élevés. Pour ces niveaux de déformation, plusieurs plans de glissement sont susceptibles d'être activés, augmentant ainsi la probabilité d'interaction entre dislocations et l'obtention d'un comportement intermédiaire. Pour l'axe $[0\ 1\ 1]$, nous notons également que la possibilité d'activer des plans de glissement supplémentaires, sécants au plan de glissement initialement activé, par la nucléation et la propagation de la première dislocation, inhibe la fragilité. En fait, lorsqu'une cavité/fissure se forme en volume, des surfaces internes sont créées. Depuis ces surfaces, des dislocations peuvent être nucléées, notamment à partir des marches. Ces dislocations se propagent dans des plans de glissement sécants au plan de formation et de propagation de la cavité/fissure. Ces événements de nucléation réduisent l'intensité effectif du champ de contrainte autour de la cavité/fissure et l'empêchent de se propager. La cavité/fissure est alors émoussée (cavité \rightarrow dislocations). Le degré de fragilité est alors réduit en faveur du comportement ductile.

Avec l'axe de déformation $[1\ 2\ 3]$, les dislocations ne peuvent être, à priori, principalement nucléées que sur une seule famille de plans de glissement. Les interactions

*. La formation d'une zone de désordre est un point commun entre tous les comportements intermédiaires.

entre des dislocations glissant sur des plans sécants est donc fortement réduite. Nous rappelons que le désordre résultant d'un affaissement local à la surface, requiert que deux plans de glissement s'activent, contrairement aux cas de formation de débris (figure 4.7) ou de jonctions (figures 4.13 et 4.14). De ce fait, avec un axe de déformation [1 2 3], aucune formation d'affaissement local en surface n'est possible (aucune n'a été obtenue). De plus, la faible probabilité d'interaction entre dislocations sur des plans sécants limite la formation des zones de désordre en volume. Par conséquent, la formation des cavités (désordre \rightarrow cavité) et l'amorphisation de la structure (cavité \rightarrow désordre) suite à une nucléation en volume (cavité \rightarrow dislocations) sont réduites. Dans ce contexte, la ductilité est favorisée, ce qui est cohérent avec nos simulations réalisées dans cette orientation, où nous trouvons, que le comportement mécanique dominant est celui de la ductilité.

4.3.3 Effet du potentiel sur les mécanismes élémentaires

Les tests de tension étaient réalisés avec trois potentiels inter-atomiques : **SWm**, **MEAM-G** et **MEAM-K**. Avec ce dernier les NFs ont un comportement fragile et la fracture sur le plan transverse à l'axe de déformation est obtenue en absence de la nucléation de dislocations au début du régime plastique[†]. Ce dernier résultat concernant le comportement mécanique et le mécanisme de déformation, est similaire à celui trouvé par Kang *et al.* [Kan10]. Or des calculs *ab-initio* ont montré que la déformation des films minces de silicium devrait débiter par la nucléation d'une dislocation [God06], ce qui semble impossible avec le potentiel **MEAM-K**, quelle que soit la géométrie. Le problème avec le potentiel **MEAM-K** est que la contrainte de cisaillement critique est très élevée en comparaison à celle de la rupture. Cette dernière sera atteinte en premier, ce qui prévient toute nucléation de dislocations. Par conséquent, le diagramme de la décomposition en mécanismes élémentaires (figure 4.4) ne s'applique pas aux comportements des NFs issus des simulations réalisées avec ce potentiel. Nous ne discuterons alors dans la suite que des comportements des NFs déformés en tension avec les potentiels **SWm** et **MEAM-G**, où la nucléation d'une première dislocation est systématiquement l'événement déclencheur de la plasticité.

Nous rappelons tout d'abord que, selon la description et le diagramme des mécanismes élémentaires présentés dans la section précédente, deux réactions sont possibles pour qu'une cavité se forme (voir 4.2.4) et trois réactions sont possibles pour que du désordre se produise dans la structure atomique (voir 4.2.3). Avec le potentiel **SWm**, toutes les réactions de formation de cavités et de production du désordre dans la structure atomique sont observées. Avec le potentiel **MEAM-G** en revanche, la formation d'une cavité n'est observée qu'à travers la rupture des liaisons atomiques

†. Tous les tests de tension réalisés avec le potentiel **MEAM-K** sur des NFs de diamètre 7.7 nm montrent qu'ils ont un comportement fragile. Du coup, il ne nous a pas semblé nécessaire de simuler des NFs de diamètres plus élevés.

dans une zone de désordre (désordre \rightarrow cavité). De plus, avec le potentiel **MEAM-G**, le désordre dans la structure atomique n'est observé qu'à travers deux réactions : par glissements successifs de dislocations dans le même plan (formation des débris, figure 4.7) et par interaction entre deux dislocations *vis* créant une jonction à leur intersection (formation des anneaux d'atomes 5/7, figures 4.13 et 4.14). Normalement, nous pourrions nous attendre à ce que la formation d'une cavité par annihilation des dislocations soit possible avec le potentiel **MEAM-G**, mais cette réaction n'a jamais été observée. En ce qui concerne, l'absence de la formation de désordre suite à un affaissement local en surface (interaction entre deux dislocations de caractère 60°), ainsi que tous les cas de déformation dépendant de la formation de cet affaissement (figures 4.8 et 4.9), nous pouvons l'expliquer par un critère lié à l'état de surface, que l'on discutera dans la section suivante.

L'amorphisation de la structure atomique et la nucléation des dislocations en volume depuis une zone de désordre (désordre \rightarrow dislocations) ou depuis une cavité (cavité \rightarrow dislocations) sont observées avec les deux potentiels. Cependant, nous notons que le potentiel **SWm** a tendance à favoriser la ductilité alors que le potentiel **MEAM-G** favorise la fragilité. Ceci est visible dans les mécanismes de formation de la cavité. À l'exception du cas fragile de la figure 4.2, obtenu avec le potentiel **SWm** et où la cavité se forme et se propage relativement immédiatement, les cavités qui se forment dans les simulations réalisées avec le potentiel **SWm** ont tendance à se comporter comme des centres de nucléation de dislocations en volume quelle que soit la température. Avec le potentiel **MEAM-G**, une fois la cavité formée, elle se propage sur le plan transverse à l'axe de déformation avec une légère déviation sur un plan de glissement préalablement activé (figure 4.3). Ceci s'explique par le fait que le potentiel **MEAM-G** reproduit correctement la contrainte de rupture théorique en tension alors que **SWm** la surestime d'environ 50%.

4.3.4 Sites de nucléation en surface et température

L'analyse de la surface des NFs, obtenue avec les potentiels **SWm** et **MEAM-G**, révèle l'existence de sites de nucléation situés à des endroits spécifiques à la surface [God15]. La formation de ces sites de nucléation à la surface dépend de la reconstruction des liaisons pendantes. Cette reconstruction est à son tour fortement dépendante du potentiel et du traitement thermique appliqué. Commençons tout d'abord par le potentiel **SWm**. Avec ce potentiel, trois états de surface ont été testés : S_1 ou une surface *fresh-cut*, qui se reconstruit éventuellement pendant le test de déformation, S_2 pour la surface recuite à 300K avant le test déformation et S_3 pour la surface amorphisée (voir 2.6.2).

La figure 4.18 montre les positions des sites de nucléation sur une surface S_1 (a et a') et une surface S_2 (b et b') pour un NF d'axe $[0\ 1\ 1]$. Les sites situés en A se trouvent à l'intersection des surfaces $[\bar{1}\ \bar{1}\ 1]$ et $[0\ \bar{1}\ 1]$. Depuis ces sites, nous observons la nucléation

de dislocations *vis* qui, dans la plupart des cas, sont nucléées en paire dans le même plan, menant à la formation d'une jonction à leur intersection (voir figures 4.13, 4.14). Les sites situés en B, se trouvent sur une surface dont la normale est dans la direction $[100]$. Depuis ces sites, la nucléation de dislocations de caractère 60° et la formation de l'affaissement à la surface (2 dislocations 60° glissant sur deux plans sécants, figure 4.10) sont observés.

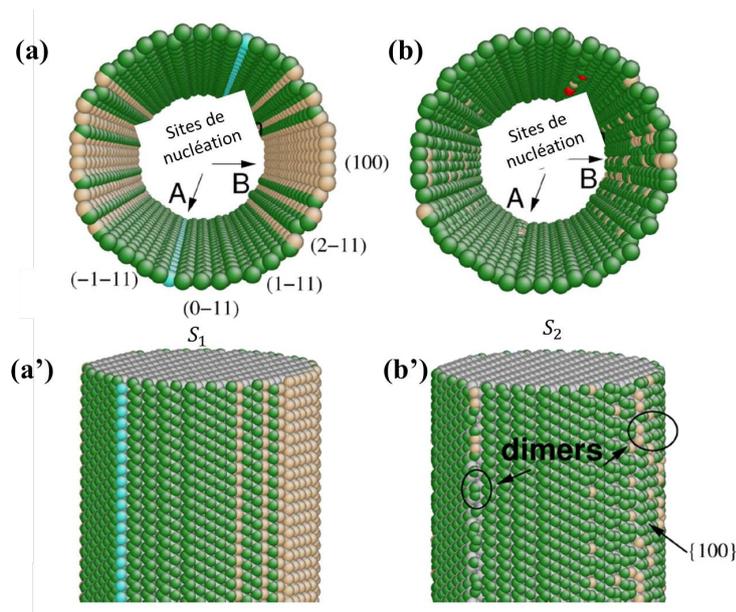


FIGURE 4.18 – Sites de nucléation à la surface des NFs. Visualisation avec le critère de coordi-
 nance d'une surface (a et a') S_1 et (b et b') S_2 . (a et b) Vue de dessus de la section
 du NF et suppression des atomes coordonnés 4 fois.

Pour les surfaces S_1 , et pour des faibles températures (1K), la nucléation de dislocations depuis les sites situés en A est préférentielle. Lorsque la température du test de déformation augmente, la nucléation de dislocations depuis les sites situés en B devient plus fréquente. La nucléation depuis ces sites devient préférentielle pour des températures supérieures ou égales à 300K. Nous rappelons que l'augmentation de la température du test de déformation, engendre aussi une diminution des limites d'élasticité (figure 3.2). Donc, l'activation des sites situés en A requiert l'application d'une contrainte/déformation élevée.

Contrairement aux NFs de surface S_1 , pour les NFs de surface S_2 , la nucléation des dislocations depuis les sites en B est possible même à faible température (1K). L'augmentation de la température rend la nucléation de dislocations depuis ces sites préférentielle.

Le calcul de l'énergie de la surface (tableau 2.3) montre qu'un NF recuit à 300K, a une énergie de surface plus basse que celle d'un NF recuit à 10K. Donc, pour des faibles

températures du test de déformation, nous aurions pu nous attendre à ce qu'un NF de surface S_2 (pré-recuit à 300K) soit mécaniquement plus stable qu'un NF de surface S_1 . Cependant, l'analyse des limites d'élasticité montre qu'à des faibles températures du test de déformation (1K et 10K), un NF de surface S_2 se déforme plastiquement à une limite d'élasticité inférieure à celle d'un NF de surface S_1 . Pour comprendre ces tendances, il faut s'intéresser aux premiers stades de la plasticité et à l'état de la surface au moment de la nucléation de la première dislocation [Gue13]. En fait, une surface S_2 est très bien reconstruite en comparaison à une surface S_1 . La reconstruction des liaisons pendantes sur une surface S_2 , fait apparaître des dimères (figure 4.18-b'), qui peuvent être assimilés à des marches de surface. Ces défauts de surface sont connus pour être des concentrateurs de contrainte [Godo4b ; Izuo8] et favorisent la nucléation de dislocations. La formation de ces marches est favorisée à hautes températures du test de déformation ‡ et par le pré-recuit de la surface, ce qui empêche d'atteindre des limites d'élasticité élevées et la formation d'affaissement, observée dans les NFs de surface S_1 . En effet, pour les NFs avec une surface S_1 , la surface a une symétrie élevée et n'est pas très bien reconstruite, surtout à basses températures. En conséquence, des limites d'élasticité élevées doivent être atteintes pour initier la nucléation de dislocations. Nous pouvons donc conclure que des limites d'élasticité élevées sont nécessaires pour la formation d'un affaissement à la surface, ce qui est cohérent avec nos résultats.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la nucléation des dislocations depuis une surface S_3 (couche amorphe), a lieu à des limites d'élasticité inférieures à celles des NFs de surface S_1 où la formation de l'affaissement local à la surface est possible. En fait, l'analyse de la structure des NFs de surface S_3 montre l'existence des simili-cœurs (*dislocation core-like defect*) à l'interface cœur-coquille, comme ceux reportés par Guénolé et al. [Gue13]. L'existence de ces défauts facilite la nucléation de dislocations à des faibles niveaux de déformation, d'où les faibles limites d'élasticité.

Avec le potentiel **MEAM-G**, deux états de surface ont été testés, S_1 et S_2 . Ceux-ci sont équivalents même à faibles températures du test de déformation car les surfaces sont bien reconstruites comme le montre l'analyse des énergies de surface (tableau 2.3) et le calcul des limites d'élasticité (figure 3.10-a). De plus, pour les deux états de surface et quelle que soit la température du test de déformation, la nucléation de dislocations depuis des sites similaires à ceux situés en A (figures 4.18-a et 4.18-b) est observée et les dislocations ont un caractère *vis*. Comme la surface est bien reconstruite et des dimères sont formés, la nucléation de dislocations est initiée à partir de ces défauts similaires à des marches de surface. De même, avec **MEAM-G** les limites d'élasticité obtenues sont faibles et aucune formation d'un affaissement à la surface n'est observée. Ceci renforce la conclusion que l'affaissement ne peut se produire que sur des surfaces de haute symétrie, peu reconstruites (voire même non-reconstruites) à basses températures nécessitant alors des limites d'élasticité élevées.

‡. À 300K, nous obtenons des limites d'élasticité comparables pour une surface S_1 et une surface S_2 .

4.3.5 Comportement mécanique et dislocations

Pour finir, nous rappelons qu'avec les potentiels **SWm** et **MEAM-G**, la nucléation d'une première dislocation est nécessaire à l'initiation de la plasticité (ceci est illustrée dans les organigrammes que nous montrons ci-dessus). Malgré la variété des comportements que nous avons obtenus, les dislocations semblent à l'origine de deux comportements mécaniques différents, ductile et fragile. Ce résultat, celui de la contribution des dislocations à l'initiation de la fragilité, a été aussi reporté expérimentalement dans des tests de compression. En effet, des expériences de micro-compression réalisés par *Korte et al.* [[Kor11](#)] sur des micro-piliers de silicium montrent qu'à l'intersection de deux plans de glissement, activés après la nucléation et la propagation de dislocations, une fissure se forme. Cette fissure semble due à une interaction entre dislocations et sa propagation peut être assimilée à une fracture en mode I. Ce résultat a été déjà reporté par *Ostlund et al.* dans des tests de compression réalisés sur des piliers de silicium [[Ös09](#)] et de l'arséniure de gallium [[Ös11](#)]. Bien que des différences existent entre simulations et expériences, notamment la vitesse et le mode de déformation, et que toute comparaison doit être faite délicatement, ces résultats renforcent notre conclusion que la fragilité est induite par interactions entre dislocations.

4.4 Conclusions

Nous avons vu dans ce chapitre que des cas relativement simples de ductilité et de fragilité peuvent être distingués en analysant la structure atomique. La variété des comportements mixte, ductile et fragile à la fois, nous a conduit à identifier des mécanismes élémentaires sous-jacents, qui agissent ensemble souvent de manière concurrente et dictent le comportement global du NF sous tension. Toutefois, la nucléation d'une première dislocation est systématiquement l'événement déclencheur de la plasticité. Ce résultat est confirmé par les simulations réalisées avec deux potentiels différents, **SWm** et **MEAM-G**.

L'organigramme des mécanismes élémentaires (figure 4.4), nous a permis d'illustrer les liens qui existent entre les manifestations du comportement plastique ; les dislocations, les cavités et le désordre de la structure atomique. Trois comportements globaux peuvent être distingués ; ductile, fragile et intermédiaire. Les deux premiers consistent en une séquence relativement courte de mécanismes élémentaires, alors que le troisième résulte d'une compétition entre mécanismes élémentaires. Parmi ces comportements intermédiaires, ceux où les mécanismes de nucléation des dislocations dominent sont globalement plutôt ductiles, alors que ceux où les mécanismes d'ouverture des cavités et leur propagation dominant sont plutôt fragiles.

Nous avons trouvé que deux réactions d'ouverture de cavités sont possibles, une par annihilation des dislocations et l'autre par rupture des liaisons atomiques dans

une zone fortement perturbée. De plus, trois réactions sont possibles pour produire du désordre dans la structure atomique ; (i) par interaction entre deux dislocations *vis* glissant dans le même plan, créant une jonction à leur intersection, (ii) par interaction entre deux dislocations de caractère 60° glissant sur deux plans sécants, menant à un affaissement de la surface ou (iii) par glissement de plusieurs dislocations dans le même plan laissant des débris dans leur sillage et créant du désordre dans la structure atomique.

Finalement, nous avons vu que la répartition et la nature des sites de nucléation à la surface dépendent de l'état de cette dernière. En conséquence, la préférence des sites de nucléation activés dépend de la température du test de déformation et du potentiel inter-atomique utilisé.

5

TRANSITION FRAGILE-DUCTILE AUX BASSES DIMENSIONS

Sommaire

5.1	Évolution des proportions des comportements ductile, intermédiaire et fragile	117
5.1.1	Procédure de simulation	117
5.1.2	Description des résultats	117
5.1.3	Effet de la hauteur	119
5.1.4	Effet de la température et de la surface	120
5.1.5	Effet du diamètre	123
5.1.6	Effet du potentiel	126
5.2	Degré de ductilité	130
5.2.1	Hauteur des marches	133
5.2.2	Analyse de l'énergie	136
5.2.3	Effet du potentiel	139
5.3	Transition fragile-ductile à basses températures : simulations et expériences	141
5.3.1	Simulations	141
5.3.2	Expériences	142
5.4	Conclusions	144

Dans ce chapitre, nous examinons l'évolution des proportions des comportements mécaniques ductile, intermédiaire et fragile en fonction de divers paramètres tels que la hauteur, l'état de la surface, la température et le diamètre. Ces résultats correspondent aux tests de tension réalisés avec les potentiels **SWm** et **MEAM-G**, sur des NFs orientés suivant $\{110\}$. Dans la deuxième section, nous tentons de vérifier quantitativement l'existence d'une transition fragile-ductile contrôlée par le diamètre du NF. Nous avons pour cela défini ce que nous appelons un degré de ductilité dont le calcul nécessite une connaissance du nombre de dislocations qui se propagent dans le NF avant de fissurer. Finalement, les résultats des simulations sont discutés au regard des résultats expérimentaux.

5.1 Évolution des proportions des comportements ductile, intermédiaire et fragile

Dans le chapitre précédent, l'analyse des cas de déformation à l'échelle atomique nous a permis d'identifier trois comportements mécaniques : ductile, intermédiaire et fragile. Nous avons également vu que ces comportements mécaniques résultent d'une concurrence entre des mécanismes élémentaires sous-jacents. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la dépendance des comportements mécaniques aux différents paramètres tels que la hauteur et le diamètre des NFs, la température du test de déformation et l'état de la surface.

5.1.1 Procédure de simulation

Nous allons dans un premier temps commencer par discuter l'effet de la hauteur pour les trois états de surface testés (S_1 , S_2 et S_3) dans le cas des NFs de diamètre 7.7 nm, simulés avec le potentiel **SWm**. Pour ces NFs, l'effet de la température sera discuté plus loin.

Pour estimer l'effet de la hauteur et de la température, nous avons effectué plusieurs séries de test de déformation. À une température et une hauteur données, nous avons répété le test de déformation plusieurs fois afin d'acquérir une statistique minimale sur les comportements mécaniques que nous obtenons. Chaque test de déformation est analysé à l'échelle atomique pour identifier le comportement mécanique du NF. Ensuite, pour chaque série de tests de déformation, réalisée à hauteur et à température données, nous calculons les proportions des comportements ductile, intermédiaire et fragile. Il faut noter que dans une série de tests de déformation ayant tous les mêmes conditions de départ (hauteur, diamètre, température, état de surface, potentiel interatomique), nous utilisons dans chaque test une distribution différente des vitesses initiales. Ceci n'affecte pas la température à laquelle le test de déformation est effectué car ce dernier ne commence qu'après une équilibration du système. En fait, l'usage des distributions différentes des vitesses initiales permet de reconstruire aléatoirement la surface et par conséquent assure une distribution aléatoire des sites de nucléation. Avec cette procédure, les NFs d'une même série de tests peuvent avoir des comportements mécaniques différents lorsqu'ils sont déformés dans les mêmes conditions.

5.1.2 Description des résultats

Avant de décrire les résultats, nous rappelons que les comportements mécaniques identifiés dans le chapitre précédent correspondent aux successions des événements comme suit :

- comportement ductile (voir figure 4.17-a, page 107) : nucléation de dislocations → propagation de dislocations → cisaillement → rupture
- comportement fragile (voir figure 4.17-b, page 107) : nucléation de dislocations → interaction → désordre (type affaissement) → rupture liaisons atomiques → ouverture d'une cavité/formation d'une fissure → propagation de la fissure → rupture
- comportement intermédiaire : tous les autres cas dans lesquels un désordre se forme à partir d'une interaction entre dislocations, et inclut également les cas où une cavité se forme dans le volume du NF sans s'ouvrir et se transformer en une fissure.

Par ailleurs, nous rappelons aussi que pour les surfaces S_1 et S_2 , nous avons identifié les sites de nucléation qui peuvent s'activer à la surface, notés A et B (voir figure 4.18, page 111). Depuis les sites situés en A la nucléation de vis est préférentielle et la formation du désordre de type jonction est dominante. Depuis les sites situés en B, la formation du désordre de type affaissement est préférentielle.

Le tableau 5.1 montre les proportions des comportements ductile, intermédiaire et fragile à différentes températures et pour différentes hauteurs des NFs de diamètres $d=7.7$ nm et de surface S_1 , simulées avec le potentiel **SWm**. Le nombre de simulations réalisées pour les hauteurs et les températures testées peut être retrouvé à l'annexe C.

