

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES Exactes

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE
DES SCIENCE DES MATERIAUX

OPTION
SEMI-CONDUCTEURS

THEME

**Simulation par dynamique moléculaire des propriétés structurales,
dynamiques et électroniques des matériaux covalent : Cas du Si,
avec des interactions classiques et quantiques**

PAR

DERGHAM DRISS

Date de soutenance le : 01 / 07 / 2007

Devant le Jury

Président	M. S. AIDA	Prof.	Univ. Mentouri	Constantine
Rapporteur	BENZAGOUTA	M.C	Univ. Mentouri	Constantine
Examineurs	L.HADJIRIS	M.C	C.Univ	Oum .El .Baouaghi
	N.ATTAF	M.C	Univ. Mentouri	Constantine

ysique à La soutenance aura lieu la salle de documentation de ph

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

Le travail que nous allons exposer dans ce mémoire, entre dans le cadre d'une continuité d'un nouveau thème de recherche au niveau de notre laboratoire, commencé il y a quelques années seulement et concerne la simulation et la caractérisation de structures amorphes de silicium par les méthodes de la dynamique moléculaire, en changeant chaque fois le type d'interaction à l'intérieur du matériau.

Nous avons essayé dans ce cas, d'améliorer la qualité de la structure générée par la simulation, ainsi que ses propriétés structurales, électroniques et dynamiques, en jouant sur les conditions de cette simulation et les durées pendant lesquelles, nous avons exécuté les phases de chauffage et de relaxation.

Pour ces différentes simulations, nous avons utilisé *trois programmes* de calcul, écrits en langage **FORTRAN-90**, le premier utilise des interactions de types semi-quantiques, en appliquant l'approximation des liaisons fortes (Tight-binding), et permet de calculer la structure de bande électronique du silicium amorphe généré. Ce qui rend possible l'étude du phénomène d'apparition des états localisés dans le pseudo gap, et par là même chercher les causes qui en sont responsables; En particulier les liaisons pendantes et les sites interstitiels.

Ce modèle nécessite des calculs de diagonalisation de la matrice Hamiltonien, ce qui provoque des lenteurs exagérées dans l'exécution du programme.

Pour remédier à cette complication, tout en conservant un minimum d'information sur la structure ; dans les deux autres ; nous avons utilisé des interactions, mais cette fois de types classiques, connues sous les noms de : potentiels à *trois corps* de Tersoff et de Stillinger-Weber, adaptés à la structure des matériaux covalents comme le silicium et le carbone, et qui peuvent simuler le désordre dû à la distorsion angulaire des liaisons.

Dans ce dernier type d'interaction, nous ne pouvons calculer les propriétés électroniques car elles ne sont pas prises en compte.

Le mémoire est structuré en trois chapitres, plus une introduction et une conclusion :

-Le chapitre (**I**) est consacré à l'étude du modèle Tight-binding, où l'on utilise un programme appelé **TBMD.F**, la génération de la structure amorphe est obtenue par la technique de refroidissement rapide de l'état liquide, suivi d'une longue relaxation pour mieux stabiliser le système.

Une fois l'état amorphe est obtenu, une caractérisation générale a été effectuée, suivie d'une étude des différentes propriétés en fonction de la température.

- Le chapitre (**II**) est consacré au potentiel de Tersoff à trois corps connu sous le nom de T_3 , le programme utilisé dans ce cas s'appelle *Tersoff.F*, les mêmes étapes précédentes ont été exécutées, et une étude de caractérisation de l'état amorphe a été effectuée suivie de la même manière, d'une étude en fonction de la température.

- Quant au chapitre (**III**), il a été consacré à l'étude du potentiel de Stillinger-Weber, connu pour son aptitude à simuler les transitions de phases du silicium, où l'on a utilisé un troisième programme appelé *Dinmol.F*, les mêmes études ont été effectuées.

- A la fin de ce chapitre, une étude comparative des trois modèles a été faite, ce qui va nous permettre de mieux cerner le problème de la simulation de la structure amorphe par cette technique.

CHAPITRE I

MODELE TIGHT-BINDING

I-1-Bref rappel sur les propriétés physiques du silicium amorphe:

I-1-1-Propriétés du Silicium :

-Historique sur le Silicium Amorphe :

Avant les années soixante et pendant des dizaines d'années les recherches ont été mené sur le silicium amorphe non Hydrogéné, préparé soit par pulvérisation cathodique ou par évaporation thermique, ce matériau se caractérise par une densité de défaut très élevée qui limite son dopage, la dégradation de la photoconductivité des couches minces suite à une exposition assez longue aux rayons solaire ou(effet Staebler et Wronski) , et autres caractéristiques souhaitables pour que le semi-conducteur soit pratiquement utilisable .[1]

ces dernières années le silicium amorphe a suscité un grand intérêt qui provient essentiellement du fait que sa production revient moins chère que celle d'un semi-conducteur cristallin, susceptible des mêmes applications dans la microélectronique (Diodes, transistors), la visualisation (écran plats), et la conversion d'énergie solaire (Cellules solaires et détecteurs). [2]

-La Structure :

Le désordre de la structure atomique est la caractéristique principale qui fait distinguer un matériau amorphe d'un matériau cristallin, il est d'une signification particulière dans les semi conducteur. Car la périodicité de la structure atomique est la base de la théorie des semi-conducteurs cristallins.

La théorie de Bloch est une conséquence directe de la périodicité, et décrit les électrons et les trous par les fonctions d'ondes étendus dans l'espace avec des états énergétiques quantifiés, définies par le vecteur d'onde K . l'absence d'une structure atomique ordonnée dans les semi conducteurs amorphes nécessite une approche théorique différente ,la description de tels matériaux est développée au niveau des liaisons chimiques entre les atomes en se concentrant sur les interactions à courte portées plutôt que celles a longues portées[2], La Fig (I-1) montre par une illustration bidimensionnelle, la différence structurale entre le silicium cristallin(c-Si) et le silicium amorphe (a-Si). La structure du (c-Si) montre un réseau tétraédrique régulier, avec les mêmes angles et les mêmes longueurs des liaisons entre les atomes Si. Dans la structure du a-Si le réseau tétraédrique est vérifié localement autour de chaque atome Si. Les liaisons covalentes entre les atomes du silicium sont similaires à ceux de l'état cristallin, seulement, il y a la

distorsion au niveau des angles et des longueurs des liaisons. Cette dernière fait que les atomes se disposent d'une manière ou certaines liaisons chimiques ne peuvent plus être satisfaites. Il y aura donc des liaisons brisées ou des liaisons pendantes dans la structure. Ces liaisons présentent la source majoritaire des défauts profonds dans le a-Si La prédiction des états localisés a été établie par un nombre de mesures montrant comment ces états influent sur le transport électrique, le dopage et la recombinaison des porteurs de charge libres.

1-1-2 Définitions :

1-2-1 Les matériaux cristallins :

Les cristaux cristallins sont constitués d'une répétition périodique d'un atome ou un ensemble d'atomes tel que le réseau soit obéit a une symétrie de translation par rayon R qui lie les noeuds, les électrons dans un cristal sont soumis au potentiel du cristallin périodique [3]. En cristallographie, la structure d'un cristal est complètement définie par les paramètres du réseau d'une seule maille élémentaire, son groupe d'espace et la position des atomes, qui lorsque toutes les opérations de symétrie du groupe d'espace seront appliquées, généreront tout le contenu de la maille. La structure d'un cristal est un concept fondamental pour de nombreux domaines de la science et de la technologie [4]

Les états électroniques sont les fonctions propres de l'équation de Schrödinger indépendante du temps de ce potentiel qui peut être écrite sous la forme des ondes de Bloch a travers le réseau Comme le réseau réciproque est construit à partir des vecteurs d'ondes, qui sont fonction de la symétrie du réseau; les niveaux énergétiques des électrons sont alors de la forme $E_n(\mathbf{K})$ qui donne des bandes permises ordonnées sous la forme de bandes dans l'espace des \mathbf{K} [3].

1-2-2 Les matériaux amorphes :

Les matériaux amorphes, à la différence des cristaux, ne présentent pas d'organisation atomique régulière, mais le désordre n'est pas total ; il dépend en particulier de la façon par laquelle ils ont été obtenus. Un solide amorphe est en effet un solide qui n'a pas de périodicité dans l'espace mais qui a, aussi des liaisons chimiques entre les atomes, qui sont formées à partir de l'hybridation des orbitales. Cette liaison est une propriété de l'ordre à courte portée, alors que la périodicité relève de l'ordre à longue portée [5]

1-2-3 Le Silicium :

Le Silicium a **14 électrons** repartis de la façon suivante : $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^2$. L'atome du Silicium possède $4e^-$ externe. La sous couche $3P$ étant incomplète. Il se produit une hybridation des états électroniques conduisant à la formation de deux bandes d'énergie séparées, la bande $3S-3P$ et la bande $3P$, chacune d'elles contient **4 états électroniques** par atome. La bande $3S-3P$ étant la plus basse est complètement remplie par les électrons, alors que la bande $3P$ contenant **4 états électroniques** est vide, et la conduction électrique ne peut plus avoir lieu, le silicium est alors isolant [6]

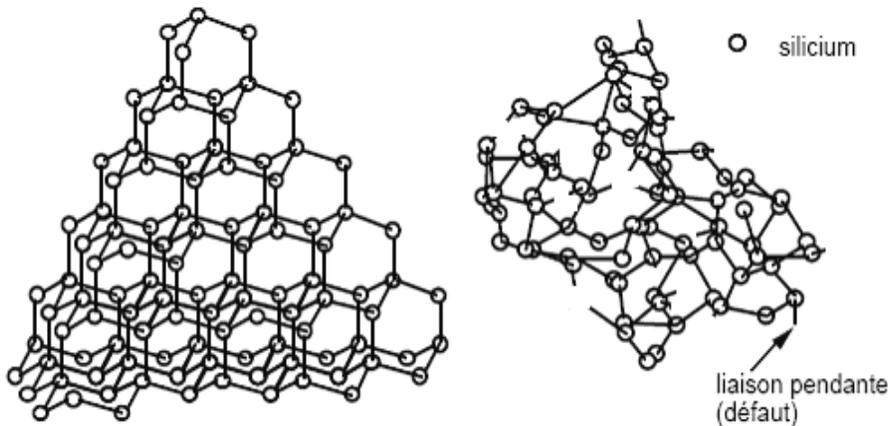


Figure I-1 : Illustration schématique des structures cristalline et amorphe pour le Silicium.

1-2-4-Le Silicium Cristallin :

Le silicium cristallin se cristallise dans une structure de type diamant. Chaque atome du réseau est entouré par quatre proches voisins équidistants, formant un tétraèdre, avec lesquels il échange ses quatre électrons de valence.

Dans ce réseau, les atomes occupent des positions bien définies et périodiques avec une distance inter-atomique de l'ordre de 2.37\AA

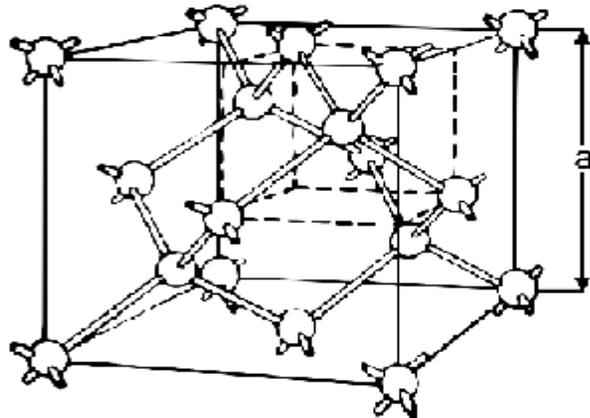
La liaison entre les plus proches voisins est de type SP^3 (angle de liaison $109^{\circ},28'$), ce qui donne des états électroniques conduisant à des bandes d'énergies permises et interdites.

La largeur de la bande interdite (*gap*) à 0°K est de l'ordre de $E_g = 1.12\text{eV}$

La largeur du *gap* E_g détermine l'importance des propriétés électroniques du semi-conducteur [7]

-Les propriétés du silicium cristallin :**a-Propriétés structurelles :****-Structure cristalline :**

Le silicium comme le germanium et le carbone se cristallise dans une structure de type diamant comme le montre la figure suivante Figure (I-2) :



Diamant
(C, Ge, Si, etc.)

Figure I-2 : Schéma représentant la structure diamant du Silicium.

Cette figure consiste en deux réseaux cubiques à faces centrées qui s'interpénètrent. Les propriétés structurelles du silicium ne sont pas limitées aux solides cristallins puisqu'il existe aussi des structures amorphes de silicium amorphe [8].

-Les liaisons inter-atomiques :

Les types de liaison dépendent de la manière dont les électrons de valence s'agencent lorsque le solide est formé. Le critère principal, est que l'énergie totale du système dans le nouvel état lié doit être inférieure à celle d'avant. Il y a cinq types de liaisons :

les liaisons métalliques, ioniques covalentes, de vander-Waals, et celles d'hydrogène.

En général, les liaisons d'atomes dans un solide ne sont jamais exclusivement d'un seul type.

Pour le cas du silicium les liaisons sont considérées covalentes à cause de la prédominance de cette liaison, mais en réalité ils sont partiellement métallique [9].

-La liaison covalente :

Dans la liaison covalente, les électrons de valence de chaque atome se couplent avec ceux des proches voisins.

Les deux électrons que partagent deux atomes ont des spins antiparallèles et occupent la région entre les deux atomes liés

Du point de vue mécanique, les matériaux covalents sont durs et cassants ; le Silicium se clive difficilement. De même du fait que la liaison est directionnelle, elle accepte difficilement les distorsions. D'un point de vue optique, cette liaison rend le silicium transparent à l'infrarouge [9]

Il faut donc une énergie relativement élevée pour libérer un électron de valence, puisque pour ce faire il est nécessaire de briser une liaison. Un champ électrique modéré ne peut fournir cette énergie et de ce fait, les électrons ne répondent pas à ses sollicitations ; nous sommes en présence d'isolants électroniques. Par contre, et dans l'autre cas, si les liaisons ne sont pas trop fortes, une proportion minime d'électrons peut être excitée thermiquement à haute température et donner lieu à une faible conductivité électrique, c'est bien le cas des semi-conducteurs(Si, Ge) [9]

b-Propriétés électroniques:**-Structure de bandes d'énergies :**

Les propriétés électroniques fondamentales des semi-conducteurs tel que le Si, et le Ge sont décrites à partir de leurs structures de bandes représentées dans le réseau réciproque. La zone de Brillouin peut être utilisée pour illustrer les structures de bandes de ces matériaux.

-Conductivité électrique :

Un semi-conducteur possède à 0°K des bandes partiellement remplies. Un isolant, par contre, a une bande permise complètement pleine et une autre bande complètement vide. Un semi-conducteur n'est autre qu'un isolant ayant une bande interdite relativement étroite. La situation est donc la même pour le semi-conducteur et l'isolant à la limite du zéro absolu. Mais lorsque la température augmente, une conductivité électrique peut être observée dans le semi-conducteur [9]

Donc l'expression semi-conducteur suggère qu'il s'agit d'un cristal qui conduit l'électricité mieux qu'un isolant et moins qu'un métal. La conductivité électrique S ou son inverse, la

résistivité électrique $r = \frac{1}{S}$, sont des paramètres physiques qui pour les corps solides présentent

un vastes domaines de variation. De quelques 10^{-16} sm^{-1} pour le quartz pur ou certains milieux organiques, la conductivité peut atteindre 10^9 sm^{-1} dans les métaux nobles purs.

Les semi-conducteurs ont des conductivités comprises entre 10^{-6} et 10^5 sm^{-1} . on trouve, par exemple pour le silicium des valeurs comprises entre 10^{-2} et 10^6 sm^{-1} .

Dans un semi-conducteur, la conductivité électrique est donnée par l'équation générale :

$$S = ne m_n + pe m_p \dots\dots\dots .(I - 1)$$

Avec, m_n et, m_p sont respectivement la mobilité électrique des électrons et celle des trous.

La conductivité électrique dépend de la température, de la radiation électromagnétique et de toute forme d'irradiation et de défauts. Ce sont ces variations de la conductivité électrique qui font du silicium un matériau important pour l'électronique, la photovoltaïque etc. [10]...

1-2-5-Le Silicium amorphe :

Dans le Silicium amorphe, les liaisons chimiques entre un atome de silicium et les premiers voisins satisfont la plupart du temps la configuration tétraédrique, mais cette organisation n'est pas respectée partout, ce qui ne permet pas d'obtenir l'ordre cristallin. Les liaisons covalentes entre les atomes du Silicium amorphe sont similaire à celles du silicium cristallin, seulement, il y aura distorsion au niveau des longueurs et des angles de liaisons à partir des seconds et troisièmes voisins. Les angles sont alors différents de ceux d'un tétraèdre régulier (tétraèdre distordu) .On aboutira à une disposition des atomes ou certaines liaisons chimiques ne peuvent être satisfaites pour des raisons géométriques, d où l'existence de nombreuses liaisons brises. On dit qu il y a des liaisons pendantes « dangling bonds » dans la structure. Ces liaisons présentent la source majoritaire des défauts profonds dans le silicium amorphe. Les niveaux d'énergie correspondant aux liaisons non satisfaites sont situés dans la région de la bande interdite. Autrement dit, le désordre qui caractérise le silicium amorphe entraîne l'apparition des états énergétiques localisés et il y aura de très nombreux états électroniques dans la bande interdite.

Dans le cas du cristal, la densité d'états se caractérise par l'existence d'une bande de Valence entièrement occupée et d'une bande de conduction vide, séparées par un gap qui contient le niveau de Fermi.

A cause de l'inexistence de l'ordre à grande distance, le modèle qui décrit les propriétés optiques des semi-conducteurs amorphes préconise l'existence d'une densité d'états non nulle au centre du

gap, composée d'une bande de donneurs et d'une bande d'accepteurs, entre lesquelles se situe le niveau de Fermi. Les états électroniques présents dans la bande interdite du Silicium amorphe se répartissent en deux catégories :

-Les propriétés du silicium amorphe:

a-Propriétés structurelles :

L'observation de la fonction de distribution radiale mesurée à partir de la diffraction neutronique montre la présence du premier pic à $r = 2.35 \text{ \AA}$ comme dans le cas du cristal et que son aire est identique à celle du cristal, cela implique que le nombre de coordination atomique est **4**. Le second pic est situé au même emplacement que celui du cristal, ce qui suggère que le nombre de second voisin est **12** comme pour la structure cristalline, par contre le pic des troisième voisins est presque inexistant, et les pics d'ordre supérieur n'apparaissent pas, cela nous conduit à conclure que l'ordre à courte distance est conservé, mais à moyenne et grande distance, il disparaît complètement, de là, une description de la structure amorphe peut être résumé en :

- La liaison tétraédrique est globalement sauvegardée
- La largeur du second pic laisse penser que les liaisons sont distordues, et qu'un déplacement moyen de 0.03 \AA est remarqué dû en principe à une distorsion équivalente dans les angles de liaisons de l'ordre de $25-30^\circ$.

Ces distorsions ont pour effet de faire bouger la structure résultante en des élongations exagérées des liaisons atomiques, produisant directement leur coupure et la formation de liaisons non saturées ou liaisons pendantes. Cette dernière caractéristique indique que la structure amorphe contient beaucoup de défauts de structure qui vont se manifester dans les propriétés électriques et optiques du matériau. Un état amorphe idéal ne doit pas avoir ce genre de défaut.

b-Propriétés électroniques du Silicium amorphe :

-Structure de bande :

Les propriétés électroniques fondamentales des semi-conducteurs sont décrites à partir de leur structure de bandes représentée dans le réseau réciproque. Pour le silicium cristallin, la largeur de bande interdite à température ambiante vaut $E_g = 1.1 \text{ eV}$ et augmente faiblement quand la température diminue.

-Structure de Bande du Silicium Amorphe :

Les défauts engendrés par la distribution de la structure amorphe du silicium vont avoir une influence importante sur la structure de bande électronique de ce matériau, notamment les défauts dans la bande interdite, à l'opposé du silicium cristallin, le silicium amorphe contient des états localisés jouant le rôle de pièges pour les porteurs de charges.

Le diagramme de bande du silicium amorphe montre des différences principales par rapport au silicium cristallin qui sont l'asymétrie des bandes de valence et de conduction, et les états dans la bande interdite, ces états proviennent, soit du désordre dans la structure soit des défauts non saturés (liaisons pendantes). En général le pseudo gap est beaucoup plus large dans le silicium amorphe (entre 1.7 et 2 eV), on peut le diviser en deux parties selon la cause responsable de leurs apparition.

-Densité des états :

Le désordre qui caractérise le a-Si entraîne l'apparition des états énergétiques localisés avec une distribution continue le long du *gap*. Au niveau des liaisons, représenté par des déviations dans les longueurs et les angles, le désordre localise les électrons et les trous et cause une forte dispersion de ces derniers. Ceci élargit la distribution électronique des états par la création d'états dans le *gap* sous forme de queues de bandes. De même, les défauts de la structure tels que les liaisons pendantes font apparaître des états énergétiques correspondants dans le *gap* du a-Si.

Les propriétés électriques et optiques d'un semi-conducteur amorphe sont déterminées essentiellement par les états énergétiques dans le *gap*. Ces états agissent comme des pièges et centres de recombinaison pour l'excès des porteurs. Leur densité d'états, $N(E)$, qui est le nombre d'états par unité d'énergie et de volume, est donc un paramètre très important. Par rapport aux semi-conducteurs cristallins, la densité d'états des matériaux amorphes (tels que le a-Si) introduit des processus électroniques encore plus compliqués. La notion de bandes reste valable dans les semi-conducteurs amorphes car elles sont influencées, essentiellement, par l'ordre à courte portée qui est le même pour les deux types de matériaux (cristallin et amorphe). Cependant, on ne parle plus de bande interdite mais, plutôt, d'un *gap* de mobilité là où s'étend les queues de bandes de valence et de conduction depuis les bords de mobilité, E_v et E_c , respectivement. La figure (1,6) illustre, par un schéma la distribution énergétique de la densité d'états d'un semi-conducteur cristallin (a) et amorphe (b). la densité de ce dernier comprend les bandes, les queues de bandes et

les états des liaisons pendantes. E_v , et E_c définissent le **gap** de mobilité, elles séparent les états énergétiques localisés dans le **gap** de ceux qui sont étendus à l'extérieur.

-Les états de Queues de Bandes :

Les queues de bandes résultent de la variation au niveau des angles et longueurs des Liaisons. Leurs densités d'états sont souvent décrites par une loi exponentielle décroissante depuis les bords de mobilité, et Possèdent une distribution de la forme :

$$g_i(E) = N(E_i) \cdot \exp\left(-\frac{E - E_i}{kT_i}\right) \dots\dots\dots (1,2)$$

L'indice i se réfère à la bande de valence ou de conduction

Par rapport à la queue de bande de conduction (QBC), la queue de bande de valence (QBV) est plus influencée par les variations aux niveaux des liaisons. De ce fait, elle est plus large que la (QBC) et s'étend plus profondément dans le **gap** [11]. Le gradient de la (QBV) est déterminé expérimentalement à partir de la dépendance en énergie de l'absorption optique [12], il est à peu près égal à **45-55 meV**. Cependant, la (QBC) est plus escarpée avec un gradient de **20-30meV**. Les densités des états des queues de bandes de valence et de conduction ont été mesurées en utilisant la spectroscopie de photo-émission à rayon X [13].

-Les états des liaisons pendantes :

Autour du milieu du **gap**, il y a une densité significative d'états énergétiques liés aux défauts qui existent, et qui dépendent des conditions sous lesquelles le matériau a été fabriqué [14],[15].

Ce sont les liaisons pendantes qui sont à l'origine de ces défauts, ils sont situés autour du niveau de fermi, et peuvent jouer le rôle de centre de pièges en réduisant considérablement la mobilité des porteurs de charges.

Les liaisons pendantes peuvent apparaître sous forme de trois états de charges :

- **Neutre** lorsqu'ils sont occupés par un seul électron en donnant l'état D^0
- **Positifs** lorsqu'ils perdent cet électron en donnant l'état D^+
- **Négatifs** lorsqu'ils sont occupés par deux électrons en donnant l'état D^-

Dans le cas où ces états ne sont pas neutres, ils influenceront directement la répartition du champ électrique interne conformément à la loi de Poisson. La fraction de chaque état de charge dépend de la position du niveau de fermi. On définit deux paramètres importants pour les états des liaisons pendantes : la distribution énergétique des états D^0 , et l'énergie de corrélation U qui est

la différence en énergie entre les états D^- et les états D^+ . En se basant sur des mesures expérimentales, Lecomber et Spear [16] ont trouvé que la position énergétique des états D^0 peut varier entre 0.9 à $1.3eV$ au dessous de E_c . Pour l'énergie de corrélation U , des mesures expérimentales [17] donne des valeurs entre 0.2 et $0.3eV$

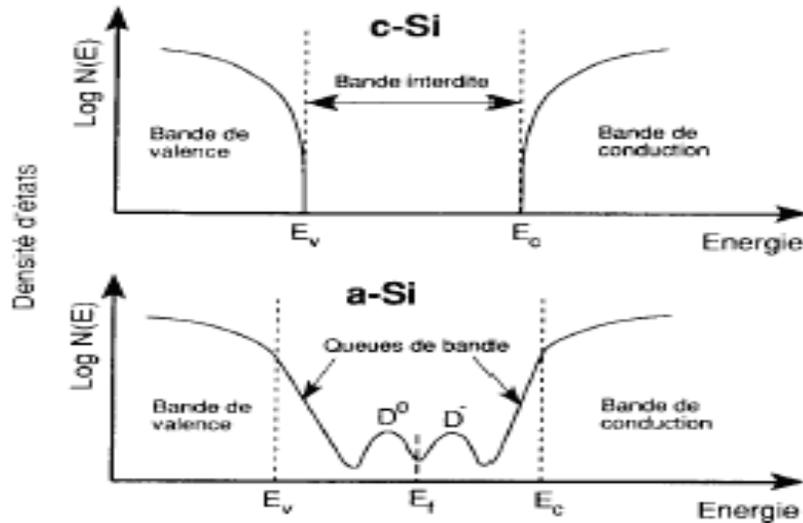


Figure I-3 : Schéma illustrant la structure de bande pour le silicium cristallin et amorphe.

-La conduction électrique dans le Silicium Amorphe :

Selon le modèle proposé par Mott et al [18][19], la conductivité électrique dans le Silicium Amorphe obéit à trois mécanismes, directement liés à la nature des bandes d'énergie et à la température du matériau.

La conductivité dans les états des bandes de valence et de conduction, est activée thermiquement et se fait par les électrons dans la bande de conduction et par les trous dans la bande de valence, c'est le mécanisme dominant à haute température (Supérieur à $250^{\circ}K$) selon le modèle de Street, la conductivité obéit à l'expression suivante

$$S = q m_n N_c \exp \left(-\frac{E_c - E_f}{KT} \right) \dots \dots \dots (I-3)$$

$$S = S_0 \exp \left(-\frac{E_c - E_f}{KT} \right) \dots \dots \dots (I.4)$$

N_c est la densité d'état au seuil de la bande de conduction et m_n est la mobilité des porteurs de charges (Les électrons) dans cette bande. Dans le cas d'une représentation semi-logarithmique

$\ln(\sigma)$ varie linéairement avec l'inverse de la température et la pente de cette droite, qui n'est d'autre que l'énergie d'activation de la conduction, peut nous renseigner sur la position du niveau de Fermi et la concentration de défauts.

-La conduction dans les queues de bandes de valence et de conduction :

Ce mécanisme domine à moyenne température (entre 100°K et 250°K) et à cause du faible apport de l'énergie thermique, il fait intervenir les phonons du réseau. Dans ce cas la conduction se fait par saut d'un site à l'autre, l'expression de la conductivité dans ce deuxième cas prend la forme suivante :

$$S = S_{01} \exp\left(\frac{-E_A - E_F + W}{KT}\right) \dots\dots\dots(I.5)$$

E_A est l'énergie du seuil de la bande de conduction, elle est plus proche de E_F que dans le premier cas, et W est l'énergie transférée par interaction avec le phonon.

-La conduction dans les état profond près du niveau de Fermi :

Quand la température est assez basse (inférieure à 100°K), la conduction se fait pratiquement entre les niveaux localisés autour du niveau de Fermi (le faible apport de l'énergie thermique). La conductivité dans ce dernier cas est fortement liée à la densité de défaut, elle est faible mais peu dépendante de la température, ce qui explique sa prédominance dans cet intervalle, son expression est de la forme :

$$S = S_{02} \exp\left(-\frac{E_B}{KT}\right)^4 \dots\dots\dots(I - 6)$$

E_B est un paramètre lié à la distribution de la densité d'état au voisinage du niveau de Fermi.

Les coefficients S_0, S_{01}, S_{02} sont des paramètres qui dépendent chacun du mode de conduction cité, donc chaque mode peut devenir prédominant selon la nature du matériau et sa température et la conductivité électrique totale est la somme de ces trois contributions

-Effet de la température :

selon les études qui ont été faites sur a-Si par Dersch et al, la valeur de la photoconductivité en dessous de la température ambiante, dépasse largement la conductivité à l'obscurité et elle est très peu sensible à la Température.