Hauteur (nm)	Température												Total		
	1K			10K			300K			900K			D	I	F
	D	I	F	D	I	F	D	I	F	D	I	F			
7.85	0%	100%	0%	70%	30%	0%	100%	0%	0%	100%	0%	0%	67.5%	32.5%	0%
11.78	0%	100%	0%	80%	20%	0%	66%	34%	0%	80%	20%	0%	56.5%	43.5%	0%
21.17	0%	100%	0%	50%	30%	20%	80%	10%	10%	80%	20%	0%	52.5%	40%	7.5%
31.41	0%	100%	0%	60%	20%	20%	100%	0%	0%	60%	40%	0%	55%	40%	5%
75.26	-	-	-	40%	40%	20%	100%	0%	0%	100%	0%	0%	80%	13.34%	6.66%

TABLE 5.1 – Répartition des proportions des comportements ductile (D), intermédiaire (I) et fragile (F) en fonction de la hauteur des NFs et de la température du test de déformation. Les trois dernières colonnes du tableau, correspondent aux moyennes par hauteur sur l'ensemble des températures pour les comportements ductile, intermédiaire et fragile. Ces résultats correspondent aux simulations réalisées avec le potentiel **SWm** pour des NFs de 7.7 nm de diamètre et de surface S_1 .

À 1K, pour les hauteurs testées, tous les comportements mécaniques observés sont des cas de comportement intermédiaire. La proportion totale de comportement intermédiaire est alors à 100%.

À 10K, les trois comportements ont été identifiés. En fait, 70% des NFs de hauteur 7.85 nm ont un comportement ductile, 30% des NFs ont un comportement intermédiaire et aucun cas de fragilité n'est obtenu. Pour les NFs de hauteur 11.78 nm, nous remarquons une légère augmentation apparente de la proportion des comportements ductiles (80%), accompagnée d'une légère diminution de la proportion des compor-

tements intermédiaires (20%), mais aucun cas fragile n'est observé. Pour les NFs de hauteurs supérieures ou égales à 21.17 nm, quelques cas de comportement fragile sont observés. Le reste des proportions se partage entre les comportements ductiles et intermédiaires avec une dominance des comportements ductiles, comme le montre également le calcul des proportions totales.

À 300K, la proportion totale de comportement ductile augmente considérablement. Pour toutes les hauteurs testées les NFs ont majoritairement un comportement ductile, avec quelques cas de comportement intermédiaire pour les NFs de hauteurs 11.78 nm et 21.17 nm. Les seuls cas de comportement fragile sont obtenus avec les NFs de hauteur 21.17 nm.

À 900K, aucun cas de comportement fragile n'est obtenu mais quelques NFs de hauteurs supérieures ou égales à 11.78 nm ont un comportement intermédiaire.

5.1.3 Effet de la hauteur

5.1.3.1 Surface S_1

Pour les NFs de surface S_1 , le calcul des proportions moyennes totales par hauteur (trois dernières colonnes du tableau 5.1) montre que le comportement fragile ne peut être obtenu que pour les NFs de hauteurs supérieures ou égales à 21.17 nm. Cet effet est particulièrement marqué à 10K. Nous rappelons qu'un NF a un comportement fragile lorsqu'une cavité s'ouvre et s'étend dans le plan transverse perpendiculaire à l'axe de déformation. L'ouverture de la cavité étant due à la rupture des liaisons atomiques dans une zone de désordre dont la signature à la surface est un affaissement local. Nous pourrions donc conclure que dans les NFs de diamètre 7.7 nm et de surface S_1 , une hauteur minimale est requise pour induire la formation d'une fissure dont la propagation mène à la fracture du NF.

Par ailleurs, les analyses de la structure atomique montrent également, indépendamment de la température du test de déformation, que l'ouverture d'une cavité en volume dans une zone désordonnée de la structure atomique n'est possible que pour les NFs de hauteurs supérieures ou égales à 11.78 nm. Nous pourrions donc conclure que dans les NFs de diamètre 7.7 nm et de surface S_1 , une hauteur minimale est requise pour induire l'ouverture d'une cavité dans une zone désordonnée de la structure atomique. Nous notons que pour les cas de comportement intermédiaire dans lesquelles une cavité s'ouvre, cette cavité s'étend légèrement mais reste confinée dans le volume du NF.

5.1.3.2 Surface S_2 et S_3

Avec les NFs de diamètre 7.7 nm et de surface S_2/S_3 , les analyses de la structure atomique montrent, comme pour les NFs de surface S_1 , que l'ouverture d'une cavité en volume dans une zone désordonnée de la structure atomique, n'est possible que

pour des hauteurs supérieures ou égales à 11.78 nm. Néanmoins, malgré l'ouverture d'une cavité dans certains tests, aucun cas de comportement fragile n'est obtenu. Ceci souligne l'importance de l'état de la surface dans la fragilité des NFs de petit diamètre (voir 5.1.4.4).

En conclusion, quel que soit l'état de la surface, une hauteur minimale est requise pour induire l'ouverture d'une cavité.

5.1.4 Effet de la température et de la surface

Pour discuter de l'effet de la température, nous avons calculé pour les comportements ductile, intermédiaire et fragile, la moyenne par température sur l'ensemble des hauteurs des NFs de diamètre 7.7 nm. Le tableau 5.2 montre le calcul de ces proportions pour les trois états de surface S_1 , S_2 et S_3 , que nous discutons séparément car la température joue un rôle très différent pour ces trois types de surface. Discutons tout d'abord du cas de la surface S_1 .

Surface	Température											
	1K			10K			300K			900K		
	D	I	F	D	I	F	D	I	F	D	I	F
S_1	0%	100%	0%	60%	28%	12%	89%	9%	2%	84%	16%	0%
S_2	40%	60%	0%	53%	47%	0%	-	-	-	-	-	-
S_3	-	-	-	64%	36%	0%	80%	20%	0%	-	-	-

TABLE 5.2 – Répartition des proportions totales des comportements ductile (D), intermédiaire (I) et fragile (F) en fonction de l'état de la surface et la température du test de déformation. Ces résultats correspondent aux simulations réalisées avec le potentiel **SWm** pour des NFs de diamètre 7.7 nm.

5.1.4.1 Surface S_1

À 1K, les NFs ont uniquement un comportement intermédiaire, ce qui semble "pathologique". En effet, à cette température les dislocations sont nucléées au début du régime plastique exclusivement dans une configuration qui favorise la formation d'un désordre de type jonction dans la structure (voir figure 4.14, page 104). La dominance des cas de comportement intermédiaire à basse température s'explique par le fait qu'avec le potentiel **SWm** (voir section 4.3), les surfaces S_1 ne sont pas très bien reconstruites. En fait, comme évoqué dans le chapitre précédent (voir 4.3.4), pour les NFs de surface S_1 déformés à basse température, les sites de nucléation qui s'activent permettent, uniquement, la formation d'un désordre de type jonction.

Lorsque la température augmente de 1K à 10K, nous remarquons que la proportion de comportement intermédiaire diminue, alors que celles des comportements ductile et fragile augmentent. La proportion totale est donc partagée entre les trois comportements mécaniques. En fait, lorsque la température augmente de 1K à 10K, les limites d'élasticité diminuent et les sites susceptibles d'être activés sont différents (nucléation à partir des sites situés en B, voir figure 4.18). L'analyse de la structure atomique montre qu'à 10K, les mêmes sites de nucléation (sites B) peuvent activer soit les mécanismes élémentaires induisant un comportement ductile, soit les mécanismes élémentaires induisant un comportement intermédiaire. Lorsque ces sites de nucléation s'activent et la nucléation de dislocations est le mécanisme élémentaire dominant, le NF aura un comportement ductile. Par contre, lorsque ces sites de nucléation s'activent et les mécanismes de formation du désordre de type affaissement (figure 4.10) et de type débris (figure 4.7) sont les mécanismes élémentaires dominants, le NF aura un comportement intermédiaire. Nous notons que l'apparition des premiers cas de comportement fragile à 10K est liée au fait que la formation d'un affaissement à la surface devient possible, ce point sera discuté plus loin (voir 5.1.4.4). Il faut également noter que dans les NFs de petits diamètre, la formation du désordre de type débris (figure 4.7) est la moins fréquente. En effet, en raison de la faible dimension des NFs, l'interaction entre les dislocations se propageant dans le même plan ou dans des plans adjacents est limitée. Le cas de formation du désordre de type affaissement est prépondérant.

Par ailleurs, les proportions totales calculées montrent que le comportement ductile est dominant à 10K tout comme à 300K et 900K. À ces températures, nous constatons une faible proportion totale de comportement intermédiaire en comparaison à celle de comportement ductile, ce qui n'est pas le cas à 1K. En effet, l'augmentation de la température joue d'une part sur la limite d'élasticité en la diminuant et d'autre part sur la reconstruction de la surface qui a également pour effet de diminuer les limites d'élasticité. Par conséquent, les mécanismes de formation du désordre de type affaissement (nucléation sur les sites situés en B, voir figure 4.18) et de type jonction (nucléation sur les sites situés en A, voir figure 4.18), nécessitant des limites d'élasticité élevées, ne sont plus favorisés, voir même ne sont plus possibles. La diminution de la limite d'élasticité due à l'augmentation de la température du test de déformation fait aussi que l'énergie élastique emmagasinée dans le NF est faible en comparaison à celle emmagasinée dans un NF de mêmes dimensions déformé à faible température. Par conséquent, aux températures élevées, la probabilité de désordonner la structure atomique est faible. Comme le désordre de la structure atomique est un mécanisme récurrent dans le comportement intermédiaire, la probabilité de ce dernier sera alors réduite. Dans ces conditions, la nucléation de dislocations en surface devient le mécanisme élémentaire dominant, d'où la dominance du comportement ductile.

5.1.4.2 Surface S_2

En ce qui concerne les NFs de surface S_2 , nous remarquons qu'à 1K, les NFs ont majoritairement un comportement intermédiaire (60%). En fait, à cette température, comme pour la surface S_1 , des limites d'élasticité importantes peuvent être atteintes et l'activation des sites situés en A (voir figure 4.18), responsable de comportement intermédiaire (désordre type jonction), est possible. Par ailleurs, contrairement aux NFs de surface S_1 , à cette température, la proportion totale de comportement ductile est relativement élevée (40%). Nos observations montrent que ceci est dû au fait que la nucléation depuis les sites situés en B (voir figure 4.18) est possible. L'activation de ces sites est possible probablement car la surface S_2 est mieux reconstruite qu'une surface S_1 même à 1K. Cette meilleure reconstruction est due à la température du recuit relativement élevée utilisée lors de la préparation de la surface S_2 . Donc l'augmentation de la température du recuit ($S_1 \rightarrow S_2$), a le même effet que celui de l'augmentation de la température du test de déformation : favoriser la ductilité.

À 10K, nous remarquons que la proportion totale est partagée quasiment en moitié entre les comportements ductile et intermédiaire. En fait, lorsque la température augmente de 1K à 10K nous remarquons que la nucléation en surface devient le mécanisme dominant et la ductilité est favorisée. Bien qu'aucun test de déformation à 300K n'ait été réalisé avec des NFs de surface S_2 , nos analyses montrent qu'à cette température, les surface S_2 et S_1 sont équivalentes. Donc pour les NFs de surface S_2 déformés à 300K, nous pouvons nous attendre alors à avoir des proportions similaires à celles obtenues à la même température pour une surface S_1 . Par conséquent, en ce qui concerne l'effet de la température, la tendance de l'augmentation de la proportion de comportement ductile lorsque la température augmente, est similaire à celle trouvée dans le cas des surface S_1 .

5.1.4.3 Surface S_3

Pour les NFs de surface S_3 , à 10K et à 300K (tableau 5.2), nous remarquons que la proportion totale de comportement ductile est élevée en comparaison à celle de comportement intermédiaire. En effet, les analyses de la structure atomique montrent une dominance du mécanisme de nucléation en surface, suivie par la propagation de dislocations. Ceci est probablement dû au fait qu'à l'interface cœur-coquille des défauts similaires aux cœurs des dislocations sont formés. Leur existence favorise la nucléation aux faibles limites d'élasticité, défavorise la formation du désordre et réduit par conséquent les proportions des comportements intermédiaires. De plus nous remarquons que, lorsque la température augmente de 10K à 300K, la proportion totale de comportement ductile augmente, donc la ductilité est favorisée.

5.1.4.4 Comportement fragile

Pour les NFs de surface S_2 et S_3 , aucun cas de comportement fragile n'est obtenu. Ceci s'explique par le fait que la formation d'un désordre de type affaissement n'est pas possible avec les surfaces S_2 et S_3 . En effet, nous avons discuté dans le chapitre précédent (voir 4.3.4) que la formation d'un désordre de type affaissement est essentielle dans le cas de comportement fragile des NFs de petits diamètres (voir figure 4.17-b) et elle n'est possible qu'avec une surface de symétrie élevée et peu reconstruite comme c'est le cas pour la surface S_1 . Comme l'augmentation de la température (du recuit ou du test de déformation) favorise la reconstruction de la surface brisant par le même effet sa symétrie, elle empêche alors la formation d'un affaissement et par conséquent empêche l'obtention d'un comportement fragile.

5.1.4.5 Conclusion

En conclusion, quel que soit l'état de la surface, la proportion du comportement ductile augmente lorsque la température du test de déformation augmente. Nous pouvons donc conclure que l'augmentation de la température favorise la ductilité.

5.1.5 Effet du diamètre

Pour déterminer le diamètre et la température auxquelles une transition de la fragilité à la ductilité a lieu, nous avons réalisé la même étude que celle décrite ci-dessus, avec le potentiel **SWm**, mais sur des NFs de diamètres plus grands (26 nm et 44.5 nm), en testant plusieurs hauteurs de NFs, deux états de surface S_1 et S_2 et plusieurs températures.

5.1.5.1 Diamètre moyen

Pour les NFs de diamètre 26 nm, nous avons testé deux températures, 10K et 300K. À 10K, quel que soit l'état de la surface, l'analyse de la structure atomique montre que les NFs se déforment par cisaillement sur plusieurs systèmes de glissement activés, favorisant la formation des zones de désordre, notamment à l'intersection des plans de glissement. Dans les zones de désordre ainsi formées, les liaisons atomiques se rompent et des cavités se forment. Cependant, ces cavités ont une extension limitée dans le volume des NFs et ne se transforment pas sous tension en une fissure pouvant fragiliser la structure. Les NFs sont classés comme ayant un comportement intermédiaire. À 300K, des comportements similaires sont observés quel que soit l'état de la surface. L'ouverture des cavités dans les zones de désordre est aussi observée quelle que soit la hauteur. Bien que le nombre de simulations réalisées avec des NFs de ce diamètre soit limité, il semble que la hauteur, la température et l'état de la surface n'ont plus d'effet sur le comportement mécanique.

5.1.5.2 Grand diamètre

Pour les NFs de diamètre 44.5 nm, trois températures du test de déformation sont testées : 10K, 300K et 600K. Pour toutes les températures, les hauteurs et les états de surface testés, nos analyses montrent la formation des zones de désordre en volume après propagation de plusieurs dislocations dans le même plan de glissement ou dans des plans de glissement adjacents (désordre de type débris, voir figure 4.7 page 99). Des plans de glissement sécants au plan de glissement initialement activé sont également activés favorisant la formation de zones de désordre (figure 5.1). Ce mode de formation de désordre (type débris) est préférentiel dans les NFs de grands diamètres. Ceci peut être dû à la plus grande surface du plan de glissement dans les NFs de cette dimension en comparaison à celle dans les NFs de petits diamètres. Par conséquent, la probabilité d'interaction entre dislocations est plus élevée dans les NFs de grands diamètres. Il en est de même pour la formation du désordre en volume.

De plus, nos analyses montrent que sous tension, une cavité s'ouvre dans une zone de désordre dans la structure atomique. La coalescence et l'agrandissement des cavités donnent naissance à une fissure dont la tête se propage dans le NF induisant sa fracture (figure 5.1). Il faut noter que la fissure se propage dans tout le NF avant l'évacuation des premières dislocations nucléées au début du régime plastique. Ce résultat suggère que, dans les NFs de diamètre 44.5 nm, la propagation de fissures est le principal mécanisme responsable de la relaxation des contraintes. Les cas de comportement majoritairement fragile obtenus avec les NFs de diamètres 7.7 nm (non montrés sur la figure 5.2-a) et 44.5 nm sont tous dus à l'ouverture d'une cavité dans une région désordonnée de la structure atomique. Cependant, les mécanismes préférentiels de formation du désordre sont différents. Comme discuté précédemment, pour les NFs de petits diamètres, la manifestation des cas de comportement fragile est due au fait que les NFs ont une surface S_1 et qu'ils sont déformés à basse température ce qui ne permet pas la reconstruction de la surface. Dans ces conditions, la formation d'un affaissement à la surface, précédant l'ouverture d'une cavité et la fracture, devient favorable. Pour les NFs de grands diamètres, la fragilité ne semble pas dépendre de l'état de la surface.

De même que pour les NFs de 26 nm de diamètre, il semble également que la hauteur, la température et l'état de la surface n'ont pas d'effet sur le comportement mécanique, que l'on peut qualifier d'intermédiaire mais majoritairement fragile.

5.1.5.3 Répartition des comportements mécaniques

Sur la figure 5.2-a, nous avons synthétisé la répartition des comportements mécaniques dominants en fonction des diamètres et des températures testés, avec le potentiel SW_m . La répartition des comportements mécaniques suggère une transition de la ductilité à la fragilité lorsque le diamètre augmente, le diamètre de cette transition se situant entre 26 nm et 44.5 nm.

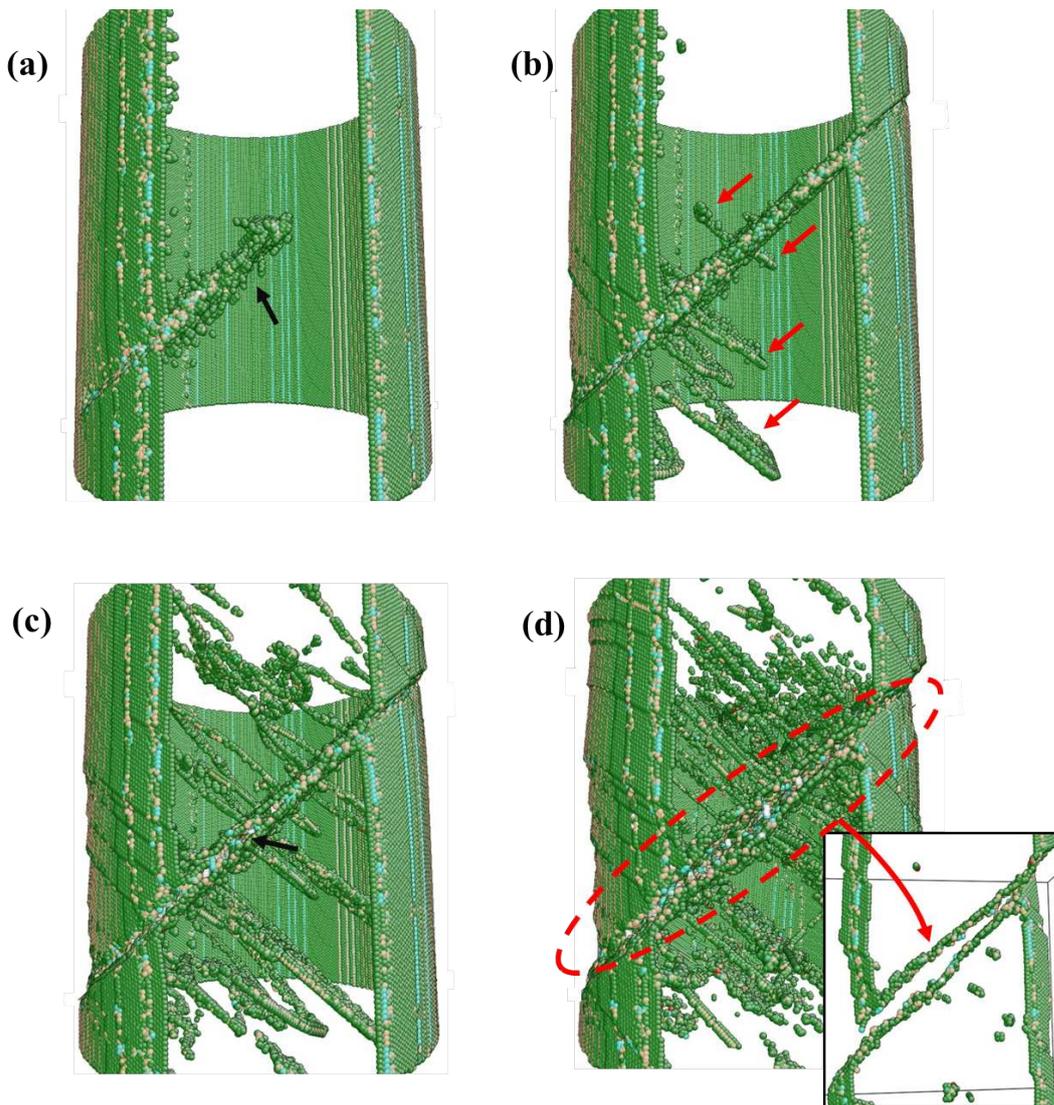


FIGURE 5.1 – Déformation d'un NF de silicium de diamètre 44.5 nm d'axe $\{110\}$ simulé avec le potentiel **SWm**. Les atomes sont colorés selon le critère de coordinence. (a) Propagation d'une première dislocation nucléée (flèche noire) et début d'ouverture d'une cavité en volume (pas visible dans cette projection). (b) Nucléation des dislocations dans des plans de glissement $\{111\}$ sécants (flèches rouges) au premier plan de glissement activé. (c) La cavité s'étend en volume tout au long du plan de glissement (visible au niveau de la flèche noire) et se transforme en une fissure. (d) Fracture du NF après l'agrandissement de la cavité/propagation de la fissure (encart). Le NF ci-dessus est déformé à 10K, a une hauteur $h=45.84$ nm et une surface, initialement, S_1 .

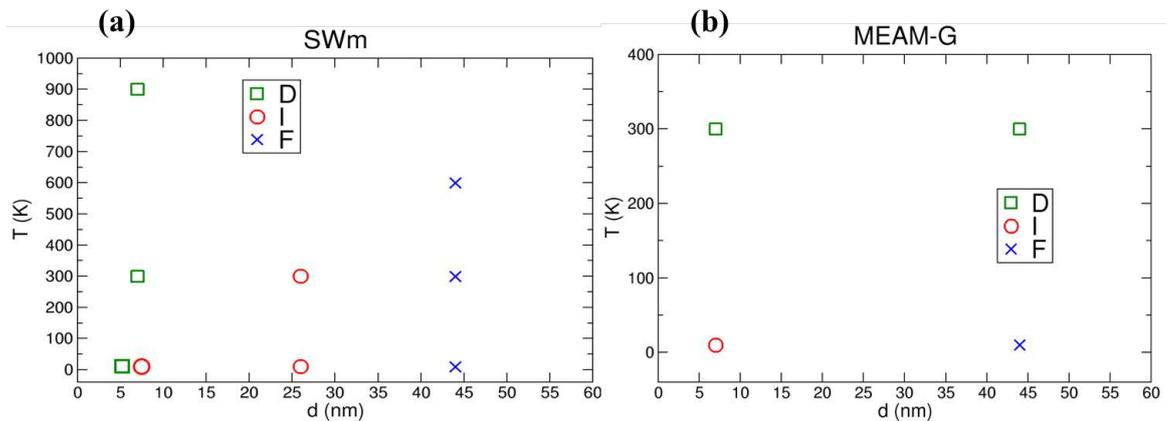


FIGURE 5.2 – Répartition des comportements mécaniques en fonction des diamètres et des températures testés, pour le potentiel (a) **SWm** et (b) **MEAM-G**. Le carré vert correspond à un comportement ductile, le cercle rouge correspond à un comportement intermédiaire et la croix bleue correspond à un comportement fragile.