I-2-6-La métastabilité ou l'effet Staebler et Wronski :

Dans ces dernières décennies un travail intensif a été consacré pour la compréhension de la dégradation induite par la lumière et le développement des matériaux résistants au processus de dégradation. La première observation de la métastabilité dans le silicium amorphe revient au travail de Staebler et Wronski En 1977, qui ont découvert que les qualités électriques du a-Si, sa conductivité à l'obscurité et sa photoconductivité, se dégradent d'une façon significative après une longue exposition à une lumière, ces changements peuvent être corrigés par recuit des échantillons du silicium amorphe à des températures élevées ($T \geq 150^\circ\text{K}$), et sont attribués à une augmentation réversible dans la densité d'états dans le gap, en agissant comme des centres de recombinaisons pour les porteurs de charges photo excités, et déplacent le niveau de fermi à l'obscurité E_F vers le milieu du gap[20].

Depuis ce premier rapport, ces changements métastables dans les propriétés du silicium amorphe provoqués par la lumière sont désignés sous le nom de l'effet Staebler-Wronski (SWE).

La phase vitreuse ou amorphe d'un matériau ne peut être mieux caractérisé par une seule valeur minimale et absolue de l'énergie potentielle, mais plutôt par un arrangement atomique flexible conduisant à une configuration avec des minima locaux de l'énergie potentielle, séparés par une distribution plus au moins continue de barrières de potentielles.

La possibilité de transition entre deux minima de potentiel locaux adjacents dans un solide amorphe conduit à un certain nombre de processus. Les changements photo-structurales réversibles et la photo-dégradation sont communément observés dans les glasses à coordinations faibles et les polymères, et disparaissent dans les structures rigides à quatre coordinations.

Dans le silicium cristallin, le mouvement des atomes qui peut provoquer des défauts de coordination apparaît près de 1000°C seulement. Le recuit à basse température des défauts induits par la lumière dans le silicium amorphe hydrogéné peut être attribué à la diffusion des hydrogènes liés.

Historiquement, le modèle le plus favorable a été " Bond switching model " ou liaisons commuté [21], qui suggère que les électrons photo-excités et les trous se recombinent aux niveaux des liaisons faibles Si-Si, l'énergie non radiative dégagée est suffisante pour briser ces liaisons, un atome d'hydrogène relié empêche la reconstitution de la liaison brisée.

Un autre modèle connu sous le nom de modèle de transfert de charges suggère la préexistence des centres spinaux (des liaisons pendantes chargées positivement et négativement) sont transformés en liaisons pendantes neutres, par la capture des porteurs en excès.

Les propriétés principales du matériau [22,23] qui peuvent jouer un rôle dans l'effet Staebler-Warronski sont:

- Le désordre dans la structure du a-Si
- La concentration de l'hydrogène et sa structure de bonde complexe.
- La concentration des impuretés.

I-3-La dynamique moléculaire :

Un des principaux outils dans l'étude des matériaux désordonnés est la simulation par la dynamique moléculaire (MD). Cette méthode de calcul donne l'évolution du système au cours du temps

I-3-1-Note historique :

Le premier compte-rendu qui parle d'une simulation par la méthode de dynamique moléculaire, est apparu en 1957, publié par Aulne et Wain wrighten, ces deux auteurs ont étudié le diagramme de phase d'un système de sphères dures et en particulier les régions solides et liquides de ce diagramme. Dans ce modèle, les particules interagissent réciproquement par collisions instantanées, et se déplacent comme des particules libres entre les collisions, les calculs ont été faits à l'aide d'un ordinateur de type UNIVAC et IBM704

Le deuxième article paru en 1960, qui s'intitule « la dynamique des dégâts dû aux radiations », publié par J.B.Gibson, A, N et Goland, M.Milgram G.H. Vineyard du Laboratoire National de Brookhaven, il a été considéré comme la première étude utilisant les méthodes de dynamique moléculaire. Les calculs ont porté sur un système de 500 atomes à l'aide d'un ordinateur IBM 704, chaque pas de calcul dure une bonne minute de temps.

En 1964, A.Rahman du « Laboratoire National d'Argon » a publié un article intitulé « les corrélations dans les mouvements des atomes dans l'argon liquide » dans lequel, il a étudié les propriétés d'un système de 864 atomes d'Argon interagissant à l'aide du potentiel de Lennard-Jones, où les calculs ont été portés sur un ordinateur CDC3600.

En 1967 Verlet, a étudié le diagramme de phase de l'Argon, en utilisant le potentiel de Lennard-Jones et calculé la fonction de corrélation pour étudier la théorie des états liquides, cette technique a porté au début le nom de « la liste de Verlet des voisins » et par la suite, elle a pris le nom de « l'algorithme de Verlet »[2]

Avant d'exposer notre méthode de calcul, on va rappeler les différentes techniques de dynamique moléculaire, ses techniques sont basées sur des approximations que l'on fait sur les interactions dans le système, et suivant l'ordre de ces approximations, deux méthodes sont très souvent citées, en l'occurrence , les méthodes ab-initio et les méthodes empiriques.

I-3-2-Les concepts de base de la dynamique moléculaire :

Considérons un système de N particules, on note par $\mathbf{r}^i(t)$ et $\mathbf{v}^i(t)$ la position et la vitesse de la particule i à l'instant t . sachant que les particules interagissent entre elles avec un potentiel V

$$V = V(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) \dots \dots \dots (I-7)$$

Ce potentiel dépend des positions relatives des atomes, mais ne dépend pas explicitement du temps, l'équation du système dans ce cas peut être écrite sous la forme suivante

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i} \dots \dots \dots (I.8)$$

m_i est la masse de la particule i et \mathbf{f}_i la force qui agit sur elle. Cette force peut être obtenue à partir du gradient de l'énergie potentiel

$$\mathbf{f}_i = -\nabla_i v \dots \dots \dots (I.9)$$

Le concept de base de la dynamique moléculaire, réside dans la résolution de l'équation du mouvement de Newton.

Pour commencer la simulation on attribue aux particules des positions et des vitesses initiales Ensuite, on calcule leurs positions mais à l'instant $t+Dt$, en utilisant les forces, les vitesses et les positions à l'instant t .

Puis, on calcule les forces et les vitesses des particules dans leurs nouvelles positions et ainsi de suite. Pour prédire les positions des particules à $t+Dt$ plusieurs algorithmes sont utilisés, parmi lesquels, on peut citer l'algorithme des vitesses de Verlet [3, 4,5]

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \cdot \Delta t + \frac{\bar{f}_i(t)}{2m_i} (\Delta t)^2 \dots\dots\dots(I-10)$$

Les vitesses sont données par la relation suivante

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\bar{f}_i(t + \Delta t) + \bar{f}_i(t)}{2m_i} \dots\dots\dots(I-11)$$

La température est obtenue en fonction des vitesses par la relation suivante

$$3(N - 1)k_B T = \sum_{i=1}^N m_i |\mathbf{v}_i|^2 \dots\dots\dots(I-12)$$

I-3-3 Les potentiels interatomiques :

En dynamique moléculaire, les forces sont dérivées d'une fonction d'énergie potentielle V qui dépend des coordonnées relatives des particules :

$$\mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \dots\dots\dots(I.13)$$

Le problème qui se pose de nouveau est de trouver une fonction de potentiel avec laquelle on peut modéliser les propriétés du matériau, cette fonction doit obéir aux lois de la mécanique quantique plutôt qu'à la mécanique classique, du fait en particulier des électrons qui jouent un rôle important dans la détermination des propriétés physiques du système[24].

I-4-Le formalisme TBMD (ou liaisons fortes) :

I-4-1 Introduction :

dans les calculs de simulation par dynamique moléculaire, la structure électronique du système est déterminée à partir de l'hamiltonien des liaisons fortes, en prenant en compte les différentes forces interatomiques, " Tight-binding molecular dynamics ", est dans ce cas, un outil adéquat pour la détermination des énergies et la structure de bande électroniques.

I-4-2 Les méthodes empiriques :

Le système est constitué d'atomes neutres avec un potentiel d'interaction classique. Ces méthodes sont faciles à mettre au point, et permettent de traiter un nombre d'atomes de l'ordre de $N \approx 10^6$, avec des temps de simulation de l'ordre $t \gg 10^9$ second. Elles peuvent donc, nous aider à comprendre beaucoup de phénomènes à l'intérieur du système, mais elles sont approximatives du

fait que le potentiel d'interaction est défini avec un ensemble de paramètres que nous pourrions tirer ; soit de l'expérience ; soit des méthodes ab-initio, il faut remarquer aussi que l'interaction ions-électrons qui est de nature quantique est négligée

I-4-3-L'approximation de Born Oppenheimer :

Dans les deux méthodes dynamique moléculaire ou Monte-Carlo, on peut décrire les interactions entre les atomes, en utilisant la fonction d'énergie potentiel V , par contre on sait bien que dans les matériaux, la dynamique des atomes est soumise aux lois de la mécanique quantique et les liaisons sont définies par les électrons de valence. La masse des électrons est très faible devant celle des ions (Cœur), et leurs mouvements sont très rapides par rapport à ceux des ions, de telle sorte que l'état d'équilibre des ions détermine l'état d'équilibre du système, les électrons sont instantanément à l'équilibre. La fonction d'état du système peut alors s'écrire sous la forme d'un produit d'une fonction d'état des ions par une fonction d'état des électrons, le système se comporte dans cette approximation comme deux systèmes découplés

I-4-4-Formalisme de base :

a-Formalisme Tight-binding pour le calcul de l'énergie totale :

Dans cette approximation, le système est constitué d'ions formant le cœur des atomes, et des électrons de valence, dans l'approximation de Born-Openheimer ou l'approximation adiabatique, l'hamiltonien peut être mis sous la forme suivante [25] :

$$H_{tot} = T_i + T_e + U_{ee} + U_{ei} + U_{ii} \dots\dots\dots(I-14)$$

avec : T_i L'énergie cinétique des ions

T_e L'énergie cinétique des électrons

U_{ee} Les interactions électron-électron

U_{ei} Les interactions électron-ion

U_{ii} Les interactions ion-ion

ce problème traduit l'approximation à un seul électron, dans le cas des approximations à plusieurs électrons, l'hamiltonien se réduit à un problème à un seul électron se déplaçant dans un champs moyen dû aux autres électrons et ions.

Si l'on appelle H l'hamiltonien réduit d'un seul électron et $|\Psi_n\rangle$ sa fonction propre à l'état n :

$$H|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle \dots\dots\dots (I.15)$$

Où E_n désigne l'énergie de la particule dans l'état quantique n .

Dans le formalisme des liaisons fortes (TB), la fonction d'onde $|\Psi_n\rangle$ d'un seul électron, s'écrit sous la forme d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques $|\Phi_{la}\rangle$

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{la} C_{la}^n |\Phi_{la}\rangle \dots\dots\dots (I-16)$$

ou l est le nombre quantique et α est l'indice des ions.

en général les orbitales atomiques de base $|\Phi_{la}\rangle$ ne sont pas orthogonales, et l'utilisation de telles orbitales nécessite à chaque intervalle de temps de la simulation l'évaluation de l'intégrale $\int f_{lb}^* \cdot f_{la} dr$, ce qui n'est pas convenable dans la plus part des cas. Il est possible d'orthogonaliser ces orbitales $|\Phi_{la}\rangle$, sans perdre les propriétés de symétrie, les fonctions d'onde ainsi obtenues sont appelées orbitales de **Löwdin**.

L'équation de Schrödinger pour une seule particule se réduit alors à :

$$\sum \left(\langle f_{lb} | H | f_{la} \rangle - E_n d_{ll} \cdot d_{ab} \right) C_{lb}^n = 0 \dots\dots\dots (I-17)$$

Dans le modèle de l'approximation des liaisons fortes semi-empirique, les éléments de la matrice Hamiltonien, sont obtenus avec une adaptation souhaitable soit ; a partir de l'expérience ; soit des calculs ab-initio (premier principes) et il sont choisis des bandes d'énergies électroniques.

Pour garder un minimum de paramètres, on utilise souvent plusieurs approximations, tel que :

- 1 - On choisie un minimum de fonctions d'ondes de sorte que dans notre cas (Si, matériaux covalents), on n'utilise que les orbitales sp^3 .
- 2 - On ne prend en considération que les intégrales à deux centres.
- 3 - On applique un potentiel à courte portée de type coulombien

Une fois les niveaux d'énergie pour chaque particule sont connues; par la résolution de l'équation précédente, l'énergie totale E_{tot} du système d'ions et d'électrons de valence peut être calculée par la relation :

$$E_{tot} = \sum_n E_n f(E_n, T) + U_{ii} - U_{ee} \dots\dots\dots (I-18)$$

Où $f(E_n, T)$ est la fonction de distribution de Fermi Dirac. $-U_{ee}$ est un terme qu'on ajoute pour corriger le double comptage des interactions électron-électron dans le premier terme. La somme des énergies pour une seule particule est appelée l'énergie de structure de bande E_{sb} .

Les deux derniers termes de l'équation définissent un potentiel répulsif :

$$U_{rep} = U_{ii} - U_{ee} \quad \dots\dots\dots (I,19)$$

Qui peut être exprimé comme une sommation d'un potentiel à deux corps

$$U_{rep} = U_{ii} - U_{ee} = \sum_{a,b>a} \Phi(r_{ab}) \quad \dots\dots\dots (I-20)$$

Où r_{ab} est la distance entre les atomes α et β , U_{rep} contient les effets de toutes les interactions de recouvrement ; due à la non-orthogonalité des orbitales atomiques, et des effets de transfert de charges qui sont négligés dans E_{sb} .

I-5-La dynamique moléculaire Tight-Binding :

Durant l'exécution du programme dynamique moléculaire (DM), nous devons calculer les éléments de la matrice Hamiltonien, les atomes ne sont pas à leurs positions d'équilibre, et dans ce cas on a besoin d'une loi de distribution $g(r_{\alpha\beta})$ pour estimer la variation de $\langle \mathbf{f}_{l'b} | H | \mathbf{f}_{l'a} \rangle$ en fonction de r_{ab} . Cette loi est déterminée à partir des courbes de l'énergie de cohésion à température nulle.

Les forces \mathbf{f}_a ($a=1,2,3,\dots\dots N$), qui vont déplacer les atomes sont évaluées à partir de l'hamiltonien **TB** (H_{TBMD}) :

$$H_{TBMD} = \sum_a \frac{P_a^2}{2m_a} + \sum_n E_n f(E_n, T) + U_{rep} \quad \dots\dots\dots (I-21)$$

$$\mathbf{f}_a = - \sum_n \left\langle \mathbf{y}_n \left| \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_a} \right| \mathbf{y}_n \right\rangle f(E_n, T) - \frac{\partial U_{rep}}{\partial \mathbf{r}_a} \quad \dots\dots\dots (I-22)$$

En effet le potentiel $f(r_{ab})$ est déterminé analytiquement à courte distance

le premier terme de l'équation (II, 9), engendre la contribution Hellmann-Feynman dans la force totale, il est calculé comme suit :

$$\sum_n \left\langle y_n \left| \frac{\partial H}{\partial r_a} \right| y_n \right\rangle f(E_n, T) = -2 \sum_n f(E_n, T) \sum_{1g} \sum_{1b} C_{1b}^n \frac{\partial H_{1b1g}(r_{bg})}{\partial r_a} C_{1g}^n \dots \dots \dots (I-23)$$

Où l'on a pris :

$$H_{1b,1g}(r_{bg}) = g(r_{bg}) \left\langle f_{1b} | H | f_{1g} \right\rangle_{r_{bg}=r_0} \dots \dots \dots (I-24)$$

Pour calculer l'énergie de structure de bandes et les forces de Hellmann-Feynman, on a besoin des valeurs propres $\{E_n\}$ et des vecteurs propres $\{f_{1a}^n\}$ de la matrice Hamiltonien TB respectivement.

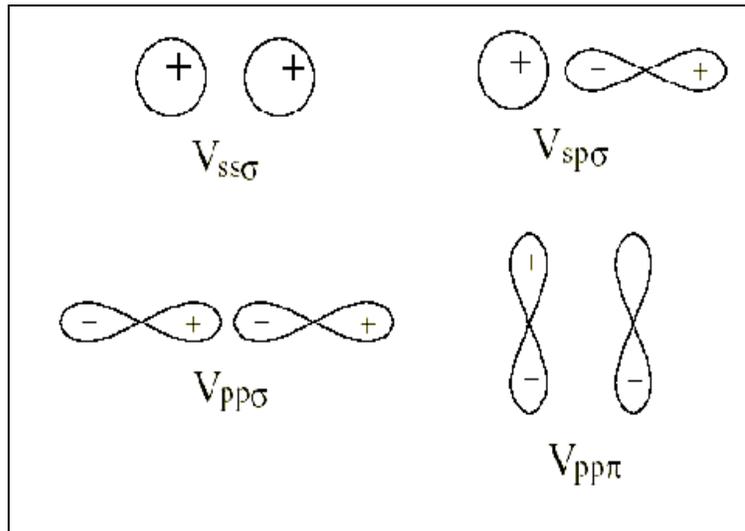


Figure I-4 : Diagramme des quatre paramètres possibles pour les orbitales s et p dans l'approximation à deux centres

I-5-1- Description du potentiel de répulsion :

D'après C.H.Xu, C.Z.Wang et al [26], et Kwon, Biswas et al [27], le potentiel de répulsion a la forme suivante :

$$E_{rep} = \sum_i f \left[\sum_j f(r_{ij}) \right] \dots \dots \dots (I-25) \quad \text{avec} \quad f(x) = C_1 x + C_2 x^2 + C_3 x^3 + C_4 x^4$$

Où :

$$f(r) = \left(\frac{r_0}{r}\right)^m \times \exp \left\{ m \left[-\left(\frac{r}{d_c}\right)^{m_c} + \left(\frac{r_0}{d_c}\right)^{m_c} \right] \right\} \dots\dots\dots (I - 26)$$

<i>m</i>	6.8755
<i>m_c</i>	13.017
<i>d_c(A°)</i>	3.66995
<i>C₁(eV)</i>	2.1604385
<i>C₂(eV)</i>	-0.1384393
<i>C₃(eV)</i>	5.8398423x10⁻³
<i>C₄(eV)</i>	-8.0263577x10⁻⁵

Tableau I-1 : Valeurs des paramètres du potentiel de répulsion

Les éléments de la matrice hamiltonien h sont donnés par l'expression suivante :

$$h_a(r) = h_a(r_0) \left(\frac{r_0}{r}\right) \times \exp \left\{ n \left[-\left(\frac{r}{r_{ca}}\right)^{n_{cb}} + \left(\frac{r_0}{r_{ca}}\right)^{n_{cb}} \right] \right\} \dots\dots\dots (I - 27)$$

Les paramètres des intégrales de recouvrement sont donnés dans le tableau suivant :

$-E_s$:Energie de l'orbitale ***s*** (***eV***)

$-E_p$:Energie de l'orbitale ***p*** (***eV***)

$-ss\sigma$:intégrale de recouvrement à deux centres ***s-s***(***eV***)

$-sp\sigma$: intégrale de recouvrement à deux centres ***s-p***(***eV***)

$-pp\sigma$: intégrale de recouvrement à deux centres ***p-p*** (sigma) (***eV***)

$-ppp$: intégrale de recouvrement à deux centres ***p-p*** (pi) (***eV***)

r_0	2.360352A °			
n	2			
Es	-5.25eV			
Ep	1.20eV			
E_0	8.7393204eV			
α	$SS\sigma$	$SP\sigma$	$PP\sigma$	$PP\pi$
$h_d(r_0)$ (eV)	-2.038	1.745	2.75	-1.075
n_{ca}	9.5	8.5	7.5	7.5
r_{ca} (A °)	3.4	3.55	3.7	3.7

Tableau I-2 : Valeurs des paramètres des intégrales de recouvrement utilisés.

Les niveaux Es et Ep sont décalés par rapport aux valeurs données dans l'article de tel sorte que le maximum de la bande de valence s'annule à $0eV$. Le déplacement est de l'ordre :

$$\Delta E = -0.46363896eV$$

Les nouvelles valeurs de Es et Ep sont :

$$Es = -5.25 - 0.46363896$$

$$Ep = 1.20 - 0.46363896$$

L'hamiltonien du système est défini par :

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + \sum_n \frac{P_n^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{mn} \frac{e^2}{|r_n - r_n'|} - \sum_{in} \frac{Z_i e^2}{|R_i - r_n|} \dots\dots\dots (I, 28)$$

Les indices : i, j pour les noyaux.

n, n' pour les électrons.

R_i, P_i les positions et les moment des noyaux.

r_n, P_n les positions et les moment des électrons

Z_i le nombre atomique

M_i la masse des ions

m la masse de l'électron

Dans cette relation on rencontre les termes des énergies cinétiques et coulombiennes.

En principe nous devons résoudre l'équation de Schrödinger :

$$Hy = Ey \quad \dots\dots\dots(III, 2)$$

Et calculer la fonction d'onde $y(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_n)$ qui nous donne des renseignements sur le système.

Ce calcul est très difficile alors nous devons soumettre à des approximations.

En 1923 Born et Oppenheimer ont noté que l'électron a une masse $m_e = 5.5 \cdot 10^{-4} \text{ (um)}$ 10000 fois plus petite que celle du noyau et circule plus rapidement que le noyau, le rapport des fréquences d'oscillation est de l'ordre :

$$\frac{w_{el}}{w_n} \approx \sqrt{\frac{M}{m}} \approx 100 \quad \dots\dots\dots (I, 29)$$

On peut considérer les noyaux comme fixe par rapport aux électrons, et on écrit la fonction d'onde sous la forme suivante :

$$y(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_n) = \varphi(\mathbf{R}_i) f(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_i) \quad \dots\dots\dots (I,30)$$

Où $\varphi(\mathbf{R}_i)$ décrit les noyaux et $f(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_i)$ décrit les électrons.

Le problème peut se mettre sous la forme de deux équations de Schrödinger indépendantes

$$H_{el} f(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_i) = V(\mathbf{R}_i) f(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_i) \quad \dots\dots\dots (I, 31)$$

$$H_i \varphi(\mathbf{R}_i) = E \varphi(\mathbf{R}_i) \quad \dots\dots\dots(I,32)$$

Où :

$$H_{el} = \sum_n \frac{P_n^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{nn'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}|} - \sum_{in} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_n|} \quad \dots\dots\dots(I-33)$$

$$H_i = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + V(\mathbf{R}_i) \quad \dots\dots\dots (I,34)$$

Et

L'équation de Schrödinger pour les électrons : $H_{el} f(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_i) = V(\mathbf{R}_i) f(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_i)$ est fonction du potentiel d'interaction $V(\mathbf{R}_i)$ qui dépend des coordonnées des noyaux, Ce potentiel interatomique contient tous les effets électroniques.

Dans la dynamique moléculaire classique on remplace l'équation de Schrödinger par l'équation de Newton [7]

il y a un intérêt intense pour le développement de ce type potentiel qui permet de calculer les propriétés structurales et énergétiques des systèmes complexes tel que : les gaz rares, les métaux, les semi-conducteurs ...etc. Parmi ces potentiels, on peut citer les potentiels à deux corps, à trois

corps et plusieurs corps dont on citera par la suite les plus utilisés.

I-6-L'algorithme d'intégration :

Il existe plusieurs approches pour intégrer numériquement les équations du mouvement, comme l'algorithme de Verlet l'algorithme de vitesse de Verlet et l'algorithme predicteur correcteur , et l'algorithme Leap-Frog parmi celles-ci, on distingue trois approches. La plus simple et la plus célèbre est sans doute l'algorithme de Verlet.

I-6-1-L'algorithme de Verlet :

L'algorithme de Verlet est basé sur l'utilisation du triplet : $\{ r_i(t) , r_i(t-dt) , a_i(t) \}$

$$a_i(t) = \ddot{r}_i(t) = \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = \frac{f_i(t)}{m_i} \dots\dots\dots (I, 35)$$

Où a_i Désigne l'accélération de la particule i

Il est à noter que les vitesses

$$V_i = \dot{r}_i(t) = \frac{dr_i(t)}{dt} \dots\dots\dots (I, 36)$$

n'interviennent pas directement dans cette formule. Elles ont été éliminées lors du développement en série de Taylor de $r_i(t+dt)$ et de $r_i(t-dt)$, la connaissance des vitesses n'est pas nécessaire pour la description des trajectoires, mais elle est indispensable pour évaluer l'énergie cinétique et la température.

Pour déduire les vitesses et les positions, on utilise la méthode des différences finies [8,9] :

$$V_i(t+dt) = V_i(t) + a_i(t)dt \dots\dots\dots (I, 37)$$

Pour déduire les positions, on utilise les relations :

$$r_i(t+dt) = r_i(t) + V_i(t)dt + \frac{1}{2}a_i(t)dt^2 + 0(dt) \dots\dots\dots (I,38)$$

$$r_i(t-dt) = r_i(t) - V_i(t)dt + \frac{1}{2}a_i(t)dt^2 - 0(dt)^3 \dots\dots\dots (I, 39)$$

Si l'on ajoute les deux expressions, on trouve l'expression de $r_i(t+dt)$ qui implique une erreur de $0(dt)^4$:

$$r(t + dt) = 2r(t) - r(t - dt) + a(t)dt^2 + O(t)^4 \dots\dots\dots (I,40)$$

La différence de ces mêmes expressions nous donne la vitesse de la particule i

$$V_i(t) = \frac{r_i(t + dt) - r_i(t - dt)}{2 dt} \dots\dots\dots (I, 41)$$

avec une erreur de $O(dt)^2$. [28]

I-6-2-L'algo rithme Predicteur-Correcteur :

Cet algorithme est une autre classe générale pour intégrer les équations de mouvement, il est constitué de trois étapes :

1-Première étape (Prediction) : à partir des positions des atomes et de leurs dérivés successives par rapport au temps jusqu'à un certain ordre 'q' à l'instant t , on prévoit ces mêmes quantités à l'instant $t+\Delta t$ par un développement de Taylor. Parmi ces quantités on trouve naturellement, les positions, les vitesses et les accélérations.

2-Deuxième étape (Evaluation des forces) : La force est calculée à partir du gradient du potentiel dans la position présumée, et l'accélération dans ce cas, est en général différente de l'accélération présumée, et la différence constitue une erreur à signaler.

3-Troisième étape (Correction) : cette erreur est utilisée pour corriger les positions et leurs dérivées successives, les erreurs correspondantes, sont en général proportionnelles à l'erreur signalée, et les coefficients de proportionnalité doivent être des nombres magiques déterminés pour obtenir une stabilité maximale de l'algorithme. [28]

I-6-3-L'algo rithme de Leap-frog :

dérivé du précédent, on utilise cette fois le triplet : $\left\{ r_i(t), V_i(t - \frac{dt}{2}), a_i(t) \right\}$

L'origine de son nom apparaît dans l'écriture de l'algorithme, on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} r_i(t + dt) = r_i(t) + V_i(t + \frac{dt}{2}) dt \\ V_i(t + \frac{dt}{2}) = V_i(t - \frac{dt}{2}) + a_i(t) dt \end{array} \right\} \dots\dots\dots (I, 42)$$

En pratique, la première étape est le calcul de $V_i(t - \frac{dt}{2})$, à partir duquel on déduit $V_i(t)$:

$$V_i(t) = \frac{V_i\left(t + \frac{dt}{2}\right) + V_i\left(t - \frac{dt}{2}\right)}{2} \dots\dots\dots (I, 43)$$

Qui est nécessaire pour l'évaluation de l'énergie cinétique, et par conséquent, l'énergie totale à l'instant t .

Dans la recherche d'un algorithme qui minimise les erreurs dans les algorithmes de Verlet et de Leap-frog, Verlet a développé un autre algorithme appelé algorithme de vitesse de Verlet, beaucoup plus stable avec les relations suivantes:[29]

$$V\left(t + \frac{dt}{2}\right) = V(t) + \frac{1}{2}a(t).dt \dots\dots\dots (I, 44)$$

$$V(t + dt) = V\left(t + \frac{dt}{2}\right) + \frac{1}{2}a(t + dt).dt \dots\dots\dots (I, 45)$$

En remplaçant la première équation dans la deuxième, on obtient la forme finale de la vitesse à l'instant $(t+dt)$

$$V(t + dt) = V(t) + \frac{1}{2}\{a(t) + a(t + dt)\}dt \dots\dots\dots(I,46)$$

I-6-4-Paramètres de la simulation :

Pour la simulation, on a utilisé un programme en Fortran 90, élaboré par Mr A.Benzagouta, constitué d'un programme **TBMD.F**, et de sous-programmes et fonction à nombres aléatoires :

- Le sous programme **crystal** : attribue les paramètres du modèle tight-binding.
- Le sous programme **htb** : calcule et diagonalise la matrice Hamiltonien.
- Le sous programme **fhf** : calcule les forces quantiques de Hellmann-Feynman.
- Le sous programme **dosenergy** : calcule la structure de bande d'énergie électronique.
- Le sous-programme **bondlength** : calcule la distribution des longueurs de liaisons.
- Le sous-programme **correlate** : calcule les fonctions de corrélation de distribution radiale
- Le sous-programme **init_pos** : définit les positions initiales
- Le sous-programme **init_vel** : définit les vitesses initiales
- Le sous-programme **md** : boucle principale, intègre les équations de mouvement, incrémente le pas de temps, appelle les sous programmes.
- Le sous-programme **meandisp** : calcule le déplacement atomique quadratique moyen
-

- Le sous-programme *nearangle* : calcule la distribution des angles de liaisons et la coordination atomique
- Le sous-programme *repuls* : calcule les forces d'interaction et l'énergie potentielle
- Le sous-programme *temper* : calcule la température
- Le sous-programme *pression* : calcule la pression
- Le sous-programme *V_correlat* : calcule la fonction d'autocorrélation des vitesses
- La fonction *RANI* : génère des nombres aléatoires dans l'intervalle]0,1[