En conclusion, les résultats des tests de tension réalisés avec le potentiel **SWm** suggèrent l'existence d'une transition fragile-ductile qui se manifeste par un changement des mécanismes élémentaires et se traduit éventuellement par un changement de comportement mécanique lorsque le diamètre du NF augmente. Le diamètre à laquelle cette transition se manifeste est entre 26 nm et 44.5 nm, quelle que soit la température dans la gamme testée.

5.1.6 Effet du potentiel

Pour étudier la transition fragile-ductile aux basses dimensions avec le potentiel **MEAM-G**, nous avons réalisé une étude similaire à celle faite avec le potentiel **SWm**. Nous avons testé principalement deux diamètres : 7.5 nm et 44.42 nm. Nous avons identifié les tendances des comportements mécaniques en fonction de la hauteur des NFs, de leur état de surface (S_1 et S_2) et de la température (10K et 300K).

5.1.6.1 Effet de la hauteur

Pour les NFs de diamètre 7.5 nm, nous avons trouvé un effet de hauteur similaire à celui trouvé avec le potentiel **SWm** pour les NFs de mêmes dimensions : quel que soit l'état de la surface, nous avons remarqué que la formation d'une cavité n'est possible que dans le cas des NFs de hauteurs supérieures ou égales à 11.78 nm. De plus, nous remarquons que dans le cas du potentiel **MEAM-G**, une fois la cavité s'ouvre en volume, elle s'étend relativement rapidement causant systématiquement la rupture

du NF. C'est un comportement opposé à celui observé avec le potentiel **SWm** où le plus souvent la cavité s'émousse, agit comme un centre de nucléation de dislocations en volume et reste confinée dans le volume du NF. Bien que dans les deux cas ces comportements soient classés comme intermédiaires, le comportement obtenu avec le potentiel **MEAM-G** présente un plus grand degré de fragilité (c'est à dire un faible degré de ductilité) que celui obtenu avec le potentiel **SWm***. Cette différence peut être attribué au caractère du potentiel **SWm** à favoriser la ductilité (voir 2.5.5, page 52). Finalement, nous pouvons conclure que pour les NFs de diamètre 7.7 nm simulés avec le potentiel **MEAM-G**, une hauteur minimale est nécessaire pour ouvrir une cavité en volume dans une zone de désordre.

5.1.6.2 Effet de la température et du diamètre

PETIT DIAMÈTRE Pour discuter l'effet de la température, nous avons moyenné, à chaque température, les proportions des trois comportements mécaniques sur l'ensemble des hauteurs testées. Le tableau 5.3 montre les résultats obtenus pour les NFs de diamètre 7.5 nm simulés avec le potentiel **MEAM-G** (à comparer au tableau 5.2 pour le potentiel **SWm**).

Surface	Température					
	10K			300K		
	D	I	F	D	I	F
S ₁	10%	90%	0%	85%	15%	0%
S ₂	25%	75%	0%	85%	15%	0%

TABLE 5.3 – Répartition des proportions totales des comportements ductile (D), intermédiaire (I) et fragile (F) en fonction de l'état de la surface et la température du test de déformation. Ces résultats correspondent aux simulations réalisées avec le potentiel **MEAM-G** pour des NFs de diamètre 7.5 nm.

Pour les NFs de surface S₁, déformés à 10K, la majorité des NFs ont un comportement intermédiaire. En fait, les analyses montrent qu'à basse température les dislocations sont nucléées préférentiellement dans une configuration qui favorise la formation d'un désordre de type jonction, d'où la dominance du comportement intermédiaire. Lorsque la température augmente de 10K à 300K, les analyses montrent que la proportion de comportement ductile augmente, alors que celle de comportement intermédiaire diminue. L'effet de la température semble donc être similaire à celui observé avec le potentiel **SWm** : lorsque la température augmente, la ductilité est favorisée. Nous notons qu'avec le potentiel **MEAM-G**, quel que soit l'état de la surface des NFs de petits diamètres, la formation du désordre de type jonction est la seule réaction

*. La quantification de ce degré de ductilité fait l'objet de la section 5.2 (page 130) de ce chapitre

de formation de désordre qui s'active. Par conséquent, c'est le seul mécanisme élémentaire pouvant induire un comportement intermédiaire, à la différence du potentiel **SWm**.

Nous remarquons également, à la différence du potentiel **SWm**, qu'à 10K la formation du désordre de type jonction est possible dans les NFs de petits diamètre simulés avec le potentiel **MEAM-G**. En fait, avec le potentiel **SWm**, la formation du désordre de type jonction n'est possible qu'à 1K. Nous rappelons qu'à cette température, pour le potentiel **SWm**, l'amélioration de la reconstruction de la surface due à l'augmentation de la température de recuit ($S_1 \rightarrow S_2$) favorise la ductilité (voir tableau 5.2). Ce comportement est similaire à celui observé à 10K avec le potentiel **MEAM-G**. En effet, pour les NFs de petits diamètres et de surface S_2 simulés avec le potentiel **MEAM-G** à 10K, la surface est légèrement mieux reconstruite que celle des NFs de surface S_1 déformés à la même température. En comparaison à la surface S_1 , nous observons (tableau 5.3) une légère diminution de la proportion totale de comportement intermédiaire, accompagnée d'une légère augmentation de la proportion totale de comportement ductile.

L'augmentation de la température pour les NFs de surface S_2 simulés avec le potentiel **MEAM-G**, mène à une tendance similaire à celle obtenue avec une surface S_1 . Nous pouvons donc conclure que quel que soit l'état de la surface, l'augmentation de la température favorise la ductilité.

Pour récapituler, quel que soit l'état de la surface (S_1 ou S_2), les NFs de diamètre 7.7 nm simulés avec le potentiel **MEAM-G**, ont un comportement majoritairement intermédiaire à basse température et un comportement majoritairement ductile à température ambiante. Ce résultat semble similaire à celui obtenu avec le potentiel **SWm**.

GRAND DIAMÈTRE Les analyses de la structure atomique des NFs de 44.42 nm de diamètre simulés avec le potentiel **MEAM-G** et déformés à 10K montrent un comportement similaire à celui obtenu pour les NFs de mêmes dimensions simulés avec le potentiel **SWm**. Après la nucléation et la propagation de plusieurs dislocations dans le même plan de glissement ou dans des plans de glissement adjacents, du désordre de type débris se forme. Sous tension, des cavités s'ouvrent dans ces zones de désordre, donnant naissance à une fissure qui, en se propageant relaxe complètement les contraintes (figure 5.3-a,b). Nous notons qu'à l'initiation de la fissuration, la tête de la fissure se propage localement sur un plan de glissement, puis elle dévie sur le plan transverse à l'axe de déformation (figure 5.3-b). À 300K en revanche, la nucléation et la propagation de dislocations sont les mécanismes responsables de la relaxation des contraintes. Les NFs déformés à cette température sont par conséquent classés comme ayant un comportement ductile, à la différence de ce que nous avons obtenu avec le potentiel **SWm** pour les NFs de même diamètre.

SYNTHÈSE La figure 5.2-b montre la répartition des comportements mécaniques en fonction des diamètres et des températures testés avec le potentiel **MEAM-G**.

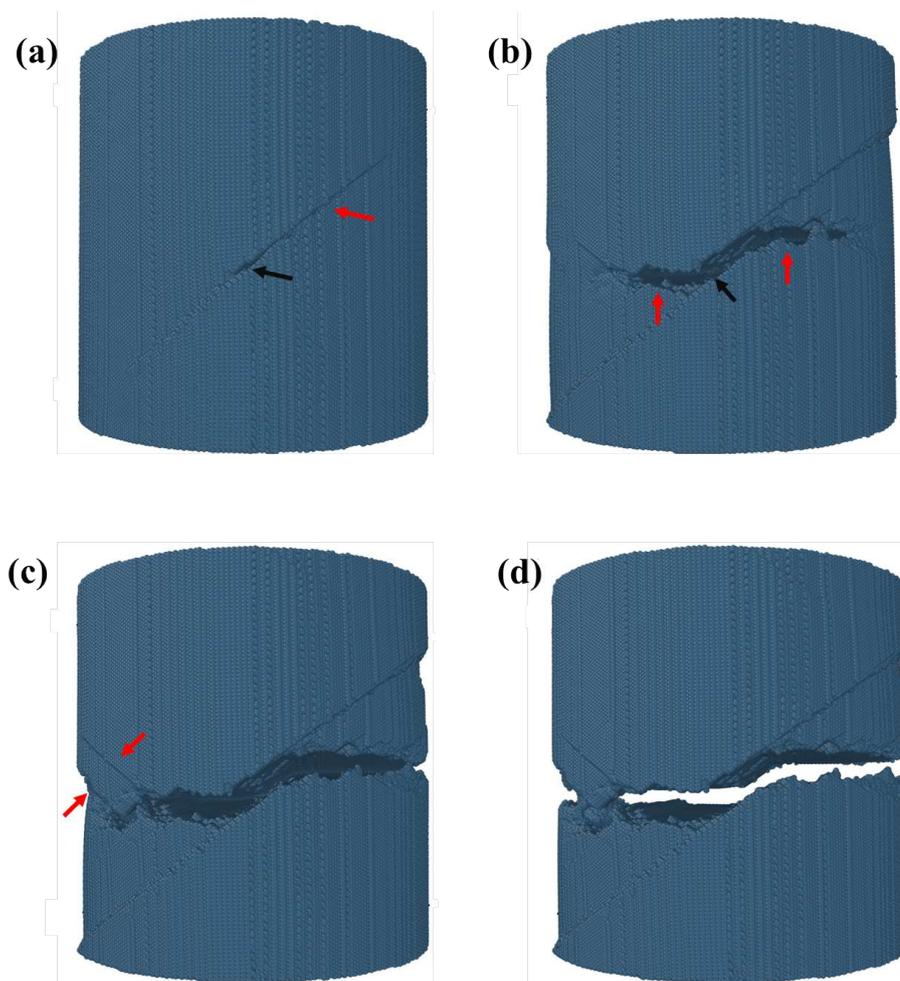


FIGURE 5.3 – Déformation d'un NF de silicium de diamètre 44.42 nm d'axe $\{110\}$ simulé avec le potentiel MEAM-G. (a) Trace de la propagation d'une première dislocation nucléée est visible à la surface (flèche rouge) et début d'ouverture d'une cavité en volume (flèche noire). (b) La cavité s'ouvre, s'étend légèrement tout au long du plan de glissement initialement activé (flèche noire) puis se transforme en fissure qui se propage dans un plan transverse perpendiculaire à l'axe de déformation (flèches rouges). (c) La fissure se propage dans le volume du NF. À la surface, des traces de propagation de dislocations dans des plans de glissement $\{111\}$ sécants au plan de glissement initialement activé (flèches rouges) sont visibles. (d) Fracture du NF après l'agrandissement de la cavité/propagation de la fissure. Le NF ci-dessus est déformé à 10K, a une hauteur $h=45.84$ nm et une surface, initialement, S_1 .

La répartition des comportements mécaniques obtenus à 10K et le fait que les comportements intermédiaires obtenus avec le potentiel MEAM-G ont un degré de fragi-

lité élevé, laissent penser que les NFs de diamètre inférieur à 7.5 nm pourront avoir un comportement ductile. Néanmoins, ce changement de comportement mécanique observé à 10K suggère l'existence d'une transition fragile-ductile aux basses dimensions.

Cependant, les tests de tension réalisés à 300K suggèrent qu'il s'agit d'une transition de la fragilité à la ductilité due à l'augmentation de la température, similaire à celle observée expérimentalement dans les nano-piliers de silicium déformés en compression [Kor11]. De plus, la température de cette transition est nettement inférieure à celle observée expérimentalement dans le silicium massif. Ceci pourra correspondre à l'effet de taille suggéré par d'autres auteurs [Kor11 ; Öso9].

Bien que plus de simulations soient nécessaires afin de confirmer la tendance des NFs de grands diamètres à avoir un comportement ductile aux faibles diamètres et/ou hautes températures, les résultats des simulations réalisées à 10K suggèrent l'existence d'une transition fragile-ductile contrôlée par le diamètre du NF.

5.2 Degré de ductilité

Nous avons vu jusqu'à présent que l'identification des mécanismes élémentaires nous permet de classer les comportements mécaniques des NFs. Un suivi de l'évolution des proportions des comportements mécaniques en fonction du diamètre du NF montre que la transition d'un comportement ductile/intermédiaire pour les NFs de petits diamètres, vers un comportement fragile pour les NFs de grands diamètres constitue la signature d'une transition fragile-ductile contrôlée par la taille du système, particulièrement le diamètre. La distinction entre les comportements mécaniques, en se basant sur les mécanismes élémentaires opérationnels, nous a permis de décrire, qualitativement, cette transition. Néanmoins, nous souhaitons déterminer plus quantitativement la signature de cette transition. De plus, nous sommes intéressés à distinguer entre les différentes versions de comportement intermédiaire, notamment ceux obtenus avec les deux potentiels testés. Ce type de comportement englobe différents mécanismes élémentaires avec un comportement global qui s'approche soit de la ductilité, soit de la fragilité.

Nous avons examiné en premier lieu les courbes d'énergie potentielle en fonction du temps pour des tests de déformation de NFs de petits et de grands diamètres, afin de trouver des caractéristiques que nous pourrions associer soit à la ductilité, soit à la fragilité. Les figures 5.4-a et 5.4-b montrent pour un NF de diamètre 7.7 nm et un NF de diamètre 44.5 nm, respectivement, simulés avec le potentiel **SWm**, l'évolution de l'énergie potentielle en fonction du temps. Sur ces courbes d'énergie, nous avons indiqué les temps correspondants à la nucléation de la première dislocation (t_n), la formation d'une première cavité/début d'une fissure (t_f), la sortie de la première dislocation nucléée (t'_n) et la rupture/fracture complète du NF (t'_f). Une comparaison

entre les graphes 5.4-a et 5.4-b montre que dans le NF de petit diamètre et dans le NF de grand diamètre, les mécanismes de relaxation des contraintes sont différents.

En effet, dans le NF de petit diamètre la relaxation des contraintes, marquée par la chute de l'énergie potentielle moyenne par atome, se fait par l'intermédiaire des mécanismes de nucléation et de propagation de dislocations. En effet, sur la figure 5.4-a, la diminution d'énergie potentielle suit la nucléation d'une première dislocation (t_n). En fait, entre t_n et t_f , plusieurs événements de nucléation ont eu lieu, diminuant l'énergie élastique emmagasinée dans le NF et créant du désordre en volume dans la structure atomique. Après cisaillement intensif (figure 5.4-c), une cavité s'ouvre dans le NF (t_f). Cependant, cette cavité reste confinée dans le volume du NF sans se transformer en une fissure. Bien que la cavité ainsi formée fragilise la structure du NF, la rupture de ce dernier ($t_{f'}$) est due principalement au cisaillement intensif (figure 5.4-c).

Dans les NFs de grands diamètres par contre (figure 5.4-b), la diminution de l'énergie potentielle débute après la formation d'une cavité (t_f sur la figure 5.4-b). L'analyse de la structure atomique montre qu'entre t_n et t_f , plusieurs événements de nucléation et de propagation de dislocations, dans le même plan de glissement ou dans des plans adjacents, contribuent à la formation d'un désordre dans la structure atomique. Ces événements ne sont cependant pas associés à une diminution de l'énergie potentielle comme pour le NF de petit diamètre. Sous tension, une première cavité s'ouvre dans la région du désordre ainsi formée. La propagation de la fissure dans le NF constitue le mécanisme principal de relaxation des contraintes. Finalement, la rupture du système ($t_{f'}$) est due à la propagation de la fissure à travers la section du NF (figure 5.4-d).

Par ailleurs, nous avons calculé pour quelques tests de tension le rapport entre l'énergie élastique évacuée par la propagation de dislocations entre t_n et t_f , et l'énergie élastique totale emmagasinée jusqu'au moment de la nucléation. Les résultats montrent que pour les NFs de grands diamètres ce rapport est faible (2% pour le cas présenté dans la figure 5.4-b), alors que pour les NFs de petits diamètres ce rapport est relativement élevé (23% pour le cas présenté dans la figure 5.4-a). Relativement au diamètre, la quantité d'énergie élastique évacuée par l'intermédiaire de dislocations tend donc à diminuer lorsque le diamètre du NF augmente. Il semble donc que lorsque le diamètre du NF augmente, les dislocations commencent à jouer un rôle secondaire dans la relaxation des contraintes, alors que la formation et la propagation de fissures commencent à dominer. Dans ces conditions le comportement du NF tend vers la fragilité. Cette tendance peut être corrélée, dans les NFs de grand diamètre, au faible laps de temps séparant la nucléation de la fissuration. De ce fait, la propagation de dislocations est peu efficace pour relaxer les contraintes, l'ouverture des fissures devient donc favorable et le comportement mécanique tend vers la fragilité.

Les observations ci-dessus, concernant la tendance du taux d'énergie relaxée ainsi que l'aspect de la courbe d'énergie potentielle après la nucléation, indiquent que dans les NFs de grands diamètres la formation d'une cavité a lieu très tôt dans le système,

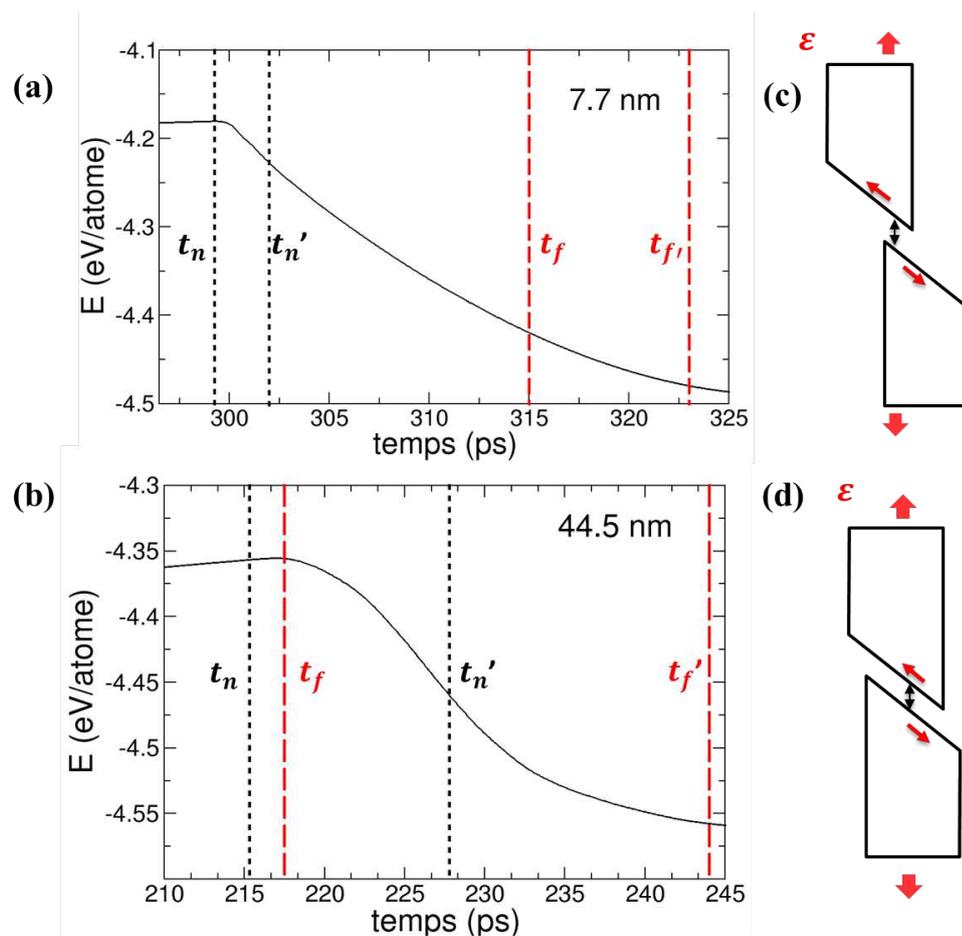


FIGURE 5.4 – Évolution de l'énergie potentielle moyenne par atome en fonction du temps lors d'un test de déformation réalisé avec le potentiel **SWm** sur un NF de diamètre (a) 7.7 nm et (b) 44.5 nm. Les lignes noires en pointillés correspondent aux instants de la nucléation (t_n) et de l'évacuation (t_n') de la première dislocation nucléée. Les lignes rouges en pointillés correspondent aux instants de l'initiation de la cavité/fissure (t_f) et la fracture complète du NF (t_f'). Les figures (c) et (d) sont des illustrations du degré de cisaillement subi par le NF avant rupture dans chaque cas.

durant les premiers stades du régime plastique. Cependant, le critère temporel peut difficilement être lié aux dimensions du NF. Il est délicat à utiliser pour distinguer un comportement ductile d'un autre fragile.

Nous rappelons que les NFs de petits diamètres de comportement ductile/intermédiaire subissent un cisaillement intensif avant rupture/formation d'une cavité. En opposition, les NFs de grands diamètres subissent peu de cisaillement avant de fracturer/rompre. Il paraît donc plus raisonnable de considérer comme un indicateur du

degré de ductilité du NF le rapport entre le cisaillement induit par la propagation de N dislocations pendant les premiers stades du régime plastique, entre t_n et t_f , et le diamètre du NF.

Pour compter le nombre N de dislocations, nucléées avant la formation d'une cavité/fissure (t_f), nous avons utilisé deux méthodes : (i) une première méthode (voir section 5.2.1) qui consiste à déterminer la hauteur des marches laissées à la surface, aux sites de nucléation, et à la corrélérer au nombre de dislocations ($N^{\text{compté}}$ du tableau 5.4) nucléées et qui se propagent dans le NF avant fissuration. (ii) La deuxième méthode consiste à utiliser l'énergie potentielle du système au moment de la fissuration (t_f) pour calculer le nombre de dislocations se propageant entre t_n et t_f . Cette méthode sera expliquée plus loin (voir section 5.2.2). Il faut noter que la première méthode ne tient pas compte de dislocations nucléées en volume à la différence de la deuxième méthode.

5.2.1 Hauteur des marches

Dans cette méthode, nous choisissons de compter le nombre de dislocations dans la configuration correspondant au début de la fissuration. Ceci nous permettra d'estimer le degré de cisaillement subi par le NF avant apparition d'une première cavité pouvant fragiliser la structure.

Pour automatiser la procédure de comptage du nombre de dislocations à partir des marches laissées à la surface, nous avons développé un algorithme qui permet de balayer la surface du NF afin de calculer la hauteur de la marche. La figure 5.5 correspond au profil de la surface, dans une tranche contenant la marche, reconstruit par l'algorithme utilisé. Brièvement, la méthode consiste à découper le NF en plusieurs tranches longitudinales, puis de reconstruire dans chaque tranche le profil de la surface. La tranche dans laquelle la hauteur de la marche est maximale est utilisée pour calculer le nombre de dislocations. Dans la figure 5.5, nous pouvons voir qu'au site où la nucléation a eu lieu, la surface s'enfonce dans le NF. Ceci est dû au cisaillement subi par le NF. En balayant le profil de la surface, nous déterminons les rayons maximum (R_{max}) et minimum R_{min} .

En effet, la différence $\Delta R = R_{\text{max}} - R_{\text{min}}$ correspond au cumul des hauteurs des marches qui se forment en surface. En fait, plusieurs sites de nucléation, autres que le site de nucléation initialement activé, peuvent être nucléées augmentant après chaque événement de dislocations la hauteur de la marche. Cette dernière n'est autre que la projection, sur le plan transverse perpendiculaire à l'axe de déformation, de la distance de cisaillement ($\delta = N \cdot b$, sur la figure 5.5). Cette distance de cisaillement est engendrée par la propagation de N dislocations et elle est égale à $N \cdot b$ où b est le module du vecteur de Burgers de la dislocation supposée parfaite[†]. Le rapport entre

†. Dans le domaine de températures testées, nous avons observé uniquement la nucléation et la propagation de dislocations parfaites.

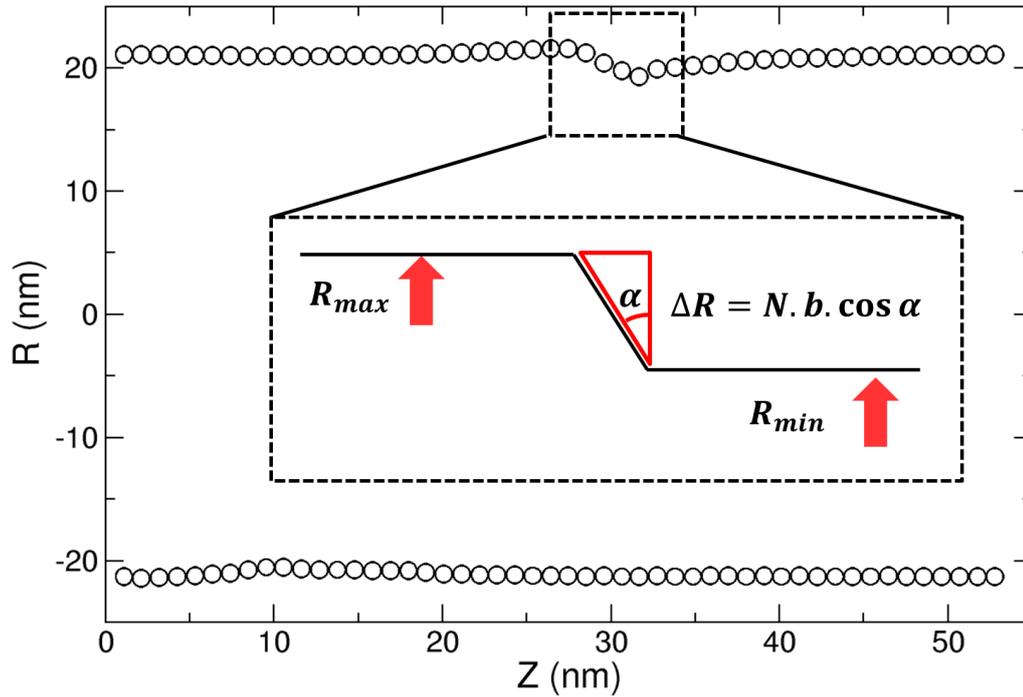


FIGURE 5.5 – Profil de la surface tout au long de la hauteur du NF, reconstruit par l’algorithme de calcul de la hauteur de la marche où R est le rayon du NF déterminé en fonction de la position Z le long de la hauteur du NF. Dans l’encart nous montrons schématiquement l’aspect de la surface au site de nucléation où une marche se forme après la nucléation et la propagation de dislocations. La hauteur de la marche ΔR est égale à $R_{\max} - R_{\min}$ où R_{\max} et R_{\min} sont respectivement le rayon maximum et le rayon minimum calculés de part et d’autre de la marche. δ est la distance de cisaillement, N est le nombre de dislocations participant à ce cisaillement, b est le module du vecteur de Burgers d’une parfaite et α est l’angle entre la direction de propagation de la dislocation (direction du vecteur de Burgers d’une dislocation parfaite) et le plan transverse perpendiculaire à l’axe de déformation.

la hauteur de la marche et le diamètre (d) du NF que nous considérons comme degré de ductilité, s’écrit alors comme suit :

$$\text{degré de ductilité} = \frac{\Delta R}{d} = \frac{N \cdot b \cdot \cos \alpha}{d}$$

où α est l’angle entre la direction de propagation de la dislocation (direction du vecteur de Burgers d’une dislocation parfaite) et le plan transverse perpendiculaire à l’axe de déformation. C’est donc l’angle entre les directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 121 \rangle$ et par conséquent $\alpha = 30^\circ$. En fait, comme notre algorithme de recherche de la hauteur

des marches nous permet de calculer directement la hauteur de la marche ΔR , nous pourrions l'utiliser directement pour calculer le degré de ductilité sans avoir besoin de calculer le nombre de dislocations N . Néanmoins, pour comparaison avec l'autre méthode nous avons calculé le nombre de dislocations en utilisant l'équation : $N = \frac{\Delta R}{b \cdot \cos \alpha}$

Le tableau 5.4 montre le bilan du nombre de dislocations $N^{\text{compté}}$ avec la méthode discutée ci-dessus, pour quelques tests de tension réalisés avec le potentiel **SWm**, à différentes hauteurs et températures, pour des NFs de diamètre 7.7 nm et 44.5 nm.

Description	SWm					
	cas n° 1	cas n° 2	cas n° 3	cas n° 4	cas n° 5	cas n° 6
d (nm)	7.7	7.7	44.5	44.5	44.5	44.5
l₀ (nm)	7.85	75.27	46.10	75.27	46.10	46.10
ratio	1.02	10.01	1.03	1.69	1.03	1.03
T	10K	10K	10K	10K	300K	600K
N^{compté}	23.00	8.00	-	8.00	11.00	16.00
$\frac{N^{\text{compté}} b \cos \alpha}{d}$ (%)	100.00	36.12	-	6.10	8.54	12.14
N^{calculé}	18.00	7.74	7.63	5.10	7.00	13.00
$\frac{N^{\text{calculé}} b \cos \alpha}{d}$ (%)	77.74	34.23	5.67	3.80	5.23	9.71

TABLE 5.4 – Nombre de dislocations nucléées avant formation d'une cavité/fissure et degré de ductilité correspondant pour des simulations réalisées avec le potentiel **SWm**. d , l_0 et le **ratio** correspondent, respectivement, au diamètre du NF, à sa longueur initiale et son aspect de forme. T est la température du test de déformation. $N^{\text{compté}}$ correspond au nombre de dislocations déterminé à partir de la hauteur des marches qui se forment en surface et $\frac{N^{\text{compté}} b \cos \alpha}{d}$ correspond au degré de ductilité correspondant. $N^{\text{calculé}}$ et $\frac{N^{\text{calculé}} b \cos \alpha}{d}$ correspondent aux nombres de dislocations et au degré de ductilité calculés en utilisant l'énergie potentielle du système (section 5.2.2).

Comme le montre le calcul de $\frac{N^{\text{compté}} b \cos \alpha}{d}$ (tableau 5.4), le NF de diamètre 7.7 nm et de petite hauteur du cas n° 1, déformé à 10K, est 100% ductile. Pour un NF de même diamètre mais d'une hauteur relativement élevée (cas n° 2) déformé à la même température, le degré de ductilité diminue et atteint 36.12%. L'augmentation de la hauteur du NF semble donc diminuer le degré de ductilité.

Nous avons vu dans la section précédente que pour les NFs de diamètre 7.7 nm simulés avec le potentiel **SWm**, il existe une hauteur minimale au-dessus de laquelle la formation d'une cavité en volume devient possible. Donc, pour les NFs de petits diamètres et petites hauteurs, aucune cavité ne se forme en volume, même après cisaillement intensif. Dans ce cas, t_f se trouve à l'infini ($t_f \gg t'_n$) et le NF rompt après cisaillement intensif. La relaxation de l'énergie élastique se fait donc uniquement à tra-

vers les mécanismes de nucléation et de propagation de dislocations. Par conséquent, les NFs ont un degré de ductilité élevé qui peut atteindre 100% : c'est le cas n° 1 du tableau 5.4. Pour les NFs de hauteurs élevées pour lesquelles la formation d'une cavité est possible, nous distinguons deux cas :

1. Des cas, peu nombreux, comme celui du n° 2 du tableau 5.4, où la formation d'une première cavité a lieu avant l'évacuation des premières dislocations nucléées ($t_f < t'_n$, similaire à la figure 5.4-b mais pour un NF de petit diamètre). Dans ces cas, le NF subit peu de cisaillement et par conséquent il aura un faible degré de ductilité.
2. Des cas, nombreux, où une cavité se forme après plusieurs événements de propagation de dislocations à travers le NF ($t_f > t'_n$). Ces NFs subissent plus de cisaillement, en comparaison au cas discuté ci-dessus, et ont par conséquent un degré de ductilité relativement plus élevé.

Par ailleurs, à 10K, le NF de diamètre 44.5 nm du cas n° 4 est à 6.1% ductile, un faible degré de ductilité en comparaison aux NFs de petits diamètres, en particulier celui de même hauteur (cas n° 2). Nous pouvons donc conclure que lorsque le diamètre du NF augmente, le degré de ductilité diminue.

Pour les NFs de grands diamètres, lorsque la température du test de déformation augmente de 10K (cas n° 4) à 300K (n° 5), le degré de ductilité augmente. Il faut noter cependant que pour ces deux tests les NFs n'ont pas la même hauteur. Néanmoins, l'augmentation de la température du test de déformation de 300K à 600K, pour les NFs de même diamètre (44.5 nm) et de même hauteur, semble avoir le même effet : une augmentation du degré de ductilité. Nous pouvons donc conclure que lorsque la température augmente, le degré de ductilité augmente. Ceci pourrait être due à l'augmentation de l'agitation thermique. En effet, lorsque l'agitation thermique augmente la nucléation est favorisée aux faibles déformations empêchant le système d'accéder à des limites d'élasticité élevées qui pourraient favoriser l'ouverture d'une cavité initiant la fissuration. Le NF subit alors plus de cisaillement à température élevée et il a par conséquent un degré de ductilité élevé.

5.2.2 Analyse de l'énergie

Dans cette section nous présenterons la deuxième méthode, basée sur le calcul de l'énergie, que nous avons utilisée pour calculer le nombre de dislocations qui se propagent dans le NF juste avant la formation d'une cavité/début de la fissuration.

La figure 5.6 illustre schématiquement l'évolution de l'énergie potentielle totale d'un NF pendant un test de tension (ligne rouge de la figure 5.6). Au repos (état A), avant que le test de tension ne débute, le NF a une longueur initiale l_0 . Sa surface est reconstruite et son énergie potentielle vaut E_0 . Sous tension, l'énergie élastique emmagasinée dans le NF augmente et par conséquent l'énergie potentielle totale du système

augmente. L'énergie potentielle totale du système continue à augmenter tant qu'aucune source (nucléation de dislocations ou fissuration) de relaxation de contrainte n'est activée. Comme le montre la figure 5.6, nous supposons que lorsque l'énergie du système atteint E_n (état B'), la nucléation de dislocations est déclenchée et la relaxation des contraintes est initiée, d'où la diminution de l'énergie potentielle totale. Après la propagation de N dislocations, entre l'état B' et l'état C, la formation d'une cavité/fissuration du NF est initiée.

Juste avant la formation d'une cavité/début fissuration, le NF se trouve dans l'état C où il a une longueur l' et son énergie est égale à E_f . Si dans cet état, la contrainte de tension externe est supprimée, le NF va se trouver dans l'état B (ligne bleue de la figure 5.6), *i.e.* lorsque l'énergie élastique est supprimée, l'énergie potentielle du système est égale à celle du système au repos (état A). Nous supposons qu'il n'y a aucune contribution due au changement de la surface. Ces changements étant la formation des marches. En fait, des simulations tests réalisées montrent que dans l'état B le NF a une énergie potentielle totale à peu près égale à E_0 , énergie du NF au repos. Cependant, dans cet état le NF a une longueur $(l_0 + N \cdot \delta h)$ plus élevée que celle au repos (l_0). En fait, la hauteur du NF augmente d'une quantité δh après chaque événement de cisaillement induit par la propagation d'une dislocation dans le plan de glissement. δh est égal au module de la composante du vecteur de Burgers parallèle à l'axe de déformation. La propagation de N dislocations augmente alors la hauteur du NF de $N \cdot \delta h$. Dans l'état B, nous supposons que le volume du système est égal à celui de la structure de départ. En effet, lorsque le NF augmente en hauteur, sa section est réduite en raison de la contraction par effet de Poisson (volume atomique constant). À partir de l'état B, nous supposons aussi qu'en suivant un régime de déformation élastique, le NF peut être allongé en tension pour atteindre une longueur l' , initiant l'ouverture d'une cavité /fissuration (état C). Dans ce régime, le module de Young est supposé égal à celui d'un NF déformé suivant le régime élastique à partir d'une configuration au repos d'énergie E_0 ; c'est ainsi que l'on trace la courbe bleue sur la figure 5.6.

Donc, connaissant l'énergie potentielle du système au moment de la fissuration E_f , l'énergie potentielle du système au repos E_0 , le volume, le module de Young (E_Y), la longueur initiale du NF (l_0) et sa longueur à l'initiation de l'ouverture d'une cavité/-fissuration (l'), nous pourrions utiliser l'équation 5.1 pour calculer le nombre N de dislocations qui se propagent dans le NF, avant la formation d'une cavité/fissuration :

$$\begin{aligned} \Delta E^{\text{élastique avec } N \text{ dislocations}} &= E_f - E_0 \\ &= \frac{1}{2} \cdot V \cdot E_Y \cdot \varepsilon'^2 = \frac{1}{2} \cdot V \cdot E_Y \cdot \left[\frac{l' - (l_0 + N \delta h)}{(l_0 + N \delta h)} \right]^2 \quad (5.1) \end{aligned}$$

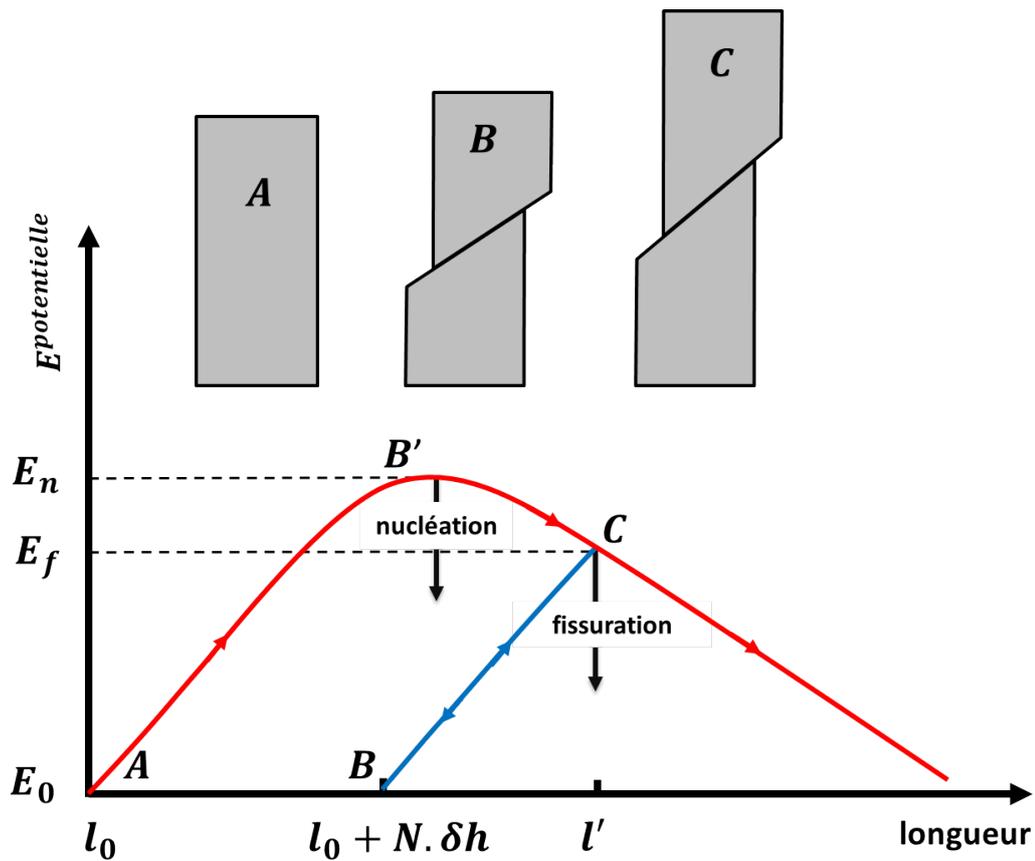


FIGURE 5.6 – Illustration de l'évolution de l'énergie potentielle du NF en fonction de sa longueur. À l'état A, le NF est au repos, il a une longueur initiale l_0 et son énergie potentielle est égale à E_0 . Sous tension, l'énergie potentielle augmente. Lorsque l'énergie du système atteint E_n , le système se trouve dans l'état B' et la nucléation de dislocations est initiée. Après la propagation N dislocations, la formation d'une cavité/fissuration est initiée, le NF est dans l'état C, il a une longueur l' et son énergie est égale à E_f . Si dans l'état C, l'énergie élastique est supprimée, le système va se retrouver dans l'état B (ligne de déchargement en bleue). À l'état B, le NF a une énergie E_0 et il a une longueur égale à $l_0 + N \cdot \delta h$, où N est le nombre de dislocations nucléées dans le NF et $\delta h = \|\mathbf{b}\| \times \sin \alpha$ est le module de la composante du vecteur de Burgers parallèle à l'axe de déformation. Si dans l'état B, le système est chargé en tension, il va atteindre l'état C. Le chargement entre B et C est supposé suivre un régime élastique similaire à celui entre A et B'. Les NFs montés au-dessus du graphe illustrent schématiquement l'aspect du NF aux états A, B et C. À l'état B, le NF a une longueur plus élevée que celle du NF à l'état A dû au fait qu'il est traversé par N dislocations. Dans l'état C, le NF a une longueur plus élevée que celle du NF dans l'état B, dû au fait qu'il est issu de ce dernier état sur lequel une déformation homogène a été appliquée.

Dans ces équations, E correspond au module de Young, V est le volume du système non-déformé, δh est le module de la composante du vecteur de Burgers parallèle à l'axe de déformation et ε' est le niveau de déformation entre les états B et C. Pour l'axe $[1\ 1\ 0]$, les systèmes de glissement susceptibles d'être activés se trouvent à un angle[‡] $\alpha = 30^\circ$ du plan perpendiculaire à l'axe de déformation. Dans ce cas, $\delta h = \|\mathbf{b}\| \times \sin \alpha = 1.92\text{\AA}$, où $\|\mathbf{b}\| = 3.84\text{\AA}$ est le module du vecteur de Burgers d'une dislocation parfaite.

Nous avons donc utilisé l'équation 5.1 pour calculer le nombre N de dislocations. La valeur trouvée est ensuite utilisée pour estimer le degré de ductilité $\frac{N \cdot b \cdot \cos \alpha}{d}$.

Dans le tableau 5.4, nous montrons le résultat du calcul du nombre de dislocations ($N^{\text{calculé}}$), ainsi que le degré de ductilité ($\frac{N^{\text{calculé}} \cdot b \cdot \cos \alpha}{d}$) utilisant le modèle décrit ci-dessus. Globalement les tendances du degré de ductilité calculé *via* l'énergie sont similaires à celles trouvées précédemment avec le calcul *via* la hauteur des marches.

Nous avons montré précédemment à travers les analyses des mécanismes élémentaires que, pour le potentiel **SWm**, lorsque le diamètre du NF augmente, le comportement mécanique du NF devient fragile. Ceci a été considéré comme une signature d'une transition fragile-ductile. Dans cette section, nous avons vu que le degré de ductilité diminue lorsque le diamètre du NF augmente. La variation du degré de ductilité en fonction du diamètre semble alors cohérente avec nos analyses de la structure atomique. Cette variation peut donc être considérée comme une mesure quantitative de la transition fragile-ductile.

5.2.3 Effet du potentiel

Avec le potentiel **MEAM-G**, nous avons déterminé le degré de ductilité comme avec le potentiel **SWm**, en utilisant l'analyse de l'énergie (section 5.2.2, page 136), pour des NFs de petit diamètre et de grand diamètre. Le tableau 5.5 regroupe les résultats de nos calculs. Tous les cas de tests de tension présentés dans le tableau 5.5 correspondent à des simulations réalisées à 10K.

Pour les NFs de diamètres 7.5 nm, le cas n° 1 a un degré de ductilité nettement plus élevé que les NFs de même hauteur des cas n° 2 et n° 3. En fait, l'analyse de la structure à l'échelle des atomes du NF correspondant au cas n° 1 montre que le NF subit un cisaillement intensif avant initiation de la fissuration. Le comportement contraire est observé avec les NFs correspondants aux cas n° 2 et n° 3. Les NFs rompent après peu de cisaillement. Les trois cas des NFs de petits diamètres ont été classés, suivant les mécanismes élémentaires, comme ayant un comportement intermédiaire. Nous remarquons donc que le degré de ductilité tel qu'il est défini permet de différencier les comportements intermédiaires des NFs.

‡. L'angle entre les directions $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ et $\langle 1\ 2\ 1 \rangle$.

Description	MEAM-G				
	cas n° 1	cas n° 2	cas n° 3	cas n° 4	cas n° 5
d (nm)	7.5	7.5	7.5	44.42	44.42
l₀ (nm)	30.72	30.72	30.72	38.30	38.30
ratio	4.09	4.09	4.09	0.86	0.86
T	10K	10K	10K	10K	10K
N^{calculé}	5.85	2.28	1.31	1.18	1.56
$\frac{N^{\text{calculé}} b \cos \alpha}{d}$ (%)	25.88	10.10	5.80	0.88	1.17

TABLE 5.5 – Degré de ductilité calculé à partir de l’analyse de l’énergie pour les simulations réalisées avec le potentiel **MEAM-G**. $N^{\text{calculé}}$ correspond au nombre de dislocations calculé utilisant l’équation 5.1. $\frac{N^{\text{calculé}} b \cos \alpha}{d}$ correspond au degré de ductilité, où b est le module du vecteur de Burgers, $\cos \alpha$ est l’angle entre le plan de glissement et le plan transverse perpendiculaire à l’axe de déformation, d est le diamètre du NF, l_0 est la hauteur initiale du NF et T est la température du test de déformation.