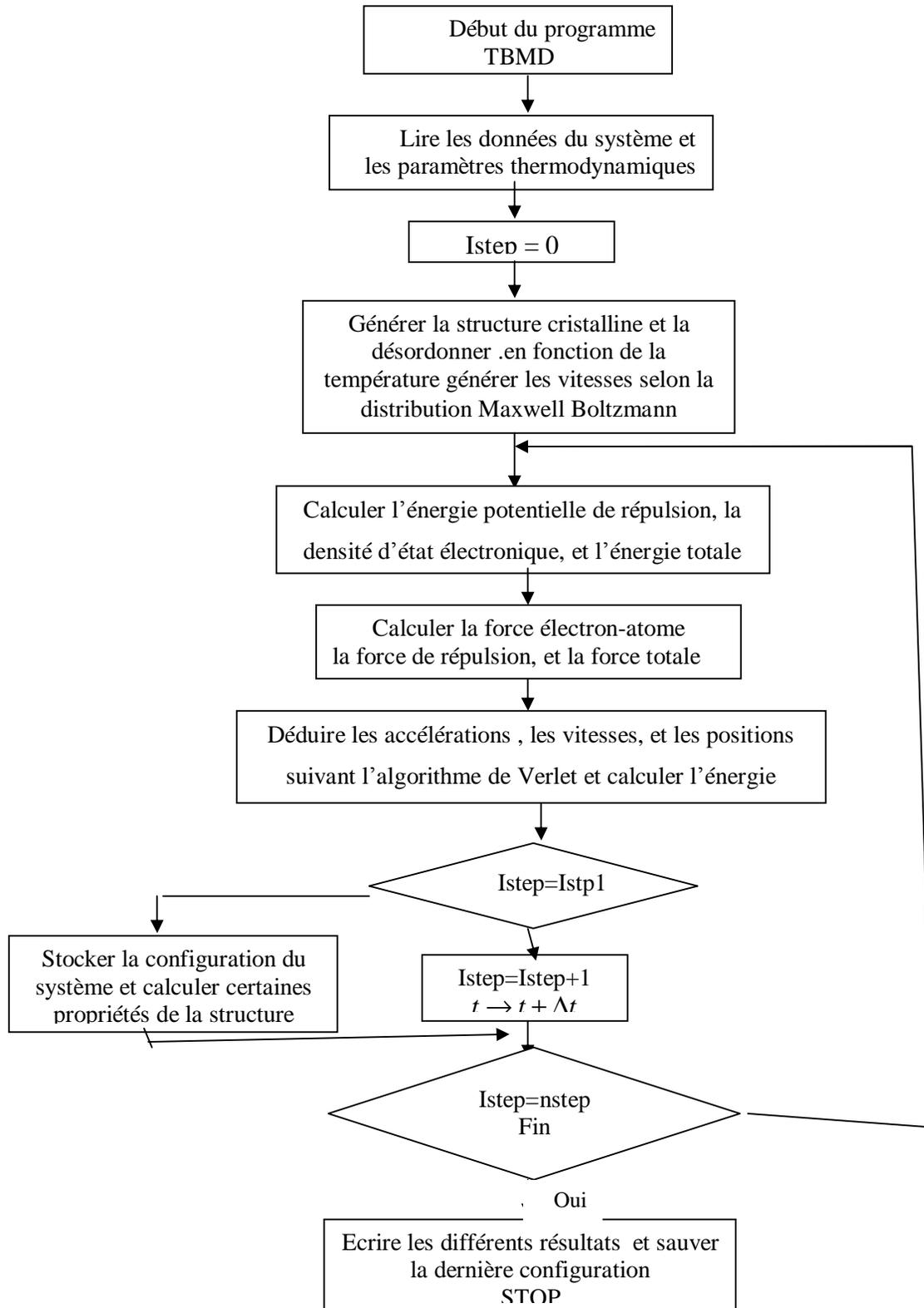
Le programme principal *TBMD.F* :

- 1- Définie les conditions initiales, comme le nombre de particules, la température, le temps de calcul, la vitesse de chauffage ou de refroidissement, ect.....
- 2- Lecture des paramètres de la simulation, et écriture des résultats des calculs
- 3- appel des sous-programmes pour le calcul des grandeurs physiques selon la simulation.

On peut travailler dans l'une des deux ensembles :

- Micro canonique (système isolé) ou NVE, en général, durant la relaxation.
- Canonique (contact avec un thermostat) ou NVT, pour chauffer ou refroidir le système.

Ce programme fonctionne selon l'organigramme suivant :

**Organigramme de TBMD**

I-7-Résultat de La simulation :**I-7-1 La configuration Initiale :**

Les calculs ont été effectués au sein du laboratoire des couches minces et interface, à l'aide d'un PC pentium4, le système est constitué de **216** atomes de silicium répartis selon la structure diamant dans un volume cubique d'une taille de **16.35x16.35x16.35 Å³**. Les conditions aux limites périodiques sont appliquées dans les trois directions ; **X ; Y ; Z**, afin d'obtenir un environnement continu. Pour l'intégration des équations de mouvement, nous avons utilisé l'algorithme de vitesse de Verlet [5].

La température de départ été fixée a **T =300°K** , avant la première simulation, les atomes ont subis une légère perturbation aléatoire de leurs positions d'équilibre cela permet d'obtenir des structures désordonnées. A l'aide de la distribution de Boltzmann et l'expression de l'énergie cinétique en fonction de la température, on peut déterminer les vitesses initiales. Bien entendu, il faut s'assurer que le moment total du système est nul.

$$E_c = \frac{3}{2}(N - 1)KT \dots\dots\dots(I,47)$$

K est la constante de Boltzmann , **T** La température du système, et **3(N-1)** est le nombre de degré de liberté. Ensuite le système subit un chauffage par palier de **100°K**. Entre chaque deux phases de chauffage la structure subit une relaxation pour atteindre l'équilibre. Le pas de temps utilisé était **dt = 1.01 fs**.

I-7-2-La phase de chauffage :

On est parti d'une température initiale **T₀ =300°K**, le premier chauffage a porté la température à **400°K**. ensuite le système subie une relaxation nécessaire pour son équilibre. Cette phase peut durer un temps plus au moins long selon le cas et le critère utilisé est que tous les paramètres de la structure se stabilisent.

On recommence cette opération pour d'autre température jusqu'au moment où la structure fonde, à ce moment là, on fait subir au système une longue relaxation afin que toute la structure fonde complètement, pour notre simulation cela c'est fait quand on a atteint la température **T_f = 2700°K** Durant cette relaxation la température a diminuée substantiellement pour atteindre à la fin une valeur de l'ordre de **T_{f0} = 1400°K** (voir figure I-5), ce phénomène de surfusion apparaît en

général quand on applique les conditions aux limites périodiques, car la fusion commence toujours à l'interface extérieur du système, ce qui a retardé la fusion jusqu'à $T_f = 2700^\circ\text{K}$.

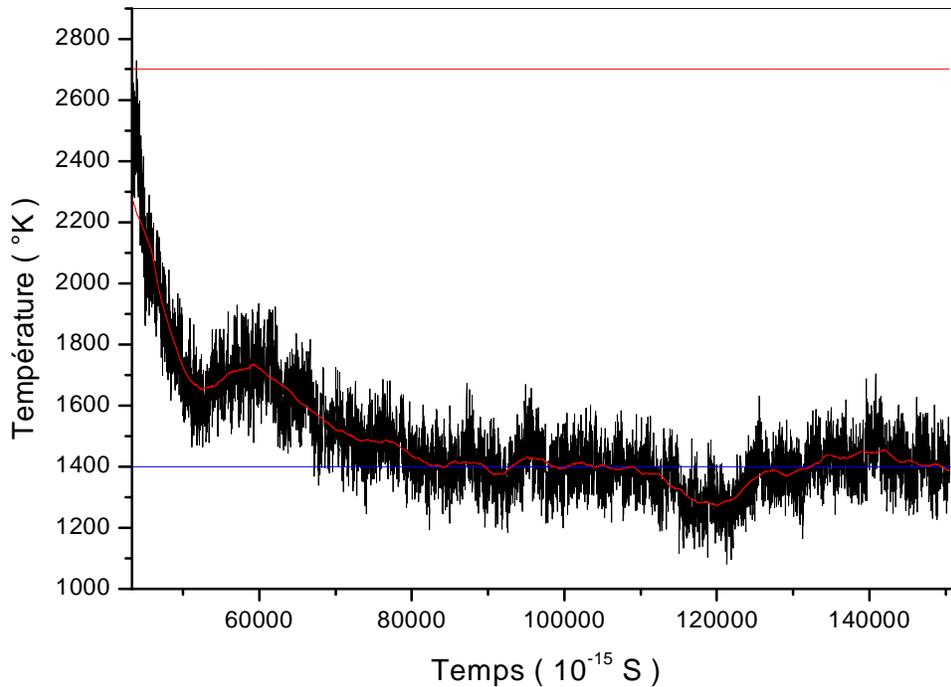


Figure I-5 : Variation de la température en fonction du temps pendant la relaxation à $T=2700^\circ\text{K}$

I-7-3-La phase de trempe rapide :

Cette technique est souvent appliquée pour figer une structure à haute température, que soit expérimentalement ou dans la simulation.

Un refroidissement rapide de 2700°K à 300°K a une vitesse égale à $V_{trp} = 35.9933 \cdot 10^{12} \text{ }^\circ\text{K/S}$, bloquent les atomes dans leurs positions mais à une température beaucoup plus basse, ce qui permet d'obtenir des structures amorphe, il faut remarquer que la vitesse de trempe joue un rôle important dans la structure finale.

A la fin de cette phase, on fait subir au système une autre relaxation suffisamment longue afin de stabiliser la température. Nous avons remarqué aussi un important sous-refroidissement et la température est remontée jusqu'à 646.65°K environ (voir figure I-6). Pour corriger cette température, le système a subit une deuxième trempe, suivie d'une relaxation suffisamment longue, qui a donné à la fin, une température d'équilibre de l'ordre de 307.6°K . voir figure (I-7).

I-7-4-Etude de la structure amorphe :

Cette structure a été obtenue par une trempe rapide à partir de l'état de fusion, que l'on a obtenue par chauffages successifs de la structure cristalline jusqu'à la température $T_f = 2700^{\circ}\text{K}$.

Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés les plus importantes afin d'obtenir des informations essentielles sur l'état amorphe final.

La figure (I-6), montre la variation de la température au cours du temps au moment de la relaxation à 300°K

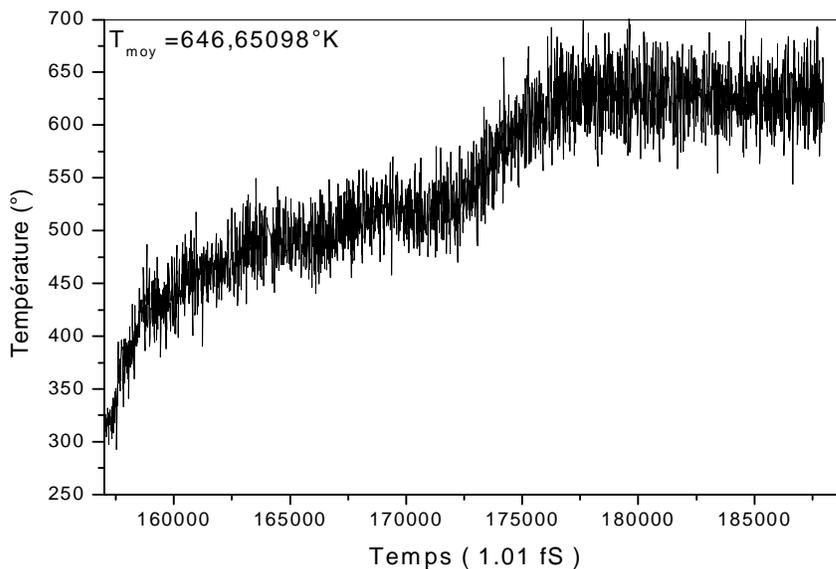


Figure I- 6 : Variation de la température en fonction du temps pendant la relaxation à $T=300^{\circ}\text{K}$

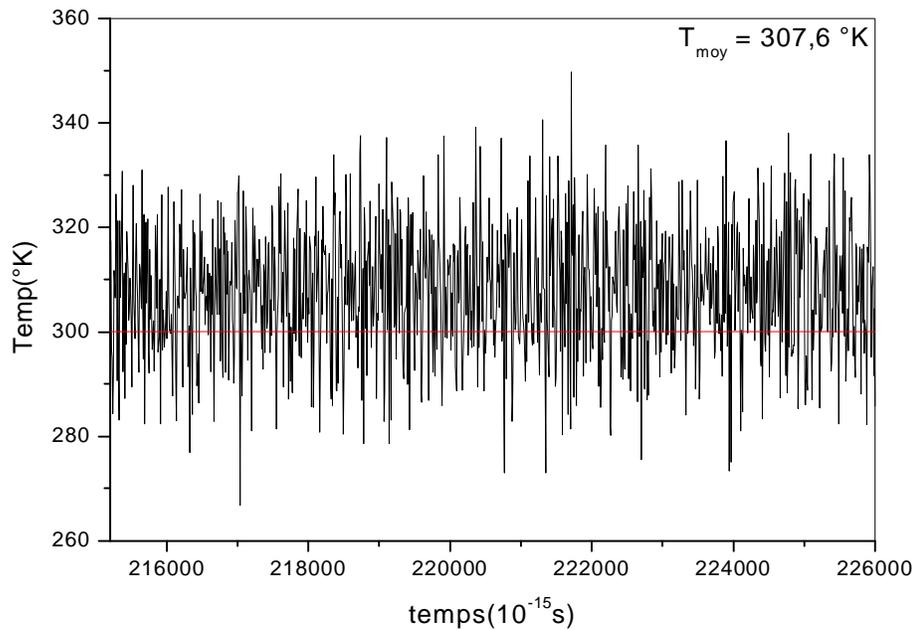
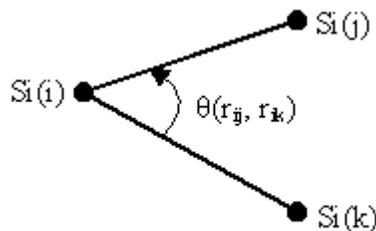


Figure I-7 : Variation de la température pendant la relaxation à $T=300^{\circ}\text{K}$

1-La fonction de distribution des angles de liaison :

Les angles de liaisons sont les angles formés par deux liaisons communes au même atome.



Pour le silicium cristallin dans la structure diamant, l'angle du tétraèdre est égale à $109^{\circ}.28'$, par contre pour le silicium amorphe qui est légèrement désordonné, cet angle varie dans un intervalle assez large et dépend de la méthode de préparation [30] (R.Biswas, Gary.S, C.M.Soukoulis.).

Nous avons représenté sur la figure (I-8), la distribution des angles de liaison à $T = 300^{\circ}\text{K}$, on remarque une large distribution angulaire s'étendant de 50° à 178° , l'angle principal qui

correspond aux liaisons tétraédriques se situe à 108° , on remarque aussi la présence d'un autre pic à 60° qui est une trace de l'état liquide à partir de laquelle on a obtenu l'état amorphe.

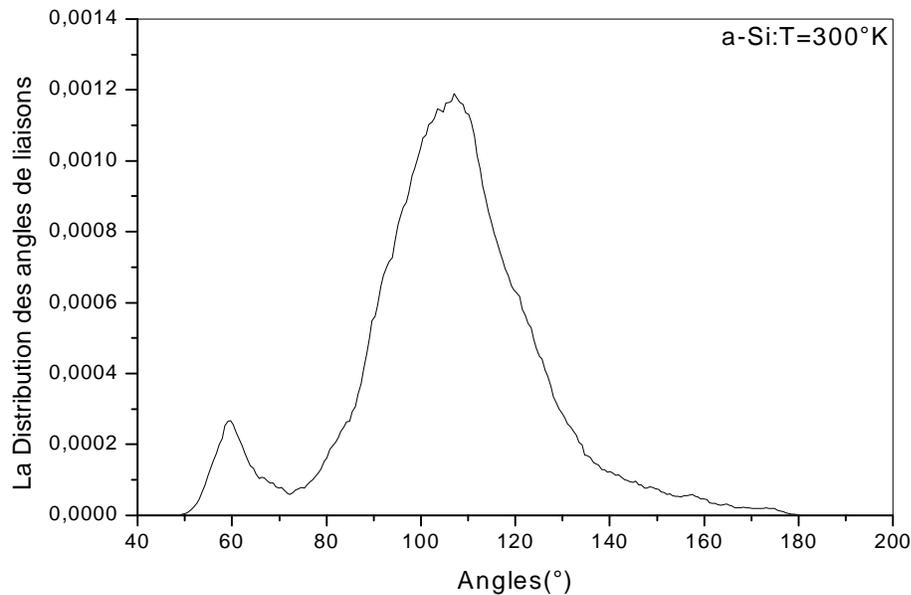


Figure I-8 : La Distribution des angles de liaisons à $T=300^\circ\text{K}$

2-La fonction de distribution radiale :

Elle est définie comme étant la densité atomique à une distance donnée (r) à partir d'un atome de référence. Pour l'état cristallin, La fonction de distribution radiale montre une série de pics aigus et fins identiques signifiant l'égalité et la périodicité de la distance interatomique, ce qui montre la présence d'ordre à toute distance.

Par contre pour l'état amorphe, cette fonction montre une série de pics qui se superposent et se différencient les uns des autres par leurs hauteurs et largeurs.

Le premier pic fin et aigue ressemble au premier pic de l'état cristallin, il donne une estimation de la distance des premiers proches voisins, le second pic moins aigu et plus large correspond aux seconds voisins et montre la présence d'un certain ordre à moyenne distance. Par contre le troisième pic est très faible et tend à disparaître, ce qui signifie l'absence d'ordre à partir du troisième proche voisin.

Sur la figure (I-9), nous avons représenté la fonction de distribution radiale obtenue à $T = 300^\circ\text{K}$, le premier pic est situé à $r_1 = 2.44 \text{ \AA}$, le deuxième pic se trouve à $r_2 = 3.85 \text{ \AA}$, le troisième pic ; presque inexistant se trouve à $r_3 = 5.73718 \text{ \AA}$, le minimum entre le premier et le deuxième

proche voisin qui correspond a la distance de coupure se trouve à $r_c = 2.8754 \text{ \AA}$.

Pour J.Tersoff, le premier pic est situé à 2.45 \AA , avec une hauteur de 2.4 et une épaisseur à demi hauteur égale à 0.52 \AA . Le second pic apparaît à 3.9 \AA .

Expérimentalement (Thèse : A.Benzagouta) la fonction de distribution radiale obtenue par diffraction de neutrons, donne le premier pic à 2.5 \AA avec une hauteur de 2.5 et une largeur à demi hauteur égale à 0.6 \AA , et le second pic apparaît à 3.8 \AA (voir figure I-10).

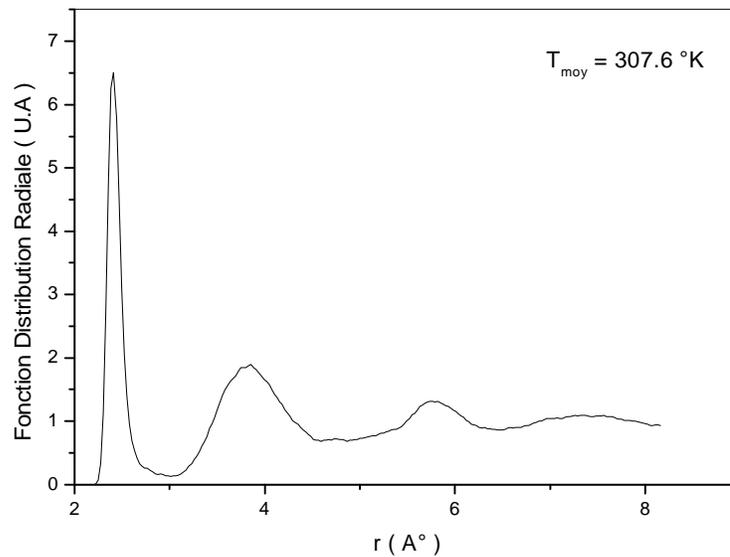


Figure I-9 : La fonction de distribution radiale à $T=300 \text{ K}$

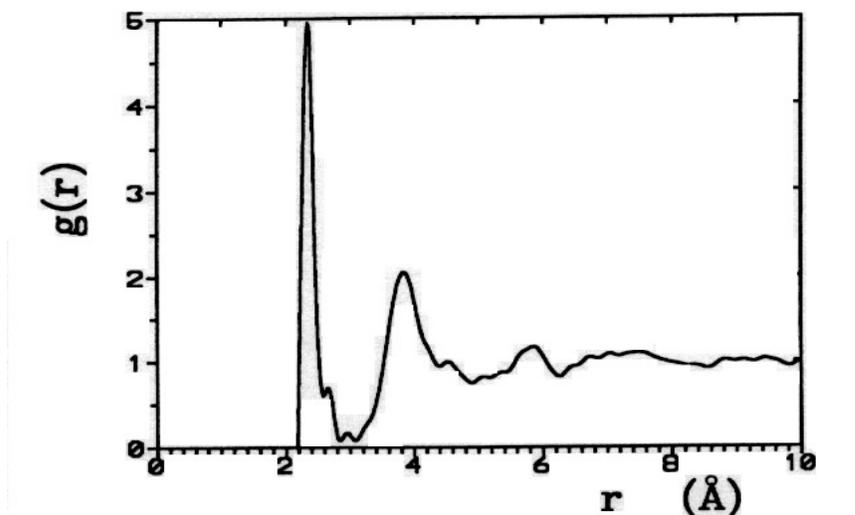


Figure I-10 : la fonction $g(r)$ expérimentale de a-Si obtenue par diffraction des neutrons

3-Le déplacement quadratique moyen :

Le déplacement quadratique moyen des atomes peut être calculé à partir de sa définition

$$DQM = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \dots\dots\dots (I-48)$$

Où $\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle$ représente la moyenne sur tous les atomes. On tient compte des écarts en corrigeant les sauts des particules pour les garder à l'intérieur du même volume par l'utilisation des conditions aux limites périodiques.

Le déplacement quadratique moyen (DQM) contient des informations sur la diffusivité atomique. Si le système est solide le déplacement quadratique moyen sature à une valeur définie et devient linéaire en fonction du temps dans ce cas le comportement du système peut être caractérisé par le terme de la pente qui n'est d'autre que le coefficient de diffusion défini par :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \dots\dots\dots (I-49)$$

à $T = 300^\circ\text{K}$, la diffusion est pratiquement nulle et nous trouvons un coefficient nul.

4-La densité d'état électronique :

La théorie électronique des cristaux est simplifiée par la périodicité du réseau, pour ces systèmes, les états électroniques peuvent être écrites sous la forme de fonctions d'onde de Bloch qui se propagent dans tout le cristal, et les interactions entre les électrons et les cœurs, peuvent donner plusieurs bandes interdites (*gap*). La structure de la bande interdite (*gap*) est très importante parce que elle détermine si les matériaux sont des isolants ou bien des conducteurs. Dans les matériaux amorphe, ces propriétés ne peuvent pas être décrites par les ondes de Bloch à cause de l'absence de la périodicité, ce qui est valable aussi pour les vibrations du réseau, dans ce cas pour décrire les propriétés électroniques, on va étudier la densité des états électroniques.

Le pseudo gap est situé autour du niveau de fermi ($E_f = 0 \text{ eV}$), sa largeur en queue de bande est de l'ordre de 1 eV , mais en haut de la bande, cette valeur peut atteindre 3 eV , il est admis que les états localisés dans le gap sont dus au désordre dans la structure. les liaisons faibles (coordination 5,6,...) et les liaisons pendantes (la coordination T_3). Traditionnellement, les coordinations T_3 sont considérées comme les plus importants défauts intrinsèques dans *a-Si* et on attribue ces états localisés à ces défauts (Fedders and Carlson, Biswas et all) [10, 11]

Mais plus récemment, cette idée établie a été débattue et révisée, en particulier le rôle des

coordinations T_5 (liaisons flottantes), où plusieurs auteurs ont étudiés ces défauts (Panteliers) [12] Kelirs et Tersoff [13], et ont mis en évidence leurs existence, et leurs rôle dans la structure de bande électronique, Tersoff, Kelires [13] ont montré que le défaut T_5 a un niveau énergétique plus bas que celui de T_3 . Des calculs ab initio ont montré la prédominance des défauts T_5 par rapport à T_3 (Buda et all [14] ; [15] Panteliers [12] a suggéré que T_3 et T_5 sont des défauts conjugués : si une liaison subit une élongation ; elle transforme une structure T_5+T_4 en structure T_4+T_3 et inversement une relaxation peut faire le sens opposé M.Perrisi et all [16], ont montré que l'élimination du site T_5 dans la structure fait disparaître les états localisés. Pour baisser la hauteur du pseudo gap, ils ont introduit des atomes d'hydrogène ce qui a neutralisé ces liaisons et réduit les niveaux localisés.

Sur la figure (I-11), a été représentée la densité d'état électronique calculée pour ce modèle à $T = 300^\circ\text{K}$, où l'on remarque l'existence d'un pseudo-gap autour du niveau de fermi avec une largeur en queue de bande de l'ordre de 1eV , mais qui s'élargie en haut de bande jusqu'à 3eV , et près du niveau de fermi, elle atteint une hauteur relative de l'ordre de 15.4%

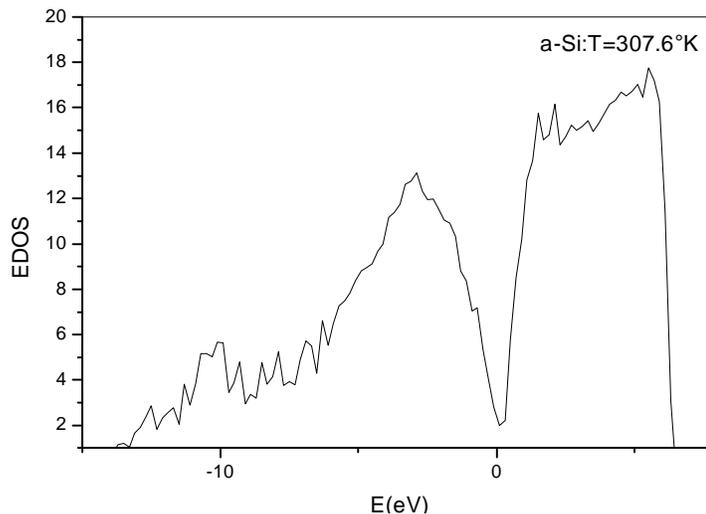


Figure I-11 : La densité d'état électronique calculée à 300°K

5-Les coordinations atomiques :

La coordination atomique qui représente la probabilité pour qu'un atome puisse avoir un nombre de liaison bien déterminé, a été calculée à la température $T = 300^\circ\text{K}$, les valeurs sont reportés dans le tableau (I-3) en bas :

$Z =1 : 8,74E-5$
$Z =2 : 0,00117$
$Z =3 : 0,01862$
$Z =4 : 0,70738$
$Z =5 : 0,24128$
$Z =6 : 0,02774$
$Z =7 : 0,00323$
$Z =8 : 1,30E-4$

Tableau I-3 : représente les valeurs moyennes des coordinations atomiques à $T =300^{\circ}\text{K}$

A partir de ces valeurs, nous avons calculé la coordination atomique moyenne de cette configuration, on a trouvé :

$$Z_m = 4,2842973853$$

La liaison **4** ou liaison SP^3 est dominante avec **70%**, il y a la coordination **3** avec **1.8 %**, la coordination **5** avec **24%**, la coordination **6** avec **2.7%** et la coordination **7** est négligeable, on constate que le nombre moyen est légèrement supérieur à **4** cela est dû au désordre dans la structure. Il est a remarqué aussi que la présence de ces coordinations, est la cause principale des états localisés dans le gap, au début on pensait que seules les liaisons trois sont responsables de ces états, mais dernièrement, il a été montré que les autres coordination jouent un role aussi important, même beaucoup de chercheurs pensent que les liaisons trois ,et les liaisons cinq sont très couplées, il y a un transfert de l'un vers l'autre et vice versa :Perissi [16],Broughton[17].

6-La fonction d'autocorrélation des vitesses :

La fonction d'autocorrélation des vitesses, permet de montrer la corrélation dans le temps des vitesses atomiques et mettre en évidence si l'état initial continu à influencer l'état du système,

elle est définie par la relation :
$$\Gamma_v(t) = \frac{\langle V(0).V(t) \rangle}{\langle V(0).V(0) \rangle} \dots\dots\dots(I-50)$$

où $V(0)$ est la vitesse ionique à l'instant initiale et $V(t)$ est la vitesse à l'instant t , le terme entre crochet désigne la moyenne sur toutes les particules.

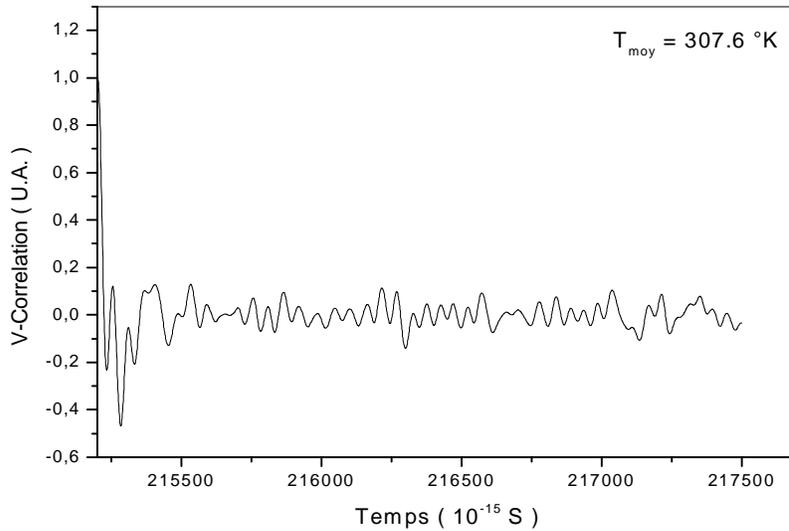


Figure (I-12) : La densité d'état de vibration atomique à $T = 300\text{°K}$

Nous remarquons que cette fonction tend rapidement vers une valeur nulle, ce qui signifie que le système converge plus facilement à son état d'équilibre (voir figure I-12).