Pour les deux cas de NFs de diamètre 44.42 nm (n° 4 et n° 5), les degrés de ductilité sont comparables, et faibles en comparaison aux degrés de ductilité des NFs de diamètre 7.5 nm. En comparaison aux NFs simulés à 10K avec le potentiel **SWm**, la tendance semble être similaire : le degré de ductilité diminue lorsque le diamètre du NF augmente. Nous pouvons donc conclure que, pour les deux potentiels inter-atomiques testés, le degré de ductilité reproduit quantitativement le résultat obtenu en se basant sur les mécanismes élémentaires : une tendance à la fragilité lorsque le diamètre du NF augmente. Il constitue alors une signature quantitative d’une transition fragile-ductile.

Nous notons que le cas n° 1 du tableau 5.5, correspondant à un NF de hauteur 30.72 nm simulé avec le potentiel **MEAM-G** est plus fragile (respectivement moins ductile) que le cas n° 2 du tableau 5.4, correspondant à un NF de hauteur plus élevé (75.27 nm) simulé avec le potentiel **SWm**. Or nous avons vu que le degré de ductilité diminue lorsque la hauteur du NF augmente (voir page 135). Dans ce contexte, un NF de hauteur 75.27 nm (cas n° 2 du tableau 5.4) doit être plus fragile qu’un NF de hauteur 30.72 nm (cas n° 1 du tableau 5.5). Cependant le comportement opposé est obtenu. Ces deux cas ont été classés comme étant intermédiaires mais ils sont par contre obtenus avec deux potentiels différents. En fait, même lorsque le NF a une longueur plus élevée, le cas intermédiaire obtenu avec le potentiel **SWm** (cas n° 2 du tableau 5.4) a un degré de ductilité plus élevé que celui du comportement intermédiaire obtenu avec le potentiel **MEAM-G** (cas n° 1 du tableau 5.5). Ce résultat est similaire à ce que nous avons constaté dans la section précédente (voir section 5.1.6.1, page 126) concernant le caractère plutôt ductile des cas de comportement intermédiaire obtenus avec le potentiel **SWm** et le caractère plutôt fragile des cas de comportement intermédiaire obtenus avec le potentiel **MEAM-G**.

Finalement, il faut noter que le nombre de simulations analysées avec cette méthode pour le potentiel **MEAM-G** est faible. Plus de calculs du degré de ductilité seront nécessaires pour étudier l'effet du potentiel, s'il en existe, et éventuellement l'effet de la hauteur et de la température.

5.3 Transition fragile-ductile à basses températures : simulations et expériences

Dans les sections précédentes, nous avons vu que nos résultats confirment l'existence d'une transition fragile-ductile aux basses dimensions. Dans cette section, nous nous intéressons à comparer nos résultats avec ceux des études faites par d'autres auteurs, expérimentalement et en simulation. Nous avons mentionné dans l'introduction que cette thèse s'insère dans le cadre du projet ANR-BiDUL, dans lequel une étude expérimentale (en compression) est effectuée. Dans l'état actuel d'avancement du projet, les résultats expérimentaux disponibles, ne permettent pas une comparaison avec nos résultats de simulation en tension. En ce qui concerne la compression, une discussion détaillée est présentée dans l'annexe A. Dans la suite de ce chapitre, nous nous contentons de faire une comparaison avec les études présentées dans la littérature. Commençons tout d'abord par les simulations.

5.3.1 Simulations

Dans leurs tests de tension réalisés avec le potentiel **MEAM-K** sur des NFs de silicium d'aspect cylindrique d'axe $\langle 011 \rangle$, *Kang et al.* [Kan10] trouvent que le diamètre à laquelle la transition fragile-ductile se manifeste est autour de 4 nm pour toutes les températures au-dessous de 1000K. Selon les auteurs, au-dessous de 4 nm, les NFs ont un comportement ductile. Cette ductilité est marquée par le cisaillement intensif subit par le NF sur un plan de glissement activé. Cependant, en raison du petit diamètre des NFs, aucune trace de dislocations n'est observée. Pour les NFs de diamètre supérieur à 4 nm, selon les auteurs, la fragilité des NFs est due à une ouverture d'une cavité en volume. Cette cavité s'étend perpendiculairement à l'axe de déformation et induit la fracture du NF. Dans leurs simulations, les dislocations ne semblent pas avoir un rôle dans le régime fragile.

Alors, en comparaison à nos tests de simulation, notamment celles réalisés avec le potentiel **MEAM-G**, nous remarquons que dans leur étude *Kang et al.* montrent que les cas de comportement fragile ne font intervenir aucune dislocation. Cependant, nous avons démontré avec les analyses de la structure atomique, que la nucléation de dislocations est à l'origine des comportements ductile et fragile. Les NFs étant initialement dépourvus de dislocations en volume, leur nucléation semble être cruciale quel

que soit le comportement mécanique. Nous avons également montré que, suivant les conditions du test de déformation (hauteur, température, état de surface), les dislocations peuvent agir de différentes manières, menant à un comportement intermédiaire entre la ductilité et la fragilité. Bien que ce cas de comportement mécanique (comportement intermédiaire) ne soit pas identifié comme dans leurs simulations, *Kang et al.* trouvent un comportement similaire. En effet les auteurs annoncent que pour les NFs de diamètre 4 nm, diamètre de la transition, le comportement mécanique est une superposition de ductile et fragile à la fois.

La paramétrisation différente utilisée avec le potentiel **MEAM-G** par rapport à celle utilisée avec le potentiel **MEAM-K** semble être responsable des différences entre nos résultats et ceux de *Kang et al.*. En fait, ces différences ont été discutées dans le chapitre 2 (voir 2.5.5, page 52)

Finalement, il faut noter qu'il est difficile d'estimer comment les résultats issus de simulations réalisées avec des potentiels différents dépendent quantitativement et qualitativement du potentiel. Les calculs dits premiers principes basés sur la mécanique quantique permettent de se débarrasser des inconvénients liés aux potentiels empiriques. Cependant, l'échelle requise pour aborder le sujet de la transition fragile-ductile rend l'usage de ce genre de calcul pratiquement impossible.

5.3.2 Expériences

Par ailleurs, la nucléation de dislocations semblent être cruciale aussi dans les études expérimentales de déformation de nano-fils/piliers de silicium. En fait, dans leur tests de compression réalisés sur des piliers de silicium, *Östlund et al.* [Ös09] et *Korte et al.* [Kor11], trouvent qu'à l'intersection de deux plans de glissement activés par nucléation de dislocations, une fissure se forme fragilisant la structure du pilier. Dans ces études la fissure se propage parallèlement à l'axe de compression. Dans nos simulations en tension, le plan de propagation de la fissure, qui se forme dans les NFs de grands diamètres, dépend du potentiel. En effet, avec le potentiel **SWm** la fissure se propage parallèlement au plan de glissement initialement activé. Avec le potentiel **MEAM-G**, la fissure se forme sur un plan de glissement puis durant sa propagation, elle dévie sur le plan transverse perpendiculaire à l'axe de déformation. Ces différences par rapport aux expériences, peuvent être attribuées aux modes de déformation différents.

Sur la figure 5.7, nous montrons sur une échelle semi-logarithmique la répartition des comportements mécaniques en fonction de la température et du diamètre des NFs/piliers, les résultats de nos simulations et des expériences réalisées par *Rabier et al.* [Rab13], *Östlund et al.* [Ös09] et *Korte et al.* [Kor11].

Les résultats de *Korte et al.* [Kor11] que nous montrons sur la figure 5.7 et qui sont issus des tests de micro-compression sur des piliers de silicium d'axe $\langle 011 \rangle$ montrent que la transition fragile-ductile est due à l'augmentation de la température. En effet à température ambiante, les piliers de silicium de diamètre 2000 nm ont un compor-

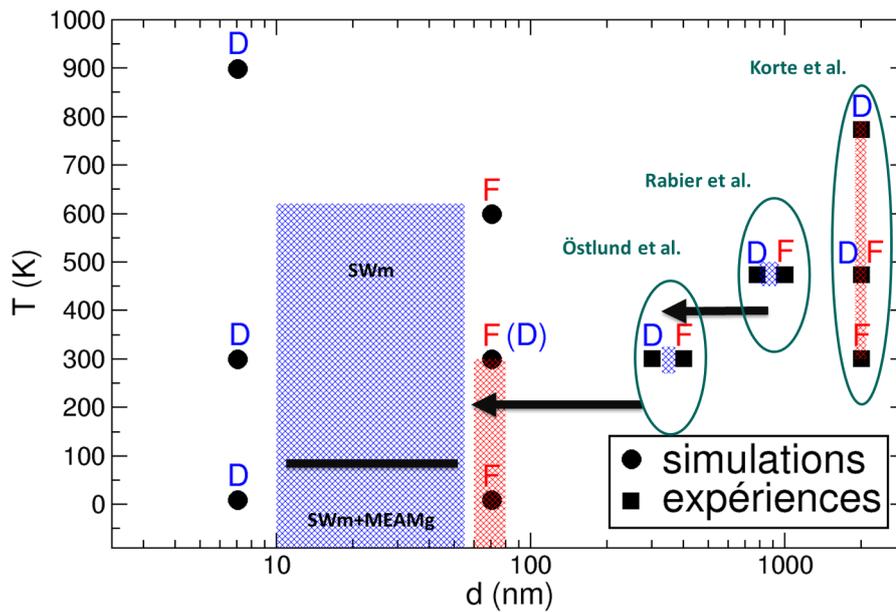


FIGURE 5.7 – Répartition des comportements mécaniques expérimentalement (carrés noirs) et en simulations (cercles noirs) en fonction du diamètre du pilier/NF testé et de la température du test de déformation. Le comportement obtenu est marqué au-dessus de chaque point. F pour majoritairement fragile et D pour majoritairement ductile. Les barres rouges indiquent l'intervalle de diamètres dans lequel se manifeste la transition fragile-ductile. Les résultats des expériences correspondent à Rabier *et al.* [Rab13], Östlund *et al.* [Öso9] et Korte *et al.* [Kor11].

tement fragile. Selon les auteurs, lorsque la température augmente (500K), le comportement mécanique commence à tendre vers la ductilité marquée par les traces à la surface laissées aux sites où les dislocations sont nucléées et aux sites où les dislocations émergent. À cette température, les auteurs remarquent également que les NFs ont en même temps un comportement fragile. Ceci est marquée par la formation d'une fissure en volume. Aux températures élevées ($\geq 800\text{K}$), les auteurs trouvent que les NFs ont un comportement purement ductile.

Par ailleurs, les tests de compression réalisés par Rabier *et al.* [Rab13] à 473K sur des piliers de silicium orientés suivant $\langle 123 \rangle$ montrent que le diamètre à la transition fragile-ductile se situe entre 880 nm et 2000 nm. Östlund *et al.* [Öso9] trouvent avec des tests de compression réalisés à 300K sur des NFs de silicium, que le diamètre à la transition est entre 310 nm et 400 nm. La diminution du diamètre de la transition, est principalement due à l'augmentation de la vitesse de déformation; Östlund *et al.* déforment les NFs à une vitesse plus élevée, 5 nm s^{-1} , que Rabier *et al.* (1 nm s^{-1}). Néanmoins, la température et l'axe de déformation auront également un effet.

Nous notons, que le diamètre de la transition fragile-ductile trouvé en simulations est considérablement faible en comparaison aux expériences. Bien que les températures, les modes et les axes de déformation soient différents, nous soupçonnons que la vitesse de déformation joue le rôle le plus important. En effet, les vitesses de déformation utilisées en simulation, sont très élevées en comparaison aux expériences ($\sim 10^8 \text{ s}^{-1}$ en simulation contre $\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ expérimentalement). Par conséquent, dans les NFs déformés en simulation, l'énergie élastique emmagasinée augmente relativement rapidement permettant l'ouverture des cavités/fissures aux petits diamètres. Ceci pourra expliquer la translation du diamètre de la transition fragile-ductile.

Malgré les différences qui apparaissent entre nos simulations et les expériences, et les différentes conditions des tests, une comparaison qualitative permet de confirmer que les dislocations sont à l'origine de tous les comportements mécaniques.

5.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la classification des comportements mécaniques basée sur l'identification des mécanismes élémentaires, pour étudier la variation des proportions des comportements ductiles, intermédiaires et fragiles, en fonction de plusieurs paramètres, tels que la hauteur des NFs et leur diamètre, l'état de la surface et la température du test de déformation. L'effet du potentiel inter-atomique a été également analysé.

Premièrement, pour les NFs de petits diamètres simulés avec le potentiel **SWm**, nous avons trouvé que, quel que soit l'état de la surface, la formation d'une cavité dans le volume du NF n'est possible que pour les NFs de hauteurs élevées. En fait, le NF doit avoir une hauteur minimale pour pouvoir ouvrir une cavité en volume à partir d'une zone de désordre dans la structure atomique. Pour les NFs de surface S_1 en particulier, nous avons trouvé qu'une hauteur minimale est nécessaire pour induire la fracture du NF à partir de la cavité qui se forme en volume.

Deuxièmement, pour les NFs de petit diamètre nous avons trouvé que la proportion de comportement ductile augmente lorsque la température augmente. Nous avons conclu que la température favorise la ductilité. Nous avons trouvé que les NFs de surface S_3 , ont majoritairement un comportement ductile. Ceci est favorisé par l'existence, à l'interface cœur-coquille, de défauts similaires à des cœurs de dislocation. L'évolution des proportions pour les NFs de surface S_2 suggère qu'ils ont des comportements mécaniques similaires à ceux des NFs de surface S_1 : majoritairement ductiles aux hautes températures et dominance des comportements intermédiaires aux basses températures. Globalement, dans ces NFs, la nucléation suivie de la propagation de dislocations, sont les mécanismes élémentaires dominants et nous avons conclu qu'avec le potentiel **SWm**, les NFs de petit diamètre (7.7 nm) ont majoritairement des comportements mécaniques ductile/intermédiaire malgré l'observation de quelques cas de

déformation fragile, notamment à basse température. Des tendances similaires sont obtenues avec le potentiel **MEAM-G**.

Les simulations réalisés avec le potentiel **SWm** pour des NFs de grands diamètre, montrent que le mécanisme d'ouverture de cavité(s)/fissuration est le mécanisme élémentaire dominant, responsable de l'évacuation de l'énergie élastique. Cette tendance est confirmée pour toutes les températures testées. Nos résultats suggèrent que, le changement de comportement mécanique en fonction du diamètre est une signature d'une transition fragile-ductile aux basses dimensions. Des tendances similaires sont obtenues avec le potentiel **MEAM-G**.

Pour raffiner notre étude, nous nous sommes intéressés à estimer le degré de ductilité des NFs. Cette quantité est définie comme étant le rapport entre la hauteur des marches, due à la nucléation et à la propagation de dislocations, et le diamètre du NF. Pour calculer cette quantité, nous avons en premier lieu calculé le nombre de dislocation nucléées dans les NFs avant l'initiation de la formation d'une cavité/fissuration utilisant deux méthodes. Le nombre de dislocations nucléées nous permet de calculer la distance de cisaillement, puis d'estimer le degré de ductilité.

Nous avons trouvé, pour les deux potentiels testés, que l'augmentation du diamètre et de la hauteur diminue le degré de ductilité, alors que l'augmentation de la température l'augmente. Ceci confirme les tendances observées *via* les analyses de la structure atomique. Nous avons conclu que le calcul du degré de ductilité permet de mettre en évidence l'existence d'une transition fragile-ductile comme celle suggérée expérimentalement.

Dans la dernière section, nous avons montré que la transition fragile-ductile se manifeste, dans nos simulations dans un intervalle de diamètre très faible en comparaison aux expériences. Bien que la température, le mode et l'axe de déformation puissent avoir un effet sur le diamètre de la transition fragile-ductile, nous supposons que la vitesse de déformation, très élevée en simulation par rapport aux expériences, a la plus grande influence.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

L'étude réalisée dans cette thèse, porte sur le sujet de la transition fragile-ductile qui apparait aux basses dimensions dans les nano-fils de silicium. Elle s'insère dans le cadre du projet ANR-BiDUL.

Les études expérimentales et numériques qui s'intéressent à l'effet de taille sur la transition fragile-ductile révèlent une dépendance à plusieurs paramètres. Ainsi, nous remarquons une disparité dans les résultats, qui dans certains cas semblent contradictoire. Il a donc paru important de déterminer des critères qui permettent de caractériser la signature de la transition fragile-ductile, ainsi que sa dépendance à d'autres paramètres qui pourront entrer en jeu.

Expérimentalement, l'étude de la transition fragile-ductile aux basses dimensions soulève plusieurs défis, principalement car elle requiert l'accès à des détails au niveau atomique avec une résolution temporelle et spatiale élevée. De notre côté, nous avons abordé le problème de la transition fragile-ductile *via* les simulations numériques à l'échelle atomique. À travers les simulations de dynamique moléculaire classique, nous avons simulé des tests de déformation sur des systèmes modèles, les nano-fils cylindriques, utilisant un matériau semi-conducteur prototype, le silicium. Dans ces simulations, nous avons cherché à identifier l'effet de plusieurs paramètres sur des grandeurs pertinentes telles que la limite d'élasticité, et plus particulièrement sur le comportement mécanique des nano-fils, puisque le changement du comportement mécanique est au cœur de notre sujet d'étude. La dépendance des résultats au potentiel inter-atomique utilisé a été également abordée. Pour cet effet nous avons testé principalement deux potentiels, adaptés à la description des interactions entre les atomes de silicium : une version modifiée du potentiel Stillinger-Weber (**SWm**), et une nouvelle paramétrisation du potentiel MEAM (**MEAM-G**).

Pour faciliter une éventuelle comparaison de nos résultats aux résultats des expériences réalisées dans le cadre de l'ANR-BiDUL, nous avons en premier lieu commencer par simuler des tests de compression. Cependant, l'apparition d'un défaut non conventionnelle pouvant être un "artefact" numérique, lié au mode de déformation utilisé, nous a conduit à privilégier les tests de déformation en tension.

Les systèmes modèles utilisés, ceux des nano-fils cylindriques, sont initialement dépourvus de défauts en volume tels que les dislocations et les cavités dont la propagation et l'agrandissement peuvent accommoder les contraintes. Par conséquent, la nucléation à partir de la surface, joue un rôle déterminant dans les premiers stades du régime plastique. Nous nous sommes intéressés en premier lieu à étudier la dépendance de la limite d'élasticité aux divers paramètres tels que l'axe et le mode de

déformation, l'état de la surface, la température du test de déformation, la hauteur des nano-fils et leur diamètre.

En effet dans le chapitre 3, nous avons vu que la limite d'élasticité diminue dans trois cas : (i) Lorsque la hauteur du nano-fil augmente. Cette diminution est due à une augmentation du nombre de sources à la surface susceptibles d'être activées. (ii) Lorsque la température du recuit de la surface augmente. En fait, l'augmentation de la température du recuit améliore la reconstruction des liaisons pendantes en surface et diminue l'énergie de cette dernière, mais elle augmente sa rugosité créant par conséquent des défauts similaires à des marches. Ces marches jouent le rôle de concentrateurs de contrainte, favorisant la nucléation à de plus faibles limites d'élasticité. (iii) Lorsque la température du test de déformation augmente. En effet, pour initier la nucléation, une barrière d'énergie doit être franchie. Ceci se fait soit en diminuant la hauteur de la barrière par application d'une contrainte externe, soit en augmentant la probabilité de succès des sauts en augmentant la température. Ces deux grandeurs thermodynamiques agissent souvent ensemble. Par conséquent, lorsque la température du test de déformation augmente, la contrainte (respectivement la déformation) qu'il faut appliquer pour franchir la barrière d'énergie associée à la nucléation diminue.

Quant à l'effet de l'axe de déformation, les limites d'élasticité obtenues avec les nano-fils d'orientation $[1\ 2\ 3]$ sont inférieures à ceux obtenues avec les nano-fils d'orientation $[0\ 1\ 1]$. Le facteur de Schmid étant plus élevé pour l'orientation $[1\ 2\ 3]$ fait que la contrainte à appliquer pour initier un cisaillement dans le plan de glissement doit être plus petite, d'où les faibles limites d'élasticité. Finalement, nous avons examiné la dépendance de la limite d'élasticité au diamètre du nano-fil. Cependant, les tendances observées ne permettent pas de conclure franchement sur l'effet du diamètre. Plus de simulations seront donc nécessaires.

Pour identifier la transition fragile-ductile, il faut être capable de déterminer le comportement mécanique du nano-fil déformé. Une première approche consiste à examiner visuellement l'aspect du nano-fil à la fin du test de déformation. Cependant, cette approche, n'est pas judicieuse pour tous les cas de déformation observé dans les nano-fil simulés. La classification de leurs comportements mécaniques selon ce critère s'avère donc difficile. Nous avons conclu que l'identification du comportement mécanique global doit se faire avec la chronologie complète du test de déformation. Par conséquent, une analyse à l'échelle atomique est nécessaire.

En effet, les analyses de la structure atomique discutées dans le chapitre 4, nous ont permis d'identifier, dans un premier temps, trois comportements mécaniques globaux pour les nano-fils : ductile, fragile et intermédiaire (ductile et fragile à la fois). Dans un deuxième temps, nous avons décomposé le comportement mécanique global en mécanismes élémentaires. Nous avons ainsi montré que la nucléation d'une première dislocation était systématiquement le premier mécanisme élémentaire, quel que soit le comportement mécanique. Qualitativement, ce résultat peut être comparé à celui trouvé expérimentalement dans les tests de compression des nano-piliers de silicium.

Les auteurs de ces études expérimentales montrent que l'interaction entre deux dislocations, se propageant dans deux plans de glissement sécants, est à l'origine de la fissuration des nano-piliers.

Après avoir identifié les comportements mécaniques, nous nous sommes intéressés dans le chapitre 5 à étudier leur dépendance aux dimensions du nano-fil : la hauteur et le diamètre. En fait, l'énergie élastique emmagasinée dans le nano-fil est proportionnelle à sa hauteur et au carré de son diamètre. Donc une variation de l'une de ses deux dimensions pourra modifier le mode de relaxation préférentiel, menant par conséquent à une transition de la ductilité à la fragilité ou vice-versa. L'augmentation de la hauteur des nano-fils n'a pas d'effet considérable sur le comportement mécanique. Il faut noter que quelques cas de comportement fragile sont observés lorsque la hauteur des nano-fils de plus petit diamètre augmente ; cependant leur manifestation a été attribuée au fait que la surface n'est pas très bien reconstruite.