A partir de cette fonction, nous pouvons déduire la densité d'état de vibration atomique, par la

relation suivante :

$$r(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma_V(t) e^{j\omega t} dt = \int_0^t \Gamma_V(t) \cdot e^{j\omega t} dt \dots\dots\dots(I-51)$$

I-8-Etude de l'état amorphe en fonction de la température :

I-8-1-Variation de l'énergie en fonction de la température :

Sur la figure (I-13), nous avons reporté la variation de l'énergie de la structure amorphe par atome en fonction de la température, où nous remarquons une variation linéaire de 300°K jusqu'à 1400°K , ensuite une variation brusque entre 1550°K et 1560°K , pour revenir à une variation presque linéaire au delà de 1570° .

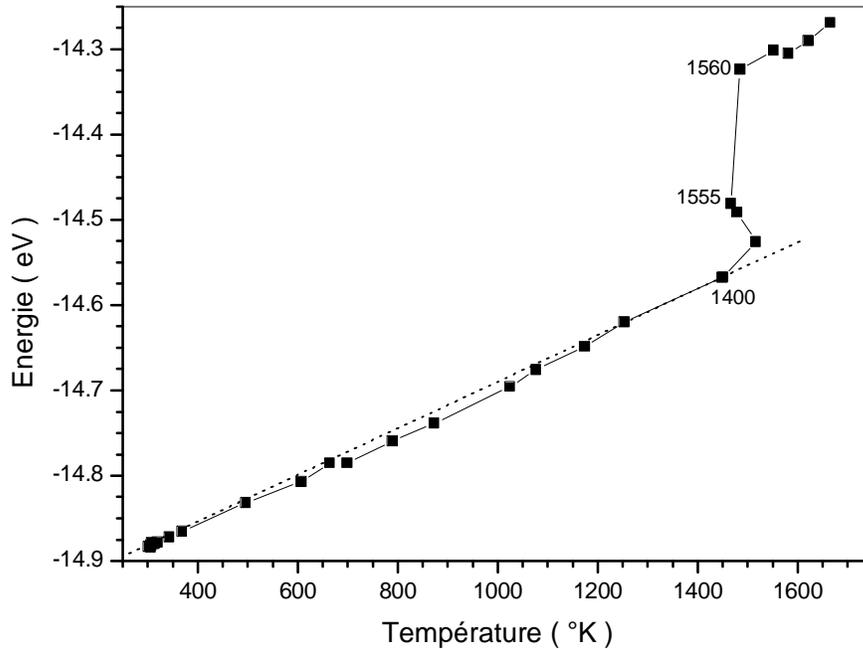


Figure I-13 : Variation de l'énergie du système en fonction de la température

La variation brusque est révélatrice du changement de phase qui s'opère à l'intérieur du système, ce qui nous permet d'estimer la température de fusion entre 1550°K et 1560°K normalement elle est située au milieu de cet intervalle, on propose donc la valeur :

$$T_f = 1555^{\circ}\text{K}$$

D'après la partie linéaire, la capacité calorifique à volume constant et par atome a la valeur :

$$C_v = 26.27 \text{ J/}^{\circ}\text{K.mole}$$

I-8-2-Le déplacement quadratique moyen :

Le déplacement quadratique moyen nous donne des renseignements sur les propriétés du transport dans la structure ; tel que le coefficient de diffusion que l'on peut déduire à partir de la relation suivante :

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle V_i(t) \times V_i(0) \rangle dt \dots\dots\dots(I-52)$$

Qui se réduit à :

$$D = \frac{1}{2d} \langle (n(t) - n(0))^2 \rangle \dots\dots\dots(I-53)$$

Où d représente la dimension du système qui égale à 3 pour les structures à trois dimensions.

En général D dépend de la température et de la nature du système. Pour voir sa variation, nous avons tout d'abord calculé le déplacement quadratique moyen à différentes températures. L'étude de ce coefficient, permet de comprendre la nature de la diffusion et déduire son énergie d'activation. La variation de D avec la température est représentée sur la figure (I-14), la courbe suit une variation exponentielle qui obéit à une loi de la forme :

$$D(T) = A \cdot \exp\left[\frac{T}{T_0}\right] \quad , \quad \text{avec} \quad A = 7.8241 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{S}, \quad \text{et} \quad T_0 = 169.96^\circ\text{K}$$

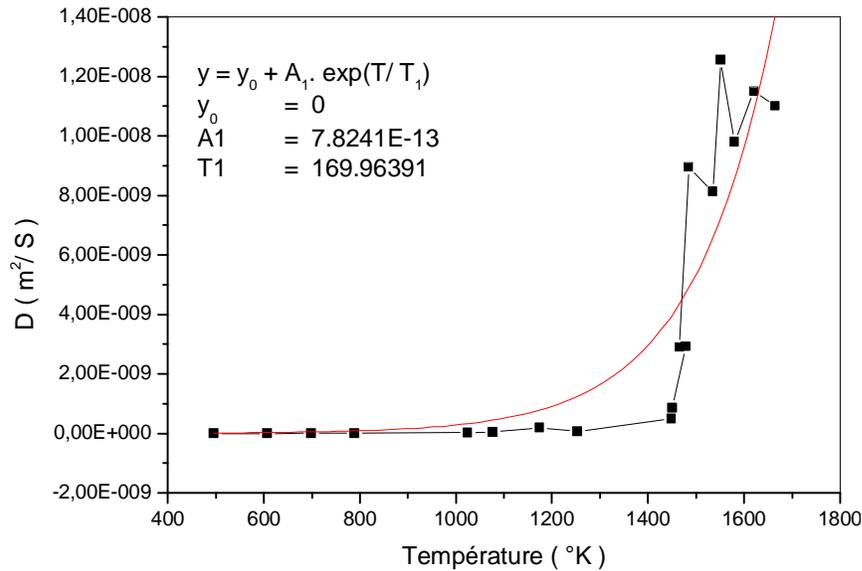


Figure I-14 : Le coefficient de diffusion calculé entre 500°K et 1600°K .

Si le phénomène de diffusion obéit à la loi d'Arrhenius, l'expression de D aura la forme :

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{KT}\right]$$

D_0 est une constante qui dépend de la nature du système, E_a est l'énergie d'activation de la diffusion, c'est la barrière de potentiel qui empêche les atomes de diffuser. Cette relation peut s'écrire sous la forme :

$$\ln(D) = \ln(D_0) - \frac{E_a}{K} \frac{1}{T}$$

Si D_0 et E_a sont des constantes, cette relation est alors une droite, sa pente nous donne la valeur de l'énergie d'activation (voir figure I-15). Nous trouvons dans ce cas une énergie d'activation à

haute température :

$$E_{a2} = 5.744 \text{ eV}$$

A basse température, on trouve une énergie d'activation de l'ordre de :

$$E_{a1} = 0.7614 \text{ eV}$$

7.5 fois plus faible que celle à haute température, ce qui explique le manque de diffusion dans ce dernier cas.

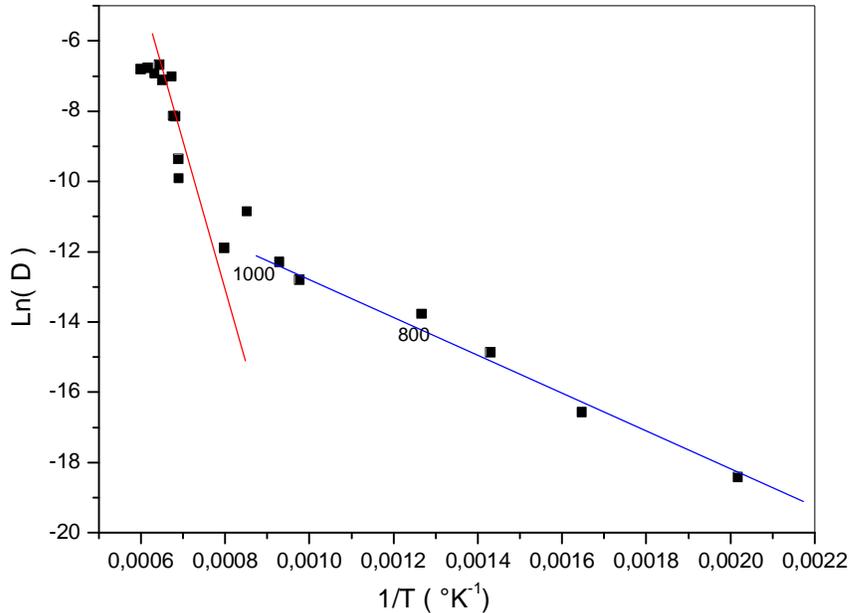


Figure I-15 : variation de $\text{Ln}(D)$ en fonction de $1/T$

I-8-3-La fonction de distribution des angles de liaisons :

La fonction de distribution des angles de liaisons calculée à différentes température est représentée sur la figure (I-16). Dans cette figure on remarque la présence du pic principal entre 106° et 110° , en augmentant la température ce pic diminue au moment de la transition à l'état liquide, le pic à 60° devient important.

La répartition des angles sur un large domaine entre(40° et 180°) confirme que la structure est désordonnée, mais la présence du pic 60° , montre que cette structure a gardé des séquelles de l'état liquide, et d'ailleurs c'est l'une des reproches que l'on formule envers la méthode de trempé rapide.

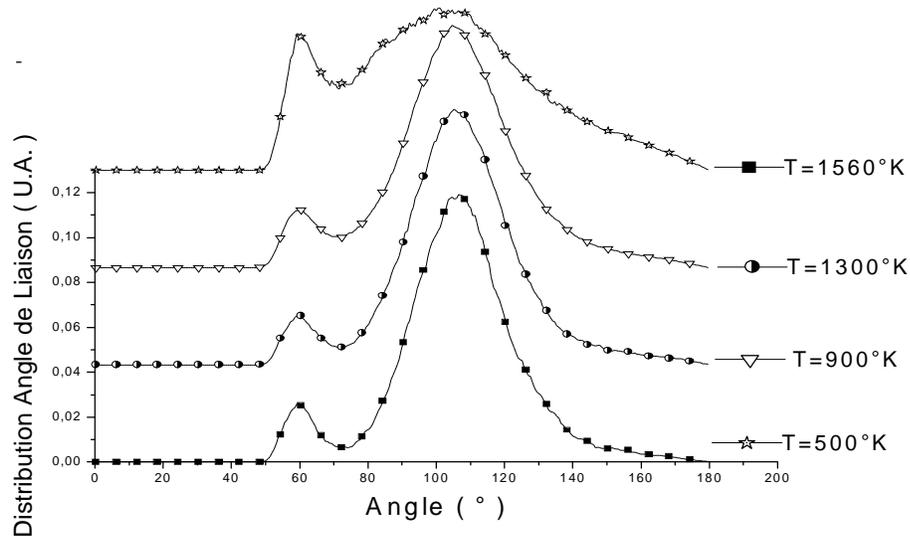


Figure I-16 : La fonction de distribution des angles de liaison à différentes températures

I-8-4-La fonction de distribution radiale :

La figure (I-17) montre la variation de $g(r)$ en fonction de la température, on remarque que les pics ne bougent pas mais perdent de leurs intensités et disparaissent au moment de la transition vers l'état liquide.

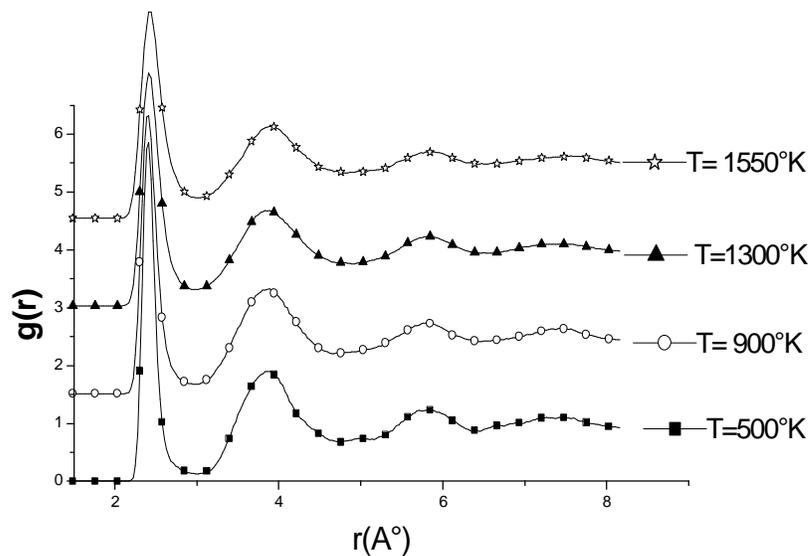


Figure I- 17 : Variation de la fonction de distribution radiale avec la température

I-8-5-La densité d'état électronique :

Le plus important dans ce cas est l'évolution du pseudo-gap avec la température, dans ce sens la figure (I-18) montre la variation de la densité d'état électronique en fonction de la température,

nous remarquons que la largeur des bords du gap est pratiquement constante alors que les population des niveaux situés au milieu de la bande interdite augmente avec la température et se remplit complètement au moment de la transition. Ce qui confirme le fait que l'état liquide du silicium est métallique.