Par ailleurs, l'augmentation du diamètre des nano-fils montre un changement du comportement mécanique. En fait, nous avons trouvé que les nano-fils de grand diamètre (44.5 nm) ont un comportement fragile quelle que soit leur hauteur et leur état de surface. Ceci est vrai pour les deux potentiels utilisés, notamment aux basses températures du test de déformation. Cette fragilité est due à la dominance du mécanisme d'ouverture et de propagation des cavités/têtes de fissures. Ce comportement rappelle celui du silicium à l'état massif déformé à température ambiante, où la propagation des têtes de fissures est le mécanisme responsable de la relaxation des contraintes. Cependant, dans le cas des nano-fils, cette étape est précédée de la formation des cavités/fissures puisque les nano-fils en sont initialement exempts. Cette formation intervient suite à l'interaction de dislocations. Nos résultats confirment donc une transition de la ductilité à la fragilité lorsque le diamètre des nano-fils simulés augmente. Nous avons également discuté de l'effet de la température, dont l'augmentation a pour effet de favoriser la ductilité, notamment dans les nano-fils de plus petit diamètre.

Ensuite, pour trouver une signature quantitative de la transition fragile-ductile observée, nous avons proposé le rapport entre le cisaillement induit par la propagation de dislocations et le diamètre, comme une mesure du degré de ductilité du nano-fil. Ainsi, nous avons trouvé que le degré de ductilité augmente lorsque la température du test de déformation augmente. Ce résultat confirme que la température favorise la ductilité. Nous remarquons également que, le degré de ductilité diminue lorsque le diamètre du nano-fil augmente, ce qui constitue la signature d'une transition ductile-fragile avec la taille.

Les simulations numériques présentées dans cette thèse peuvent être prolongées dans plusieurs directions. Pour les nano-fils de grand diamètre, simulés avec le potentiel **MEAM-G**, plus de simulations sont nécessaires afin de vérifier la transition de la fragilité à la ductilité lorsque la température augmente. Le coût numérique de ces simulations est élevé, ce qui a limité le nombre de simulations réalisées lors de cette thèse. Par ailleurs, le calcul du degré de ductilité peut éventuellement être fait systéma-

tiquement pour étudier l'effet de la hauteur, de l'état de la surface et de l'axe de déformation. De plus, la vitesse de déformation est un paramètre crucial dont l'effet pourra modifier les mécanismes de relaxation des contraintes, induisant par conséquent un décalage du diamètre auquel la transition fragile-ductile peut se manifester. Cet effet reste à étudier. L'étude de l'effet de l'axe de déformation sur la transition fragile-ductile est également souhaitable et pourra être envisagée, notamment si l'on s'intéresse aux mécanismes de formation de fissures dans les échantillons d'axe $\langle 1\ 2\ 3 \rangle$, par exemple, où un seul système de glissement peut être activé, réduisant par conséquent la probabilité d'interaction entre dislocations. De même, l'étude de la transition fragile en compression peut être faite afin de faciliter la comparaison avec les expériences, faites souvent dans ce mode de déformation. Finalement, les systèmes cœur-coquille avec une couche amorphe ou une couche d'oxyde constitue des modèles plus réalistes qui méritent d'être étudiés du fait que l'interface cœur-coquille est une zone riche en sites de nucléation qui peuvent être activés. Ceci pourra avoir des conséquences sur les mécanismes de relaxation des contraintes, ou bien sur le diamètre de la transition fragile-ductile.

Annexes

A

TEST DE COMPRESSION

Nous avons commencé ce travail de thèse en déformant en compression des NFs de silicium d'orientation d'axe $[0\ 1\ 1]$. Le but était de se situer dans les mêmes conditions de déformation que celles des expériences réalisées dans le cadre de l'ANR-BiDUL.

La figure A.1 montre les graphes de la contrainte (σ) en fonction de la déformation (ϵ) obtenus en simulation (figure A.1-a) et expérimentalement (figure A.1-b) dans un test de compression.

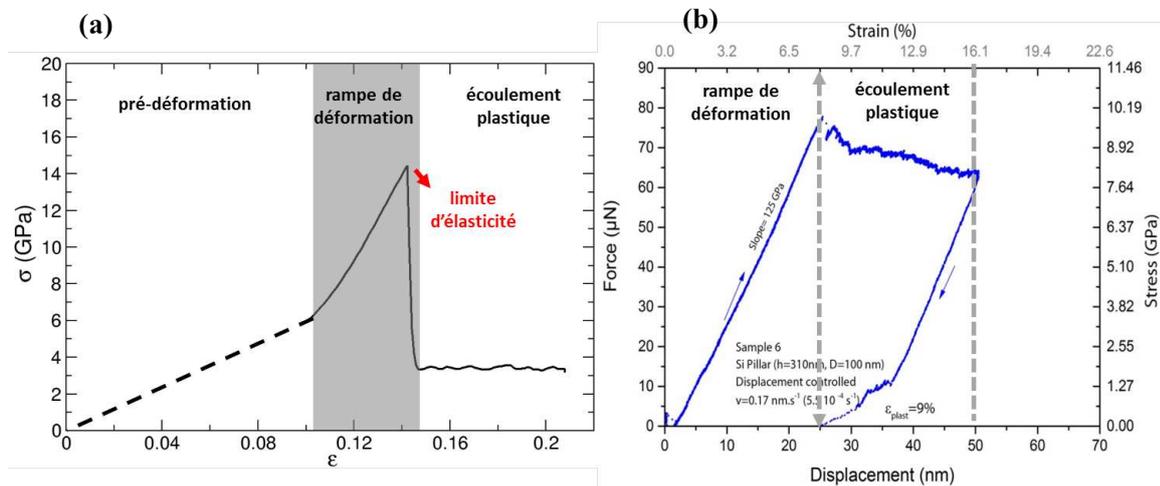


FIGURE A.1 – Courbes contrainte-déformation obtenues (a) en simulation utilisant le potentiel **SWm**, lors d'un test de compression à 300K d'un NF de silicium de diamètre 12.3 nm avec un état de surface initialement S_1 et (b) expérimentalement lors d'un test de compression d'un nano-pilier de silicium de diamètre 100 nm.

En simulation (figure A.1-a), l'évolution de la contrainte suit la procédure de déformation expliquée dans la partie méthode (voir 2.6.3, p.58). La simulation commence par une pré-déformation du NF autour de 10%, une équilibration du système à la température requise, suivie par une rampe de compression à une vitesse de $10^8 s^{-1}$. La rampe de compression suit le régime de déformation élastique jusqu'au déclenchement de la plasticité, marquée par la chute importante de la contrainte. La déformation à laquelle la plasticité se manifeste est définie comme étant la limite d'élasticité. Sous l'action de la contrainte de déformation, le NF se trouve ensuite dans le régime d'écoulement plastique jusqu'à la fin du test ou jusqu'à la rupture complète du NF.

Expérimentalement (figure A.1-b), le test de compression suit une procédure similaire ; une rampe de déformation à une vitesse de l'ordre de 10^{-4} s^{-1} , une chute de la contrainte en début de la plasticité puis de l'écoulement plastique. Le pilier de silicium est ensuite déchargé avant la rupture. Une déformation rémanente est observée à la fin de la décharge, preuve de l'irréversibilité de la déformation plastique subite par le nano-pilier.

Malgré la différence en dimensions entre les NFs dans les simulation (12.3 nm) et les nano-piliers dans les expériences (100 nm), et en vitesse de déformation, les limites d'élasticité atteintes sont du même ordre de grandeur ; $(\sigma, \epsilon) = (14.5 \text{ GPa}, 14\%)$ en simulation (figure A.1-a) et $(\sigma, \epsilon) = (10 \text{ GPa}, 7\%)$ en expérience (figure A.1-b). En fait la limite d'élasticité calculée en simulation est plus élevée par rapport à celle en expérience, principalement en raison de la vitesse de déformation élevée, comme démontré théoriquement par *Zhu. et al* [Zhuo8 ; Bro10] ; la vitesse de déformation élevée en simulation par rapport à l'expérience mène à une surestimation des valeurs de la déformation et de la contrainte nécessaires au déclenchement de la plasticité.

La figure A.2 montre l'aspect externe d'un NF et d'un nano-pilier à la fin d'un test de compression en simulation (figure A.2-a) et expérimental (figure A.2-b). Les mécanismes de déformation impliqués semblent similaires avec l'activation des systèmes de glissement dans les plans cristallographiques $\{111\}$.

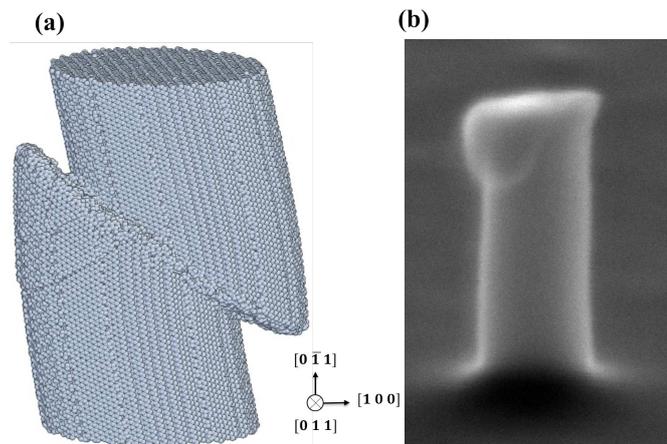


FIGURE A.2 – (a) NF de diamètre 12.3 nm avec un état de surface initialement S_1 déformé en compression lors d'une simulation à 300K utilisant le potentiel **SWm**. (b) nano-pilier de diamètre 100 nm déformé expérimentalement en compression (autorisation par Christophe TROMAS).

Une analyse détaillée du mécanisme de déformation observé en simulation montre que le glissement se produit dans la direction d'anti-maclage. La figure A.3-a, montre le NF vu du dessus (suivant la direction $[0 \ 1 \ 1]$) avec le critère de coordinence. La section du NF colorée en vert représente la région de la section avec un défaut d'emp-

lement. Ce défaut s'étend sur la section balayée durant la propagation de la dislocation nucléée au début de la plasticité. Une coupure longitudinale parallèle à l'axe de déformation (A.3-b) montre la formation d'une micro-macle similaire à celle observée par Godet. et al [Godo4a].

En fait, toutes les simulations que nous avons effectuées se situent dans le régime de haute contrainte/ basse température. Dans ce régime les dislocations glissent en général dans les plans $\{111\}$ du *shuffle set* [Godo4b ; Godo9a], ce défaut d'empilement supposerait donc le glissement de dislocations partielles dans le *shuffle set*, mais il s'agit en fait d'un mécanisme impliquant plusieurs plans atomiques (voir [Godo4c ; Godo4a]).

Le glissement dans la direction d'anti-maclage est obtenu dans tous les tests de compression réalisés dans le domaine de température testé, et quel que soit le potentiel utilisé (SWm et MEAM-G). Ce comportement n'est pas nouveau dans le silicium ; il a été observé dans des études précédentes [Godo4a] et obtenu avec d'autres potentiels comme le ReaxFF [Sen10]. Ceci laisse penser qu'il existe une réalité physique sous-jacente derrière son apparition, ce qui est en cours d'étude.

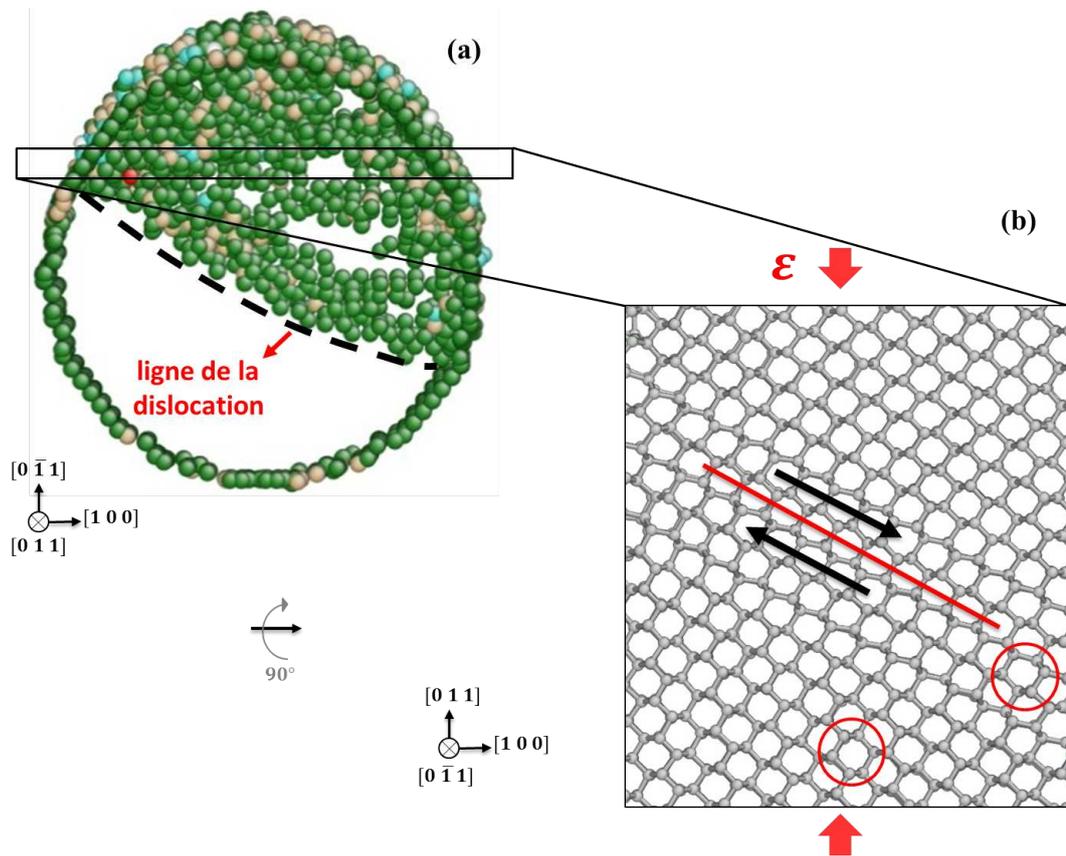


FIGURE A.3 – Glissement dans la direction d’anti-maclage obtenu en simulation, lors d’un test de compression réalisé à 300K et utilisant le potentiel **SWm** sur un NF de diamètre 12.3 nm et avec un état de surface initialement S_1 . (a) Vue de dessus du NF déformé avec le critère de coordinence. Le défaut d’empilement visible résulte du glissement d’une dislocation partielle dans la direction d’anti-maclage. (b) Visualisation dans une tranche longitudinale de l’artefact obtenue en compression. Après passage de la dislocation partielle, on voit l’inversion de l’hexagone visible dans le plan $\{1 1 0\}$.

B

PARAMÈTRES DES POTENTIELS

Potentiel Stillinger-Weber modifié

Les valeurs des paramètres utilisées pour chacune des paramétrisations du potentiel **SW** (tableau B.1) et **MEAM** (tableau B.2).

Le potentiel de Stillinger-Weber [Sti85] que nous avons décrit dans le chapitre 2 (voir 2 page 31), 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 ϵ et σ , respectivement, ont été ajustés pour que la température de solidification du silicium liquide (1410°C) et le paramètre de maille soient bien reproduit [Sti85].

Le tableau B.1 montre la paramétrisation utilisée avec le potentiel **SWm** en comparaison à celle du potentiel original.

Paramètre	Potentiel	
	SW	SWm
ϵ (eV)	2.17	1.04
σ (Å)	2.10	2.13
a	1.80	1.80
λ	21.0	31.0
γ	1.20	1.10
A	7.05	19.00
B	0.60	0.65
p	4.0	3.5
q	0.0	0.5

TABLE B.1 – Valeurs des paramètres utilisés dans la version originale et dans la version modifiée du potentiel **SW**.

Potentiel MEAM

Dans le chapitre 2, nous avons fait une description générale du potentiel **MEAM** tel que défini par Baskes *et al.* [Bas87; Bas89; Bas92], sans préciser les valeurs des paramètres utilisés. Dans le tableau B.2, nous montrons les deux paramétrisations du potentiel **MEAM** utilisées dans cette thèse : **MEAM-K** et **MEAM-G**.

Paramètre	Potentiel	
	MEAM-K	MEAM-G
r_c (Å)	6.0	4.5
E_c (eV)	4.63	4.63
r_e (Å)	2.35	2.34
A	1.0	1.0
β^0	4.40	3.55
β^1	5.50	2.50
β^2	5.50	0.0
β^3	5.50	7.50
t^1	2.05	1.80
t^2	4.47	5.25
t^3	-1.8	-2.61
C_{\min}	2.0	1.0
C_{\max}	2.8	2.8

TABLE B.2 – Valeurs des paramètres utilisées pour les deux paramétrisations du potentiel **MEAM**.

C

TABLEAUX RÉCAPITULATIFS DES SIMULATIONS

Les tableaux ci-dessous correspondent aux tableaux récapitulatifs des simulations réalisées avec les potentiels **MEAM-K** (C.1), **MEAM-G** (C.2) et **SWm** (tableau C.3). Dans ces tableaux, nous indiquons les états de la surface et les températures du test de déformation testés, ainsi que les dimensions des NFs déformés en tension et leur aspect de forme. La dernière colonne du tableau indique le nombre de simulations effectuées. Ce nombre correspond au nombre de fois que nous avons répété la simulation dans les conditions indiquées, afin d'acquérir une statistique minimale sur les comportements mécaniques que nous obtenons.

TABLE C.1 – Tableau récapitulatif des simulations effectuées avec le potentiel **MEAM-K**.

Potentiel	Surface	T (K)	d (nm)	h (nm)	h/d	nb simulations
MEAM-K	S ₁	10	7.7	7.85	1.02	5
				11.78	1.53	5
				21.17	2.75	5
				31.41	4.08	5
	S ₂	10	7.7	7.85	1.02	5
				11.78	1.53	5
				21.17	2.75	5
				31.41	4.08	5
				7.85	1.02	5
				21.17	2.75	5
S ₂	300	7.7	11.78	1.53	5	
			21.17	2.75	5	

Continuation du tableau C.1				
		31.41	4.08	5

TABLE C.2 – Tableau récapitulatif des simulations effectuées avec le potentiel MEAM-G.

Potentiel	Surface	T (K)	d (nm)	h (nm)	h/a	nb simulations
				7.85	1.02	5
				11.78	1.53	5
		10	7.7	21.17	2.75	5
				31.41	4.08	5
	S ₁		44.5	38.27	0.86	2
				7.85	1.02	5
		300	7.7	11.78	1.53	5
				21.17	2.75	5
				31.41	4.08	5
MEAM-G				7.85	1.02	5
				11.78	1.53	5
		10	7.7	21.17	2.75	5
				31.41	4.08	5
			26	53.76	2.06	1
	S ₂		44.5	38.30	0.86	2
				7.85	1.02	5
			7.7			
		300				

Continuation du tableau C.2			
	11.78	1.53	5
	21.17	2.75	5
	31.41	4.08	5
26	53.76	2.06	1
44.5	38.30	0.86	1

TABLE C.3 – Tableau récapitulatif des simulations effectuées avec le potentiel SWm.

Potentiel	Surface	T (K)	d (nm)	h (nm)	h/d	nb simulations					
1	7.7	21.17	2.75	5							
							31.41	4.08	5		
		7.85	1.02	10							
							11.78	1.53	15		
		21.17	2.75	10							
							31.41	4.08	10		
		75.26	10.01	5							
							154.00	20.00	3		
		392.70	51.00	1							
							10	26	15.60	0.60	1
22.90	0.88	1									
					30.70	1.18					

Continuation du tableau C.3

		38.22	1.47	1
		53.56	2.06	1
		74.88	2.88	1
		91.78	3.53	1
		38.27	0.86	3
	44.5	45.84	1.03	1
		75.205	1.69	2
		7.85	1.02	10
		11.78	1.53	15
	7.7	21.17	2.75	10
		31.41	4.08	10
300		75.26	10.01	5
		15.60	0.60	1
	26	26.78	1.03	1
		53.56	2.06	1
	44.50	15.13	0.34	1
		38.27	0.86	1
		7.85	1.02	5
		11.78	1.53	5
900	7.7	21.17	2.75	5
		31.41	4.08	5

Continuation du tableau C.3					
			75.26	10.01	5
			7.85	1.02	5
	1	7.7	11.78	1.53	5
			21.17	2.75	5
			31.41	4.08	5
			7.85	1.02	10
S ₂	10	7.7	11.78	1.53	5
			21.17	2.75	5
			31.41	4.08	5
			26	53.76	2.06
			44.5	45.84	1.03
	300		26	53.76	2.06
			44.5	45.84	1.03
	600	44.5	45.84	1.03	2
			7.85	1.02	5
			11.78	1.53	5
	10	7.7	21.17	2.75	5
			31.41	4.08	5
			75.26	10.01	5
S ₃			7.85	1.02	5
			11.78	1.53	5
	300	7.7			

Continuation du tableau C.3		
21.17	2.75	5
31.41	4.08	5
75.26	10.01	5

BIBLIOGRAPHIE

- [Abe15] Firas ABDELNABI et al. – “Onset of ductility and brittleness in silicon nanowires mediated by dislocation nucleation”. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 23.2, 2015, p. 025010. URL : <http://stacks.iop.org/0965-0393/23/i=2/a=025010> (cf. p. 22)
- [Amo14] J. AMODEO et al. – “Atomistic Simulations of Compression Tests on Ni₃Al Nanocubes”. *Materials Research Letters* 2.3, 2014, p. 140–145. DOI : [10.1080/21663831.2013.878884](https://doi.org/10.1080/21663831.2013.878884). eprint : <http://dx.doi.org/10.1080/21663831.2013.878884>. URL : <http://dx.doi.org/10.1080/21663831.2013.878884> (cf. p. 22)
- [Bas87] M. I. BASKES – “Application of the Embedded-Atom Method to Covalent Materials : A Semiempirical Potential for Silicon”. *Physical Review Letters* 59 23, 1987, p. 2666–2669. DOI : [10.1103/PhysRevLett.59.2666](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.2666). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.59.2666> (cf. p. 38, 158)
- [Bas89] M. I. BASKES et al. – “Semiempirical modified embedded-atom potentials for silicon and germanium”. *Physical Review B* 40.9, 1989, p. 6085–6100. DOI : [10.1103/PhysRevB.40.6085](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.6085) (cf. p. 38, 158)
- [Bas92] M. I. BASKES – “Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities”. *Physical Review B* 46.5, 1992, p. 2727–2742. DOI : [10.1103/PhysRevB.46.2727](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.2727) (cf. p. 38, 158)
- [Bas99] M. I. BASKES – “Atomistic potentials for the molybdenum-silicon system”. *Materials Science and Engineering : A* 261.1-2, 1999, p. 165 –168. DOI : [DOI : 10.1016/S0921-5093\(98\)01062-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)01062-4). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXD-3VW8DHH-R/2/4612ff7ae7998261a3905a0dfeba14cc> (cf. p. 38)
- [Bea11] A.R. BEABER et al. – “Smaller is tougher”. *Philosophical Magazine* 91.7-9, 2011, p. 1179–1189. DOI : [10.1080/14786435.2010.487474](https://doi.org/10.1080/14786435.2010.487474). eprint : <http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2010.487474>. URL : <http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2010.487474> (cf. p. 23)

- [Biso6] MRS PROCEEDINGS, éd. – *Simulation of Realistic Core-shell Silicon Nanowires*. T. 910. 0910-A01-04. 2006. DOI : [10.1557/PROC-0910-A01-04](https://doi.org/10.1557/PROC-0910-A01-04) (cf. p. 56)
- [Bit08] Erik BITZEK et al. – “Atomistic Simulations of Dislocation - Crack Interaction”. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering* 2.10, 2008, p. 1348–1359. DOI : [10.1299/jmmp.2.1348](https://doi.org/10.1299/jmmp.2.1348) (cf. p. 17, 18)
- [Bro00a] S. BROCHARD et al. – “Dislocation nucleation from surface steps : Atomistic simulation in aluminium”. *Philosophical Magazine A : Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties* 80.3, 2000, p. 503–524. DOI : [10.1080/01418610008212065](https://doi.org/10.1080/01418610008212065). URL : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01418610008212065> (cf. p. 13)
- [Bro00b] S. BROCHARD et al. – “Stress concentration near a surface step and shear localization”. *Physical Review B* 61.13, 2000, p. 8707–8713. DOI : [10.1103/PhysRevB.61.8707](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.8707) (cf. p. 13)
- [Bro10] S. BROCHARD et al. – “Elastic limit for surface step dislocation nucleation in face-centered cubic metals : Temperature and step height dependence”. *Acta Materialia* 58.12, 2010, p. 4182–4190. DOI : [10.1016/j.actamat.2010.04.009](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.04.009). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645410002156> (cf. p. 14, 22, 154)
- [Bue05] Markus J. BUEHLER et al. – “The dynamical complexity of work-hardening : a large-scale molecular dynamics simulation”. English. *Acta Mechanica Sinica* 21.2, 2005, p. 103–111. DOI : [10.1007/s10409-005-0019-9](https://doi.org/10.1007/s10409-005-0019-9). URL : <http://dx.doi.org/10.1007/s10409-005-0019-9> (cf. p. 17)
- [Bul06] Vasily BULATOV et al. – *Computer simulations of dislocations*. T. 3. Oxford University Press, 2006 (cf. p. 44)
- [Chao8] Candace K. CHAN et al. – “High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires”. *Nature Nanotechnology* 3.1, 2008, p. 31–35. DOI : [10.1038/nnano.2007.411](https://doi.org/10.1038/nnano.2007.411). URL : <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2007.411> (cf. p. 1, 22)
- [Chu09] Min CHU et al. – “Strain : A Solution for Higher Carrier Mobility in Nanoscale MOSFETs”. *Annual Review of Materials Research* 39.1, 2009, p. 203–229. DOI : [10.1146/annurev-matsci-082908-145312](https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-082908-145312). eprint : <http://www.annualreviews.org/doi/pdf/10.1146/annurev-matsci-082908-145312>. URL : <http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev-matsci-082908-145312> (cf. p. 1, 22)

- [Cui03] Yi CUI et al. – “High Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors”. *Nano Letters* 3.2, 2003, p. 149–152. DOI : [10.1021/nl025875l](https://doi.org/10.1021/nl025875l). eprint : <http://dx.doi.org/10.1021/nl025875l>. URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl025875l>, owner={FirasABEDELNABI}, file={Cui03NL.pdf:/Bibliographie_Julien/NanoWires/applications/Cui03NL.pdf:PDF} (cf. p. 1, 22)
- [Dono8] Yajie DONG et al. – “Si/a-Si Core/Shell Nanowires as Nonvolatile Crossbar Switches”. *Nano Letters* 8.2, 2008, p. 386–391. DOI : [10.1021/nl073224p](https://doi.org/10.1021/nl073224p). URL : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl073224p> (cf. p. 22)
- [DT02] J. DALLA TORRE et al. – “Study of self-limiting oxidation of silicon nanoclusters by atomistic simulations”. *Journal of Applied Physics* 92.2, 2002, p. 1084–1094. DOI : [http://dx.doi.org/10.1063/1.1489094](https://doi.org/10.1063/1.1489094). URL : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/92/2/10.1063/1.1489094> (cf. p. 22)
- [Fre01] Daan FRENKEL et al. – *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*. T. 1. Academic press, 2001 (cf. p. 44)
- [Fre26] J FRENKEL – “The theory of the elastic limit and the solidity of crystal bodies”. *Z Phys* 37, 1926, p. 572–609 (cf. p. 10)
- [Ger03] W.W GERBERICH et al. – “Superhard silicon nanospheres”. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 51.6, 2003, p. 979–992. DOI : [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-5096\(03\)00018-8](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(03)00018-8). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022509603000188> (cf. p. 22)
- [Ger09] W.W. GERBERICH et al. – “Scale effects for strength, ductility, and toughness in “brittle” materials”. *Journal of Materials Research* 24 03, 2009, p. 898–906. DOI : [10.1557/jmr.2009.0143](https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0143). URL : http://journals.cambridge.org/article_S0884291400032386 (cf. p. 17, 22, 23, 72)
- [God02] J. GODET et al. – “Surface step effects on Si (1 0 0) under uniaxial tensile stress, by atomistic calculations”. *Scripta Materialia* 47.7, 2002, p. 481–486. DOI : [DOI:10.1016/S1359-6462\(02\)00183-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00183-5) (cf. p. 13)
- [God03] J GODET et al. – “Comparison between classical potentials and ab initio methods for silicon under large shear”. *Journal of Physics : Condensed Matter* 15.41, 2003, p. 6943. URL : <http://stacks.iop.org/0953-8984/15/i=41/a=004> (cf. p. 22)

- [God04a] J. GODET et al. – “Computer study of microtwins forming from surface steps of silicon”. *Computational Materials Science* 30.1-2, 2004. Selected papers of the Twelfth International Workshop on Computational Materials Science (CMS2002), p. 16 –20. DOI : DOI:10.1016/j.commatsci.2004.01.004. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWM-4BS0K5M-8/2/d43595592d4be506a872cf542ac18885> (cf. p. 155)
- [God04b] J. GODET et al. – “Theoretical study of dislocation nucleation from simple surface defects in semiconductors”. *Physical Review B* 70.5, 2004, p. 054109. DOI : 10.1103/PhysRevB.70.054109 (cf. p. 13, 49, 73, 112, 155)
- [God04c] Julien 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 doct. Université de Poitiers, 2004 (cf. p. 13, 155)
- [God06] J. GODET et al. – “Dislocation formation from a surface step in semiconductors : An ab initio study”. *Physical Review B* 73.9, 2006, p. 092105. DOI : 10.1103/PhysRevB.73.092105 (cf. p. 13, 54, 73, 109)
- [God09a] Julien GODET et al. – “Dislocation nucleation from surface step in silicon : The glide set versus the shuffle set”. *Physica Status Solidi (a) – Applications and Materials Science* 206, 2009, p. 1885 –1891. DOI : 10.1002/pssa.200881460 (cf. p. 13, 73, 155)
- [God09b] Julien GODET et al. – “Evidence of two plastic regimes controlled by dislocation nucleation in silicon nanostructures”. *Journal of Applied Physics* 105.2, 026104, 2009, p. 026104. DOI : 10.1063/1.3072707. URL : <http://link.aip.org/link/?JAP/105/026104/1> (cf. p. 15)
- [God15] Julien GODET et al. – “Surface effects on the mechanical behavior of silicon nanowires : Consequence on the brittle to ductile transition at low scale and low temperature”. *physica status solidi (a)* 212.8, 2015, p. 1643–1648. DOI : 10.1002/pssa.201500001. URL : <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201500001> (cf. p. 110)
- [Gue11a] Julien GUENOLE et al. – “Deformation of silicon nanowires studied by molecular dynamics simulations”. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 19.7, 2011, p. 074003. URL : <http://stacks.iop.org/0965-0393/19/i=7/a=074003> (cf. p. 22, 54, 80)

- [Gue11b] Julien GUENOLE et al. – “Investigation of plasticity in silicon nanowires by molecular dynamics simulations”. *Key Engineering Materials* 465, 2011, p. 89–92 (cf. p. 22)
- [Gue11c] Julien GUENOLE et al. – “Unexpected slip mechanism induced by the reduced dimensions in silicon nanostructures : Atomistic study”. *Acta Materialia* 59.20, 2011, p. 7464–7472. DOI : [10.1016/j.actamat.2011.08.039](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.08.039). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645411006161> (cf. p. 22, 54)
- [Gue12] Julien GUENOLE – “Étude par simulations à l’échelle atomique de la déformation de nanofils de silicium”. Thèse de doct. Université de Poitiers, 2012 (cf. p. 8)
- [Gue13] Julien GUENOLE et al. – “Plasticity in crystalline-amorphous core-shell Si nanowires controlled by native interface defects”. *Phys. Rev. B* 87 4, 2013, p. 045201. DOI : [10.1103/PhysRevB.87.045201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.045201). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.045201> (cf. p. 22, 54, 73, 112)
- [Hano7a] X. D. HAN et al. – “Low-Temperature in Situ Large Strain Plasticity of ceramic SiC Nanowires and its Atomic-Scale Mechanism”. *Nano Letters*, 2007. DOI : <http://dx.doi.org/10.1021/nl0627689> (cf. p. 23)
- [Hano7b] X. D. HAN et al. – “Low-Temperature In Situ Large-Strain Plasticity of Silicon Nanowires”. *Advanced Materials* 19.16, 2007, p. 2112–2118. DOI : [10.1002/adma.200602705](https://doi.org/10.1002/adma.200602705). URL : <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200602705> (cf. p. 23, 25, 27)
- [Hiro7] P. HIREL et al. – “Effects of temperature and surface step on the incipient plasticity in strained aluminium studied by atomistic simulations”. *Scripta Materialia* 57.12, 2007, p. 1141–1144. DOI : [10.1016/j.scriptamat.2007.08.016](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.08.016). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646207005799> (cf. p. 14)
- [Hiro8a] P. HIREL et al. – “Determination of activation parameters for dislocation formation from a surface in fcc metals by atomistic simulations”. *Phys. Rev. B* 78 6, 2008, p. 064109. DOI : [10.1103/PhysRevB.78.064109](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.064109). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.064109> (cf. p. 22)
- [Hiro8b] Pierre HIREL – “Étude par simulations à l’échelle atomique de la formation de boucles de dislocation à partir d’irrégularités de surface d’un métal contraint”. Thèse de doct. Université de Poitiers, 2008 (cf. p. 14)

- [Hir82] J. P. HIRTH et al. – *Theory of dislocations (second edition)*. Krieger Publishing, 1982 (cf. p. 8, 17)
- [Hir91] P. B. HIRSCH et al. – “The brittle-ductile transition in silicon”. *Philosophical Magazine A : Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties* 64.1, 1991, p. 55–80. DOI : [10.1080/01418619108206126](https://doi.org/10.1080/01418619108206126). eprint : <http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/01418619108206126>. URL : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01418619108206126> (cf. p. 17)
- [Hoco8] Allon I HOCHBAUM et al. – “Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires”. *Nature* 451.7175, 2008, p. 163–167 (cf. p. 22)
- [Hof06] Samuel HOFFMANN et al. – “Measurement of the Bending Strength of Vapor-Liquid-Solid Grown Silicon Nanowires”. *Nano Letters* 6.4, 2006. PMID : 16608255, p. 622–625. DOI : [10.1021/nl052223z](https://doi.org/10.1021/nl052223z). eprint : <http://dx.doi.org/10.1021/nl052223z>. URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl052223z> (cf. p. 23, 26)
- [Hoo85] William G. HOOVER – “Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions”. *Physical Review A* 31.3, 1985, p. 1695. DOI : [10.1103/PhysRevA.31.1695](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.31.1695> (cf. p. 45, 48)
- [Hua05] Yu HUANG et al. – “Nanowires for Integrated Multicolor Nanophotonics”. *Small* Volume 1, Issue 1, 2005, 142–147. DOI : [DOI:10.1002/sml.200400030](https://doi.org/10.1002/sml.200400030) (cf. p. 22)
- [Hua09] Shan HUANG et al. – “Mechanics of nanocrack : Fracture, dislocation emission, and amorphization”. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 57.5, 2009, p. 840–850. DOI : [DOI:10.1016/j.jmps.2009.01.006](https://doi.org/10.1016/j.jmps.2009.01.006). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXB-4VGF425-2/2/90b062d16f8ac4cf0f4b7fa8268d75ac> (cf. p. 17, 18)
- [Hulo1] HULL et al. – *Introduction to Dislocations*. Elsevier, 2001 (cf. p. 11, 12)
- [Hul99] Robert HULL – *Properties of Crystalline Silicon*. 20. IET, 1999 (cf. p. 7)
- [Izu08] Satoshi IZUMI et al. – “Dislocation nucleation from a sharp corner in silicon”. *Journal of Applied Physics* 104.3, 033513, 2008, p. 033513. DOI : [10.1063/1.2963487](https://doi.org/10.1063/1.2963487). URL : <http://link.aip.org/link/?JAP/104/033513/1> (cf. p. 112)

- [Jaco6] Rune S. JACOBSEN et al. – “Strained silicon as a new electro-optic material”. *Nature* 441.7090, mai 2006, p. 199–202. URL : <http://dx.doi.org/10.1038/nature04706> (cf. p. 22)
- [Jamo4] Fred JAMES et al. – *MINUIT Tutorial*. CERN. 2004 (cf. p. 42)
- [Jen13] Andrew T. JENNINGS et al. – “Modeling dislocation nucleation strengths in pristine metallic nanowires under experimental conditions”. *Acta Materialia* 61.6, 2013, p. 2244–2259. DOI : <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.12.044>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645413000062> (cf. p. 54)
- [Jon24a] J. E. JONES – “On the Determination of Molecular Fields. I. From the Variation of the Viscosity of a Gas with Temperature”. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 106.738, 1924, p. 441–462. DOI : [10.1098/rspa.1924.0081](https://doi.org/10.1098/rspa.1924.0081) (cf. p. 36)
- [Jon24b] John Edward JONES – “On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas”. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 106.738, 1924, p. 463–477 (cf. p. 36)
- [Kan07] K. KANG et al. – “Brittle and ductile fracture of semiconductor nanowires - molecular dynamics simulations”. *Philosophical Magazine* 87, 2007, p. 2169–2189. DOI : [10.1080/14786430701222739](https://doi.org/10.1080/14786430701222739) (cf. p. 50, 52, 53)
- [Kan10] Keonwook KANG et al. – “Size and temperature effects on the fracture mechanisms of silicon nanowires : Molecular dynamics simulations”. *International Journal of Plasticity* 26.9, 2010. Special Issue In Honor of David L. McDowell, p. 1387–1401. DOI : [DOI : 10.1016/j.ijplas.2010.02.001](https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2010.02.001). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWX-4YF5R53-1/2/54819c8b0f36c26d6dc74b61d0a44dbc> (cf. p. 24, 25, 27, 39, 53, 109, 141)
- [Kan13] Wonmo KANG et al. – “In Situ Study of Size and Temperature Dependent Brittle-to-Ductile Transition in Single Crystal Silicon”. *Advanced Functional Materials* 23, 2013, p. 713–719. DOI : [DOI : 10.1002/adfm.201201992](https://doi.org/10.1002/adfm.201201992). URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201201992/abstract> (cf. p. 26)
- [Kax93] Efthimios KAXIRAS et al. – “Free energies of generalized stacking faults in Si and implications for the brittle-ductile transition”. *Phys. Rev. Lett.* 70.24, 1993, p. 3752–3755. DOI : [10.1103/PhysRevLett.70.3752](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.3752). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.70.3752> (cf. p. 15)

- [Kelo8] Michael D. KELZENBERG et al. – “Photovoltaic Measurements in Single-Nanowire Silicon Solar Cells”. *Nano Letters* 8.2, 2008, p. 710–714. DOI : [10.1021/nl072622p](https://doi.org/10.1021/nl072622p). URL : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl072622p> (cf. p. 22)
- [Kel11] Michael D. KELZENBERG et al. – “High-performance Si microwire photovoltaics”. *Energy Environ. Sci.* 4 3, 2011, p. 866–871. DOI : [10.1039/C0EE00549E](https://doi.org/10.1039/C0EE00549E). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C0EE00549E> (cf. p. 22)
- [Kimo6] Young-Min KIM et al. – “Modified embedded-atom method interatomic potentials for Ti and Zr”. *Phys. Rev. B* 74 1, 2006, p. 014101. DOI : [10.1103/PhysRevB.74.014101](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.014101). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.014101> (cf. p. 38)
- [Kizo5] Tokushi KIZUKA et al. – “Measurements of the atomistic mechanics of single crystalline silicon wires of nanometer width”. *Physical Review B* 72.3, 2005, p. 035333. DOI : [10.1103/PhysRevB.72.035333](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.035333) (cf. p. 1, 23)
- [Kor11] S. KORTE et al. – “Deformation of silicon – Insights from microcompression testing at 25–500 @ o°C”. *International Journal of Plasticity* 27.11, 2011, p. 1853 –1866. DOI : <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijplas.2011.05.009>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0749641911000854> (cf. p. 2, 21–23, 26, 28, 113, 130, 142, 143)
- [Lee01] Byeong-Joo LEE et al. – “Second nearest-neighbor modified embedded atom method potentials for bcc transition metals”. *Phys. Rev. B* 64 18, 2001, p. 184102. DOI : [10.1103/PhysRevB.64.184102](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.184102). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.184102> (cf. p. 38)
- [Lee03] Byeong-Joo LEE et al. – “Semiempirical atomic potentials for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, and Pb based on first and second nearest-neighbor modified embedded atom method”. *Phys. Rev. B* 68 14, 2003, p. 144112. DOI : [10.1103/PhysRevB.68.144112](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.144112). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.144112> (cf. p. 38)
- [Lee05a] Byeong-Joo LEE et al. – “A modified embedded atom method interatomic potential for carbon”. *Calphad* 29.1, 2005, p. 7 –16. DOI : <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2005.02.003>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0364591605000180> (cf. p. 38, 41)

- [Lee05b] Byeong-Joo LEE et al. – “Modified embedded-atom method interatomic potential for the Fe-Cu alloy system and cascade simulations on pure Fe and Fe-Cu alloys”. *Phys. Rev. B* 71 18, 2005, p. 184205. DOI : [10.1103/PhysRevB.71.184205](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.184205). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.184205> (cf. p. 38)
- [Lee06] Byeong-Joo LEE et al. – “A modified embedded-atom method interatomic potential for the Fe–N system : A comparative study with the Fe–C system”. *Acta Materialia* 54.17, 2006, p. 4597–4607. DOI : [http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2006.06.003](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.06.003). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645406004150> (cf. p. 38)
- [Lee07a] Byeong-Joo LEE – “A modified embedded atom method interatomic potential for silicon”. *Calphad* 31.1, 2007, p. 95–104. DOI : [DOI:10.1016/j.calphad.2006.10.002](https://doi.org/10.1016/j.calphad.2006.10.002). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWC-4M942BN-1/2/e55938f902b03522a1bfabb6f4926aec> (cf. p. 39, 41)
- [Lee07b] Byeongchan LEE et al. – “First-principles study of the Young’s modulus of Si [001] nanowires”. *Physical Review B* 75 4, 2007, p. 041305. DOI : [10.1103/PhysRevB.75.041305](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.041305). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.041305> (cf. p. 23, 69)
- [Lee11] Byeongchan LEE et al. – “Size-dependent Si nanowire mechanics are invariant to changes in the surface state”. *Phys. Rev. B* 84 16, 2011, p. 161303. DOI : [10.1103/PhysRevB.84.161303](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.161303). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.161303> (cf. p. 69)
- [Leu08] Paul W. LEU et al. – “Ab initio calculations of the mechanical and electronic properties of strained Si nanowires”. *Physical Review B* 77.23, 235305, 2008, p. 235305. DOI : [10.1103/PhysRevB.77.235305](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.235305). URL : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v77/e235305> (cf. p. 22, 23, 69)
- [Lio3a] Deyu LI et al. – “Thermal conductivity of individual silicon nanowires”. *Applied Physics Letters* 83.14, 2003, p. 2934. URL : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1616981> (cf. p. 22)
- [Lio3b] Ju LI – “AtomEye : an efficient atomistic configuration viewer”. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 11, 2003, p. 173–177. DOI : [10.1088/0965-0393/11/2/305](https://doi.org/10.1088/0965-0393/11/2/305) (cf. p. 61)

- [Li14] Ju LI et al. – “Elastic strain engineering for unprecedented materials properties”. *MRS Bulletin* 39 02, fév. 2014, p. 108–114. DOI : [10.1557/mrs.2014.3](https://doi.org/10.1557/mrs.2014.3). URL : http://journals.cambridge.org/article_S0883769414000037 (cf. p. 22)
- [Lia05] Haiyi LIANG et al. – “Size-dependent elasticity of nanowires : Nonlinear effects”. *Phys. Rev. B* 71 24, 2005, p. 241403. DOI : [10.1103/PhysRevB.71.241403](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.241403). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.241403> (cf. p. 23)
- [Lid95] David R. LIDE – *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Sous la dir. de CRC PRESS. 76e. CRC Press, 1995, p. 2371 (cf. p. 7)
- [Lie07] Charles M. LIEBER et al. – “Functional Nanowires”. *MRS Bulletin* 32 02, fév. 2007, p. 99–108. DOI : [10.1557/mrs2007.41](https://doi.org/10.1557/mrs2007.41). URL : http://journals.cambridge.org/article_S0883769400007053 (cf. p. 22)
- [Lie11] Charles M. LIEBER – “Semiconductor nanowires : A platform for nanoscience and nanotechnology”. *MRS Bulletin* 36.12, 2011, p. 1052–1063. DOI : <http://dx.doi.org/10.1557/mrs.2011.26> (cf. p. 22)
- [Liu12] Qunfeng LIU et al. – “On the large-strain plasticity of silicon nanowires : Effects of axial orientation and surface”. *International Journal of Plasticity* 38.0, 2012, p. 146–158. DOI : <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijplas.2012.05.008>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0749641912000915> (cf. p. 25)
- [Mas13] Alex MASOLIN et al. – “Thermo-mechanical and fracture properties in single-crystal silicon”. English. *Journal of Materials Science* 48.3, 2013, p. 979–988. DOI : [10.1007/s10853-012-6713-7](https://doi.org/10.1007/s10853-012-6713-7). URL : <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-012-6713-7> (cf. p. 70)
- [Meno04] Madhu MENON et al. – “Nanomechanics of silicon nanowires”. *Physical Review B* 70.12, 2004, p. 125313. DOI : [10.1103/PhysRevB.70.125313](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.125313) (cf. p. 1, 23)
- [Mico1] Gerard MICHOT et al. – “Plastic Relaxation at Crack Tip : from Brittle to Ductile Behaviour”. *MATERIALS TRANSACTIONS* 42.1, 2001, p. 14–19. DOI : [10.2320/matertrans.42.14](https://doi.org/10.2320/matertrans.42.14) (cf. p. 17, 18)

- [Mico7] Johann MICHLER et al. – “Plastic deformation of gallium arsenide micro-pillars under uniaxial compression at room temperature”. *Applied Physics Letters* 90.4, 043123, 2007, p. 043123. DOI : [10.1063/1.2432277](https://doi.org/10.1063/1.2432277). URL : <http://link.aip.org/link/?APL/90/043123/1> (cf. p. 21)
- [Mic99] Gérard MICHOT et al. – “A model of dislocation multiplication at a crack tip : influence on the brittle to ductile transition”. *Materials Science and Engineering : A* 272.1, 1999, p. 83 –89. DOI : [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00473-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00473-6). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509399004736> (cf. p. 17, 18)
- [Miloo] Ronald E MILLER et al. – “Size-dependent elastic properties of nanosized structural elements”. *Nanotechnology* 11.3, 2000, p. 139. URL : <http://stacks.iop.org/0957-4484/11/i=3/a=301> (cf. p. 68)
- [Moo07] W. M. MOOK et al. – “Compressive stress effects on nanoparticle modulus and fracture”. *Phys. Rev. B* 75 21, 2007, p. 214112. DOI : [10.1103/PhysRevB.75.214112](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.214112). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.214112> (cf. p. 22)
- [Oga04] Shigenobu OGATA et al. – “Ideal shear strain of metals and ceramics”. *Phys. Rev. B* 70 10, 2004, p. 104104. DOI : [10.1103/PhysRevB.70.104104](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.104104). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.70.104104> (cf. p. 16)
- [Oro34] E OROWAN – “Plasticity of crystals”. *Z. Phys* 89.9-10, 1934, p. 605–659 (cf. p. 10)
- [Pen05] Kuiqing PENG et al. – “Aligned single-crystalline Si nanowire arrays for photovoltaic applications.” *Small* 1.11, 2005, p. 1062–1067. DOI : [10.1002/sml.200500137](https://doi.org/10.1002/sml.200500137). URL : <http://dx.doi.org/10.1002/sml.200500137> (cf. p. 22)
- [Pizo8] L. PIZZAGALLI et al. – “Dislocation motion in silicon : the shuffle-glide controversy revisited”. *Philosophical Magazine Letters* 88.6, 2008, p. 421–427. DOI : [10.1080/09500830802136222](https://doi.org/10.1080/09500830802136222). eprint : <http://dx.doi.org/10.1080/09500830802136222>. URL : <http://dx.doi.org/10.1080/09500830802136222> (cf. p. 15)
- [Pizo9] L. PIZZAGALLI et al. – “Theoretical study of pressure effect on the dislocation core properties in semiconductors”. *Phys. Rev. B* 79 4, 2009, p. 045203. DOI : [10.1103/PhysRevB.79.045203](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.045203). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.045203> (cf. p. 15)

- [Piz10] L PIZZAGALLI et al. – “Onset of Plasticity in Crystalline Nanomaterials”, 2010 (cf. p. 2, 13)
- [Piz13] L PIZZAGALLI et al. – “A new parametrization of the Stillinger-Weber potential for an improved description of defects and plasticity of silicon”. *Journal of Physics : Condensed Matter* 25.5, 2013, p. 055801. URL : <http://stacks.iop.org/0953-8984/25/i=5/a=055801> (cf. p. 38, 54)
- [Plig95] Steve PLIMPTON – “Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics”. *Journal of Computational Physics* 117, 1995, p. 1–19. DOI : [10.1006/jcph.1995.1039](https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039) (cf. p. 43)
- [Pol34] M POLANYI – “Lattice distortion which originates plastic flow”. *Z. Phys* 89.9-10, 1934, p. 660–662 (cf. p. 10)
- [Rab00] J RABIER et al. – “Dislocation microstructures in Si plastically deformed at RT”. *Journal of Physics : Condensed Matter* 12.49, 2000, p. 10059. URL : <http://stacks.iop.org/0953-8984/12/i=49/a=305> (cf. p. 15)
- [Rab01a] J RABIER et al. – “On a change in deformation mechanism in silicon at very high stress : new evidences”. *Scripta Materialia* 45.11, 2001, p. 1259–1265. DOI : [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)01159-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01159-9). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646201011599> (cf. p. 15)
- [Rab01b] J. RABIER et al. – “Plastic deformation of Si at low temperature under high confining pressure”. *Materials Science and Engineering : A* 309 - 310, 2001, p. 74–77. DOI : [0921-5093/01/](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01159-9) (cf. p. 15)
- [Rab07] J. RABIER et al. – “Plastic deformation of silicon between 20 °C and 425 °C”. *physica status solidi (c)* 4.8, 2007, p. 3110–3114. DOI : [10.1002/pssc.200675480](https://doi.org/10.1002/pssc.200675480). URL : <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200675480> (cf. p. 22)
- [Rab10] J. RABIER et al. – “Chapter 93 – Dislocations in Silicon at High Stress”. *Dislocations in Solids* 16, 2010. Sous la dir. de J.P. HIRTH et al., p. 47–108. DOI : [10.1016/S1572-4859\(09\)01602-7](https://doi.org/10.1016/S1572-4859(09)01602-7). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572485909016027> (cf. p. 1, 15)
- [Rab13] J. RABIER et al. – “Silicon micropillars : high stress plasticity”. *physica status solidi (c)* 10.1, 2013, p. 11–15. DOI : [10.1002/pssc.201200546](https://doi.org/10.1002/pssc.201200546). URL : <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.201200546> (cf. p. 2, 17, 19, 20, 22, 23, 26, 28, 142, 143)

- [Rob93] S G ROBERTS et al. – “Dislocations, cracks and brittleness in single crystals”. *Physica Scripta* 1993.T49B, 1993, p. 420. URL : <http://stacks.iop.org/1402-4896/1993/i=T49B/a=006> (cf. p. 1, 17)
- [Rob94] S.G. ROBERTS et al. – “Dislocation activity and brittle-ductile transitions in single crystals”. *Materials Science and Engineering : A* 176.1–2, 1994, p. 91–98. DOI : [10.1016/0921-5093\(94\)90962-8](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90962-8). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921509394909628> (cf. p. 1, 17)
- [Ros84] James H. ROSE et al. – “Universal features of the equation of state of metals”. *Phys. Rev. B* 29 6, 1984, p. 2963–2969. DOI : [10.1103/PhysRevB.29.2963](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.2963). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.29.2963> (cf. p. 41)
- [Rou01] David ROUNDY et al. – “Ideal strength of diamond, Si, and Ge”. *Physical Review B* 64 21, 2001, p. 212103. DOI : [10.1103/PhysRevB.64.212103](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.212103). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.212103> (cf. p. 71)
- [Ryu09] Seunghwa RYU et al. – “Improved modified embedded-atom method potentials for gold and silicon”. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 17.7, 2009, p. 075008. URL : <http://stacks.iop.org/0965-0393/17/i=7/a=075008> (cf. p. 38)
- [San10] Stefan SANDFELD – “The Evolution of Dislocation Density in a Higher-order Continuum Theory of Dislocation Plasticity”. Thèse de doct. University of Edinburgh, 2010 (cf. p. 11)
- [Sca99] C SCANDIAN et al. – “Dislocation nucleation and multiplication at crack tips in silicon”, 1999 (cf. p. 17, 18)
- [Sen10] Dipanjan SEN et al. – “Atomistic Study of Crack-Tip Cleavage to Dislocation Emission Transition in Silicon Single Crystals”. *Phys. Rev. Lett.* 104 23, 2010, p. 235502. DOI : [10.1103/PhysRevLett.104.235502](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.235502). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.235502> (cf. p. 155)
- [Shio3] Jae-Hyeok SHIM et al. – “Modified embedded-atom method calculation for the Ni–W system”. *Journal of Materials Research* 18 08, 2003, p. 1863–1867. DOI : [10.1557/JMR.2003.0260](https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0260). URL : http://journals.cambridge.org/article_S0884291400070679 (cf. p. 38)

- [Sta12] G. STAN et al. – “Ultimate Bending Strength of Si Nanowires”. *Nano Letters* 12.5, 2012, p. 2599–2604. DOI : [10.1021/nl300957a](https://doi.org/10.1021/nl300957a). eprint : <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/nl300957a>. URL : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl300957a> (cf. p. 23, 26)
- [Ste11] M. S. STEIGHNER et al. – “Dependence on diameter and growth direction of apparent strain to failure of Si nanowires”. *Journal of Applied Physics* 109.3, 033503, 2011. DOI : <http://dx.doi.org/10.1063/1.3537658>. URL : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/109/3/10.1063/1.3537658> (cf. p. 23)
- [Sti85] Frank H. STILLINGER et al. – “Computer simulation of local order in condensed phases of silicon”. *Physical Review B* 31.8, 1985, p. 5262–5271. DOI : [10.1103/PhysRevB.31.5262](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.5262) (cf. p. 37, 157)
- [Stu10a] Alexander STUKOWSKI – “Visualisation and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualisation Tool”. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 18, 2010, p. 015012. DOI : [doi:10.1088/0965-0393/18/1/015012](https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012). URL : <http://stacks.iop.org/0965-0393/18/i=1/a=015012> (cf. p. 61)
- [Stu10b] Alexander STUKOWSKI et al. – “Dislocation detection algorithm for atomistic simulations”. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 18.2, 2010, p. 025016. URL : <http://stacks.iop.org/0965-0393/18/i=2/a=025016> (cf. p. 61, 62)
- [Stu10c] Alexander STUKOWSKI et al. – “Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data”. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 18.8, 2010, p. 085001. URL : <http://stacks.iop.org/0965-0393/18/i=8/a=085001> (cf. p. 61)
- [Stu12a] A STUKOWSKI et al. – “On the elastic–plastic decomposition of crystal deformation at the atomic scale”. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 20.3, 2012, p. 035012. URL : <http://stacks.iop.org/0965-0393/20/i=3/a=035012> (cf. p. 61)
- [Stu12b] Alexander STUKOWSKI et al. – “Automated identification and indexing of dislocations in crystal interfaces”. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 20.8, 2012, p. 085007. URL : <http://stacks.iop.org/0965-0393/20/i=8/a=085007> (cf. p. 61)

- [Tao5] Massood TABIB-AZAR et al. – “Mechanical properties of self-welded silicon nanobridges”. *Applied Physics Letters* 87.11, 113102, 2005, p. 113102. DOI : [10.1063/1.2042549](https://doi.org/10.1063/1.2042549). URL : <http://link.aip.org/link/?APL/87/113102/1> (cf. p. 23)
- [Tano8a] Masaki TANAKA et al. – “Crack tip dislocations revealed by electron tomography in silicon single crystal”. *Scripta Materialia* 59.8, 2008, p. 901–904. DOI : <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.06.042>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646208005046> (cf. p. 17)
- [Tano8b] D. TANGUY et al. – “Multiscale simulation of crack tip shielding by a dislocation”. *Acta Materialia* 56.11, 2008, p. 2441–2449. DOI : <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2008.01.031>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645408000700> (cf. p. 18)
- [Tan12] Dai-Ming TANG et al. – “Mechanical Properties of Si Nanowires as Revealed by in Situ Transmission Electron Microscopy and Molecular Dynamics Simulations”. *Nano Letters* 12.4, 2012, p. 1898–1904. DOI : [10.1021/nl204282y](https://doi.org/10.1021/nl204282y) (cf. p. 25, 26)
- [Tay34] G. I. TAYLOR – “The Mechanism of Plastic Deformation of Crystals. Part I. Theoretical”. English. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 145.855, 1934, pp. 362–387. URL : <http://www.jstor.org/stable/2935509> (cf. p. 10)
- [Tha11a] Christian THAULOW et al. – “Atomistic study of the effect of crack tip ledges on the nucleation of dislocations in silicon single crystals at elevated temperature”. *Materials Science and Engineering : A* 528.13–14, 2011, p. 4357–4364. DOI : <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.087>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509311001092> (cf. p. 17)
- [Tha11b] Christian THAULOW et al. – “Crack Tip Opening Displacement in atomistic modeling of fracture of silicon”. *Computational Materials Science* 50.9, 2011, p. 2621–2627. DOI : <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.04.004>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025611002138> (cf. p. 17)

- [Thi12] L. THILLY et al. – “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* 92.25-27, 2012, p. 3315–3325. DOI : [10.1080/14786435.2012.704422](https://doi.org/10.1080/14786435.2012.704422). eprint : <http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/14786435.2012.704422>. URL : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786435.2012.704422> (cf. p. 21)
- [Tim11] Maria TIMONOVA et al. – “Optimizing the MEAM potential for silicon”. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 19.1, 2011, p. 015003. URL : <http://stacks.iop.org/0965-0393/19/i=1/a=015003> (cf. p. 38)
- [Tsao7] L. TSAKALAKOS et al. – “Silicon nanowire solar cells”. *Applied Physics Letters* 91.23, 233117, 2007, p. 233117. DOI : [10.1063/1.2821113](https://doi.org/10.1063/1.2821113). URL : <http://link.aip.org/link/?APL/91/233117/1> (cf. p. 22)
- [Ver67] Loup VERLET – “Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules”. *Physical Review* 159.1, 1967, p. 98. DOI : [10.1103/PhysRev.159.98](https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.98) (cf. p. 43)
- [Vol02] A.A VOLINSKY et al. – “Interfacial toughness measurements for thin films on substrates”. *Acta Materialia* 50.3, 2002, p. 441–466. DOI : [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00354-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00354-8). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645401003548> (cf. p. 22)
- [Wag15] Andrew J. WAGNER et al. – “Mechanisms of plasticity in near-theoretical strength sub-100 nm Si nanocubes”. *Acta Materialia* 100, 2015, p. 256–265. DOI : <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.029>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645415006060> (cf. p. 22)
- [Wano6] Zhong Lin WANG et al. – “Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays”. *Science* 312.5771, 2006, p. 242–246. DOI : [10.1126/science.1124005](https://doi.org/10.1126/science.1124005). URL : <http://www.sciencemag.org/content/312/5771/242.abstract> (cf. p. 23)
- [Wano7] Xudong WANG et al. – “Direct-Current Nanogenerator Driven by Ultrasonic Waves”. *Science* 316.5821, 2007, p. 102–105. DOI : [10.1126/science.1139366](https://doi.org/10.1126/science.1139366). eprint : <http://www.sciencemag.org/content/316/5821/102.full.pdf>. URL : <http://www.sciencemag.org/content/316/5821/102.abstract> (cf. p. 23)

- [Wuo08] Xueyan WU et al. – “Synthesis and Electrical and Mechanical Properties of Silicon and Germanium Nanowires”. *Chemistry of Materials* 20, 2008, p. 5954–5967. DOI : [10.1021/cm801104s](https://doi.org/10.1021/cm801104s) (cf. p. 22, 23)
- [Wu12] Zhaoxuan WU et al. – “Nanowire Failure : Long = Brittle and Short = Ductile”. *Nano Letters*, 2012. DOI : <http://dx.doi.org/10.1021/nl203980u> (cf. p. 23)
- [Yan05] Peidong YANG – “The Chemistry and Physics of Semiconductor Nanowires”. *MRS Bulletin* 30 02, fév. 2005, p. 85–91. DOI : [10.1557/mrs2005.26](https://doi.org/10.1557/mrs2005.26). URL : http://journals.cambridge.org/article_S0883769400012033 (cf. p. 22)
- [Zha11] Ning ZHANG et al. – “Deformation mechanisms in silicon nanoparticles”. *Journal of Applied Physics* 109.6, 063534, 2011, p. –. DOI : <http://dx.doi.org/10.1063/1.3552985>. URL : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/109/6/10.1063/1.3552985> (cf. p. 22, 23)
- [Zhe09] Kun ZHENG et al. – “Atomic Mechanisms Governing the Elastic Limit and the Incipient Plasticity of Bending Si Nanowires”. *Nano Letters* 9.6, 2009, p. 2471–2476. DOI : [10.1021/nl9012425](https://doi.org/10.1021/nl9012425). URL : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl9012425> (cf. p. 26)
- [Zhou04] L. G. ZHOU et al. – “Are surfaces elastically softer or stiffer?” *Applied Physics Letters* 84.11, 2004, p. 1940–1942. DOI : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1682698>. URL : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/84/11/10.1063/1.1682698> (cf. p. 69)
- [Zhuo4] Ting ZHU et al. – “Atomistic Study of Dislocation Loop Emission from a Crack Tip”. *Phys. Rev. Lett.* 93 2, 2004, p. 025503. DOI : [10.1103/PhysRevLett.93.025503](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.025503). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.025503> (cf. p. 17, 18)
- [Zhuo8] Ting ZHU et al. – “Temperature and Strain-Rate Dependence of Surface Dislocation Nucleation”. *Physical Review Letters* 100.2, 025502, 2008, p. 025502. DOI : [10.1103/PhysRevLett.100.025502](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.025502) (cf. p. 75, 80, 154)
- [Zhuo9a] Ting ZHU et al. – “Mechanics of Ultra-Strength Materials”. *MRS Bulletin* 34.03, 2009, p. 167–172. DOI : [10.1557/mrs2009.47](https://doi.org/10.1557/mrs2009.47). URL : <http://dx.doi.org/10.1557/mrs2009.47> (cf. p. 22, 71)

- [Zhu09b] Yong ZHU et al. – “Mechanical Properties of Vapor-Liquid-Solid Synthesized Silicon Nanowires”. *Nano Letters* 9.11, 2009. PMID : 19691288, p. 3934–3939. DOI : [10.1021/nl902132w](https://doi.org/10.1021/nl902132w). URL : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl902132w> (cf. p. 23–25, 27, 68, 69)
- [Zhu10] Ting ZHU et al. – “Ultra-strength materials”. *Progress in Materials Science* 55.7, 2010, p. 710–757. DOI : [DOI : 10.1016/j.pmatsci.2010.04.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.04.001). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TX1-4YXK089-1/2/83b97bebd691f08d52d15e4a1304eab0> (cf. p. 22)
- [Zim01] J. A. ZIMMERMAN et al. – “Surface Step Effects on Nanoindentation”. *Phys. Rev. Lett.* 87 16, 2001, p. 165507. DOI : [10.1103/PhysRevLett.87.165507](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.165507). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.165507> (cf. p. 61)
- [Ös09] Fredrik ÖSTLUND et al. – “Brittle-to-Ductile Transition in Uniaxial Compression of Silicon Pillars at Room Temperature”. *Advanced Functional Materials* 19, 2009, p. 2439–2444. DOI : [10.1002/adfm.200900418](https://doi.org/10.1002/adfm.200900418) (cf. p. 2, 17, 20, 22–24, 28, 55, 113, 130, 142, 143)
- [Ös11] Fredrik ÖSTLUND et al. – “Ductile–brittle transition in micropillar compression of GaAs at room temperature”. *Philosophical Magazine* 91.7–9, 2011, p. 1190–1199. DOI : [10.1080/14786435.2010.509286](https://doi.org/10.1080/14786435.2010.509286). eprint : <http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/14786435.2010.509286>. URL : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786435.2010.509286> (cf. p. 21–23, 28, 55, 113)

Résumé

Pour des intérêts technologiques, la compréhension des mécanismes de déformation des nano-structures est essentielle afin d'éviter que la relaxation des contraintes ne génère des défauts aux conséquences parfois catastrophiques. De plus, dans les nano-objets semi-conducteurs, les expériences montrent une transition fragile-ductile qui dépend de la taille des systèmes : ils sont ductiles pour des dimensions inférieures à quelques centaines de nanomètres, fragiles au-delà. Nous avons abordé ce problème via des calculs de dynamique moléculaire pour simuler des tests de déformation de nano-fils, et nous avons choisi le silicium comme prototype de matériau semi-conducteur. Nous avons dans un premier temps analysé des grandeurs mesurables comme les coefficients d'élasticité et la limite d'élasticité en fonction de différents paramètres, et montré notamment que la limite d'élasticité diminue quand la hauteur du nano-fil augmente. L'analyse à l'échelle atomique des systèmes déformés nous a permis de décomposer le comportement global des nano-fils en mécanismes élémentaires ; nous avons ainsi montré que la nucléation d'une première dislocation est à l'origine de l'ensemble des comportements, ductiles et fragiles. Après cette nucléation initiale, le comportement global du nano-fil est déterminé par la compétition entre la nucléation d'autres dislocations et l'ouverture de cavités. Finalement, nous avons essayé d'estimer quantitativement les degrés de ductilité et de fragilité des nano-fils en analysant l'énergie relaxée pendant le régime plastique par ces deux mécanismes élémentaires, et de rationaliser ainsi le rôle de la taille du système sur la transition fragile-ductile.

Mots-clés : transition fragile-ductile, dislocation, silicium, semi-conducteur, nano-fil, simulation, dynamique moléculaire

Abstract

For technological interest, the understanding of the deformation mechanisms at the nano-scale is essential in order to prevent stress relaxation mechanisms that could lead to defects formation and/or to catastrophic failure. Furthermore, recent experimental findings showed in semiconductor nano-objects, a size dependent brittle to ductile transition : they are ductile below a few hundreds of nanometers, brittle above that scale. To investigate this behavior, we have used molecular dynamics as a tool to simulate deformation tests of nanowires and we have used silicon as a prototypical semiconductor material. First we analyzed a number of measurable quantities such as the elasticity coefficients and the elasticity limit with respect to various parameters and we found that the elasticity limit decreases when the length of the nanowire increases. An analysis of the atomic structure of the deformed systems allowed us to decompose the overall mechanical behavior of the nanowires into elementary mechanisms ; we thus showed that the nucleation of a first dislocation was systematically at the origin of ductility and brittleness. After the initial dislocation nucleation, the competition between further dislocation nucleation events and cavities opening, determine the overall mechanical behavior of the nanowire. Finally, we tried to estimate quantitatively the degree of ductility and brittleness of the nanowires by analyzing the amount of energy released by those two elementary mechanisms during the plastic regime and we rationalized the role of the size of the deformed systems on the brittle to ductile transition.

Keywords : brittle to ductile transition, dislocation, silicon, semiconductor, nanowire, simulation, molecular dynamics