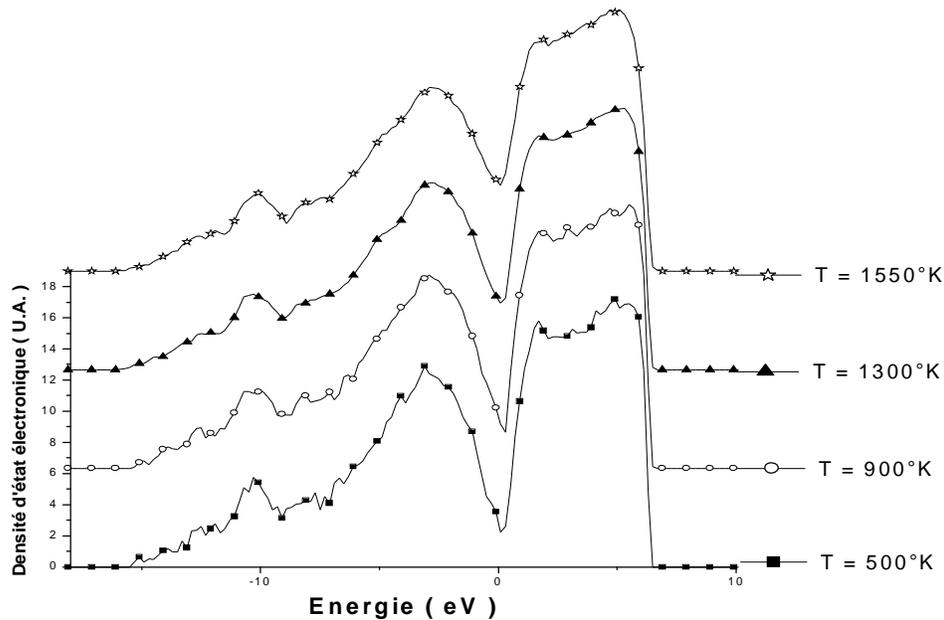


Figure I-18 : La variation de la densité d'état électronique à différentes températures

I-8-6-La coordination atomique :

Dans le tableau suivant on a reporté les valeurs des différentes coordinations atomiques en fonction de la température pour l'état amorphe, la coordination moyenne a aussi été calculée et représentée sur la figure (I-19) où on remarque une évolution linéaire à basse température jusqu'à $T = 1100^{\circ}\text{K}$ puis une augmentation régulière jusqu'au point de fusion.

$T^{\circ}\text{K}$	500	700	800	900	1100	1200	1300	1400	1500	1550
Z_{moy}	4,270	4,259	4,267	4,268	4,275	4,312	4,316	4,206	4,251	4,364
Z_3	0,023	0,020	0,023	0,025	0,031	0,026	0,031	0,033	0,033	0,047
Z_4	0,721	0,724	0,714	0,699	0,690	0,681	0,669	0,745	0,704	0,657
Z_5	0,221	0,232	0,235	0,245	0,249	0,247	0,248	0,191	0,215	0,245
Z_6	0,029	0,019	0,022	0,029	0,027	0,042	0,045	0,03	0,031	0,041

Tableau I-4 : L'évolution des différentes coordinations atomiques en fonction de la température

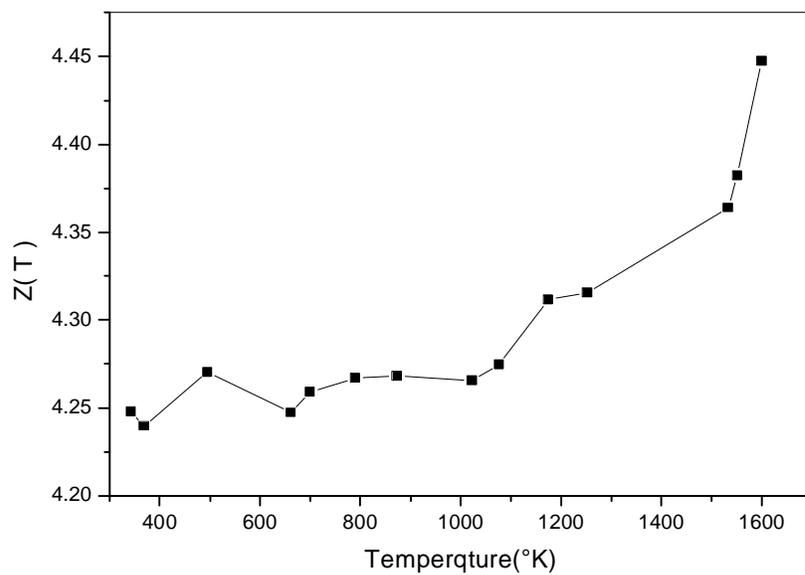


Figure I-19 : La variation de la coordination atomique moyenne en fonction de la temperature

CHAPITRE II

MODELE DE TERSOFF

II-1-Introduction :

Il y a beaucoup de problèmes en physique, chimie et sciences des matériaux qui exigent pour leurs solutions la connaissance de l'énergie totale du système d'atomes sous la forme d'une fonction des coordonnées atomiques. Dans plusieurs cas, des progrès considérables ont été réalisés en utilisant les principes de la mécanique quantique. Cependant pour les problèmes qui exigent de grands systèmes, ou nécessitent des moyennes statistiques, le calcul en mécanique quantique s'avère jusqu'à présent impossible parce qu'il est numériquement intensif.

Malgré les succès qui ont été réalisés, il reste des problèmes que l'on ne peut résoudre qu'au delà des calculs ab-initio. Une solution, est de construire un potentiel interatomique empirique $E(\mathbf{r})$, qui donne l'énergie totale d'un groupe de particules sous la forme d'une fonction mathématique des coordonnées (\mathbf{r})[31].

Ces dernières années, beaucoup d'études ont été consacrées au développement de modèles simples de potentiels d'interaction dans le cas des systèmes complexes, en particulier pour les semi conducteurs.

La forme fonctionnelle des potentiels proposés peut être classée en deux types différents d'interaction :

-Le potentiel à deux corps : l'interaction entre les atomes (i, j) est indépendante des atomes k , il a été utilisé pour la première fois dans l'étude des gaz rares, les métaux simples et les systèmes hautement ionisés, cependant il s'avère très pauvre dans le cas des matériaux plus complexes. les plus connus dans ce type, sont ceux de Lennard-Jones, et de Morse (forme exponentielle), ils décrivent des configurations atomiques arbitraires.

-Le potentiel à plusieurs corps : dans ce modèle l'interaction entre les atomes (i, j) est influencées par les atomes k qui sont l'environnement de cette liaison ; c'est le cas des matériaux covalents comme le silicium, le carbone et le germanium,...

il est construit pour décrire efficacement, les petites distorsions de l'état fondamental dans la majorité des systèmes complexes; tel que la structure diamant des semi-conducteurs, peut être, le plus connu dans ce cas est le modèle de Keating. Ces potentiels sont utiles pour la description des phonons et les déformations élastiques, mais ils le sont moins quand il s'agit de l'énergies des états, qui diffèrent qualitativement de l'état tétraédriques.

Dans le cas d'un potentiel à N -corps, l'énergie d'interaction d'un système de particules peut être écrite sous la forme :

$$E = \sum_i V_i(r_i) + \sum_{i,j} V_2(r_i, r_j) + \sum_{i,j,k} V_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad \dots \dots \dots (II-1)$$

Où r_n est la position de la particule n , et V_m le potentiel à m -corps. Le premier terme correspond au potentiel à un corps qui est le potentiel extérieur (constant). Les termes d'ordres supérieurs, décrivent les interactions entre les particules, le potentiel V_2 est, connu sous le nom de potentiel à deux corps. Vient dans l'ordre successif, les potentiels à trois corps, quatre corps....

Pour mieux décrire les propriétés des matériaux covalents, une première étape est d'introduire le potentiel à trois corps, ce terme peut stabiliser les structures ouvertes par la favorisation des angles de liaisons correspondant à la structure diamant.

Stillinger et Weber ont été les premiers à proposer un potentiel interatomique englobant les interactions à deux et à trois corps, et ils l'ont utilisé dans la simulation dynamique moléculaire du silicium fondu. Un autre potentiel a été proposé par Pearson et al [32].

Malgré que ces deux potentiels peuvent décrire un certains nombre relativement limité de propriétés, et qu'ils ouvrent de nouvelles approches et trouvent de nouvelles applications; il est encore tôt de dire quelles sont les propriétés qui sont les mieux décrites.

En particulier Biswas et Hamann ont critiqué ces formes qui ne peuvent décrire, même qualitativement, le comportement de structures non tétraédriques du silicium.

Pour remédier à ce genre d'inconvénients, Ils ont suggéré que le potentiel à trois corps n'est pas adéquat pour la description de l'énergie de cohésion de silicium dans un large intervalle de liaisons et de coordinations, alors qu'un potentiel à quatre ou cinq corps est difficile à traiter et contient un grand nombre de paramètres à déterminer, ils ont proposé une forme fonctionnelle qui ne respecte pas la formulation présentée plus haut: deux corps, trois corps,...

J.Tersoff, dans sa démarche pour construire un potentiel précis et maniable, a abandonné les termes supérieurs à trois corps, l'idée centrale est que; dans un système réel, l'ordre de liaisons (la longueur de liaison) dépend de l'environnement local, en particulier, la liaison interatomique est d'autant plus faible qu'il y a de proches voisins, à cause de son rôle crucial, il a introduit explicitement cet ordre dans l'expression du potentiel [33].

II-2-Le potentiel de Tersoff :

J.Tersoff à proposé un potentiel applicable aux matériaux covalents comme le Silicium, le carbone et les composés de carbure de silicium.

Où il considère que l'ordre de liaison dépend de l'environnement local de chaque atome (la force de chaque liaison), un atome avec peu de voisins forme une liaison plus forte qu'un atome avec plus de voisins; les matériaux caractérisés par un nombre minimal de proches voisins, possèdent des structures beaucoup plus stables.

Le potentiel proposé par J.Tersoff dans ce cas comprend trois formes (T_1 , T_2 , T_3), dont l'expression générale est :

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \dots\dots\dots (II,2)$$

$$V_{ij} = f_c(r_{ij}) [a_{ij} f_R(r_{ij}) - B_{ij} f_A(r_{ij})] \dots\dots\dots (II,3)$$

E est l'énergie totale du système, r_{ij} la distance entre les atomes i et j

f_R représente l'énergie répulsive, et f_A l'énergie attractive

f_c est une fonction de coupure, elle limite la portée des interactions

B_{ij} est le nouveau paramètre proposé par J.Tersoff, il représente la mesure de l'ordre de liaison

Ces fonctions ont les expressions suivantes :

$$f_R(r) = A \exp(-I_1 r)$$

$$f_A(r) = -B \exp(-I_2 r)$$

$$f_c(r) = \begin{cases} 1, \dots\dots\dots r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \text{Sin} \left[\frac{p}{2} \frac{(r - R)}{D} \right], \dots\dots\dots R - D < r < R + D \\ 0, \dots\dots\dots r > R + D \end{cases} \dots\dots\dots (II,4)$$

R est choisie pour comprendre la coquille des plus proches voisins seulement

Pour le premier modèle (T_1), l'expression de B_{ij} est :

$$B_{ij} = B_0 \exp\left(-\frac{Z_{ij}}{b}\right)$$

$$\text{Avec : } Z_{ij} = \sum_{k \neq i, j} \left[\frac{W(r_{ik})}{W(r_{ij})} \right]^n \times [c + \exp(-d \cos q_{ijk})]^{-1} \dots\dots\dots (II,5)$$

$$w(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) \exp(-I_2 r_{ij}) \dots\dots\dots (II, 6)$$

Z_{ij} Représente le poids des liaisons en compétition avec la liaison (i,j) . q_{ij} est l'angle entre les liaisons (i,j) et (i,k) .

J.Tersoff a remarqué qu'à cause de la forme de Z_{ij} , le potentiel diverge très souvent, et a dû proposer une deuxième forme plus stable dans le cas de la structure diamant, connue sous le nom (T_2) . Dans ce modèle, le coefficient B_{ij} prend la forme :

$$B_{ij} = \left(1 + b^n z^n_{ij}\right)^{-\frac{1}{2n}} \dots\dots\dots (II,7)$$

$$z_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) g(q_{ijk}) \exp\left[-\frac{1}{3} \left(\frac{r_{ij} - r_{ik}}{r_0}\right)^3\right] \dots\dots\dots (II,8)$$

$$g(q) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{\left[d^2 + (h - \cos q)^2\right]} \dots\dots\dots (II,9)$$

Où q_{ijk} est l'angle entre les liaisons (i, j) et (i, k) .

Les modèles (T_2) et (T_3) ont la même forme fonctionnelle, et diffèrent seulement dans les valeurs des paramètres

Le modèle (T_2) a été conçu pour étudier les phénomènes de surface, alors que (T_3) est proposé dans le cas des propriétés en volume, c'est la raison pour laquelle notre travail s'est limité à ce dernier.

II-2-1 Paramètres utilisés dans les potentiels T_2 et T_3 :

Dans le tableau suivant nous avons reporté les paramètres utilisés dans les modèles (T_2) et (T_3) :

Paramètre	T_2	T_3
A (eV)	3264.7	1830.8
B (eV)	95.373	471.18
λ_1 (\AA^{-1})	3.2394	2.4799
λ_2 (\AA^{-1})	1.3258	1.3722
b	0.33675	1.0999×10^{-6}
n	22.956	0.78734
c	4.8381	1.0039×10^5
d	2.0417	16.218
h	0.0	-0.59826
λ_3 (\AA^{-1})	1.3258	1.7322
R (\AA)	3.0	2.85
D (\AA)	0.2	0.15

Tableau(II-1) : Paramètres utilisés dans les deux modèles (T_2) et (T_3)

II-3-La Dynamique moléculaire :

a-Introduction :

Nous avons utilisé un deuxième programme appelé *TersoffMD.F*, élaboré aussi au sein du laboratoire par Mr A.Benzagouta depuis trois ans, la simulation MD est beaucoup plus rapide que dans le modèle TB (pas de diagonalisation de la matrice Hamiltonien); la première étape consacrée au calcul des forces agissants sur les atomes, permet par intégration, de remonter jusqu'à leurs trajectoires, ensuite on calcule l'énergie, la température et les différents paramètres de la simulations.

b-Description du programme TersoffMD :

C'est un programme écrit en langage *Fortran 90*, il est composé, du programme principal *TersoffMD.F*, et de plusieurs sous-programmes, qui sont :

- Sous-programme *bondlength*: calcule la fonction de distribution des longueurs de liaisons
- Sous-programme *correlate* : calcule la fonction de distribution radiale
- Sous-programme *init_pos* : définit les positions initiales
- Sous-programme *init_vel* : définit les vitesses initiales
- Sous-programme *md* : la boucle de dynamique-moléculaire, il intègre les équations de mouvement, incrémente le pas de temps, et appelle les sous programmes.
- Sous-programme *meandisp* : calcule le déplacement atomique quadratique moyen
- Sous-programme *nearangle* : calcule la distribution angulaire et la coordination atomique
- Sous-programme *force* : calcule les forces d'interaction et l'énergie potentielle
- Sous-programme *temper* : calcule la température
- Sous-programme *pression* : calcule la pression
- Sous-programme *V_correlat* : calcule la fonction d'autocorrélation des vitesses et la densité d'état de vibration
- La fonction *RANI* : génère des nombres aléatoires dans l'intervalle]0,1[

Le programme principal *TersoffMD.F* :

- 1- Fixe les conditions de la simulation : nombre de particules, température, nombre d'itération, vitesse de chauffage ou de trempe,
- 2- Lecture et écriture des paramètres nécessaires à la simulation.
- 3- Appel les sous-programmes.

Il peut fonctionner aussi dans les deux ensembles :

- *Micro-canonique* ou *NVE*, utilisée pour obtenir l'équilibre de la structure.
- *Canonique* ou *NVT*, sert pour le chauffage du système.

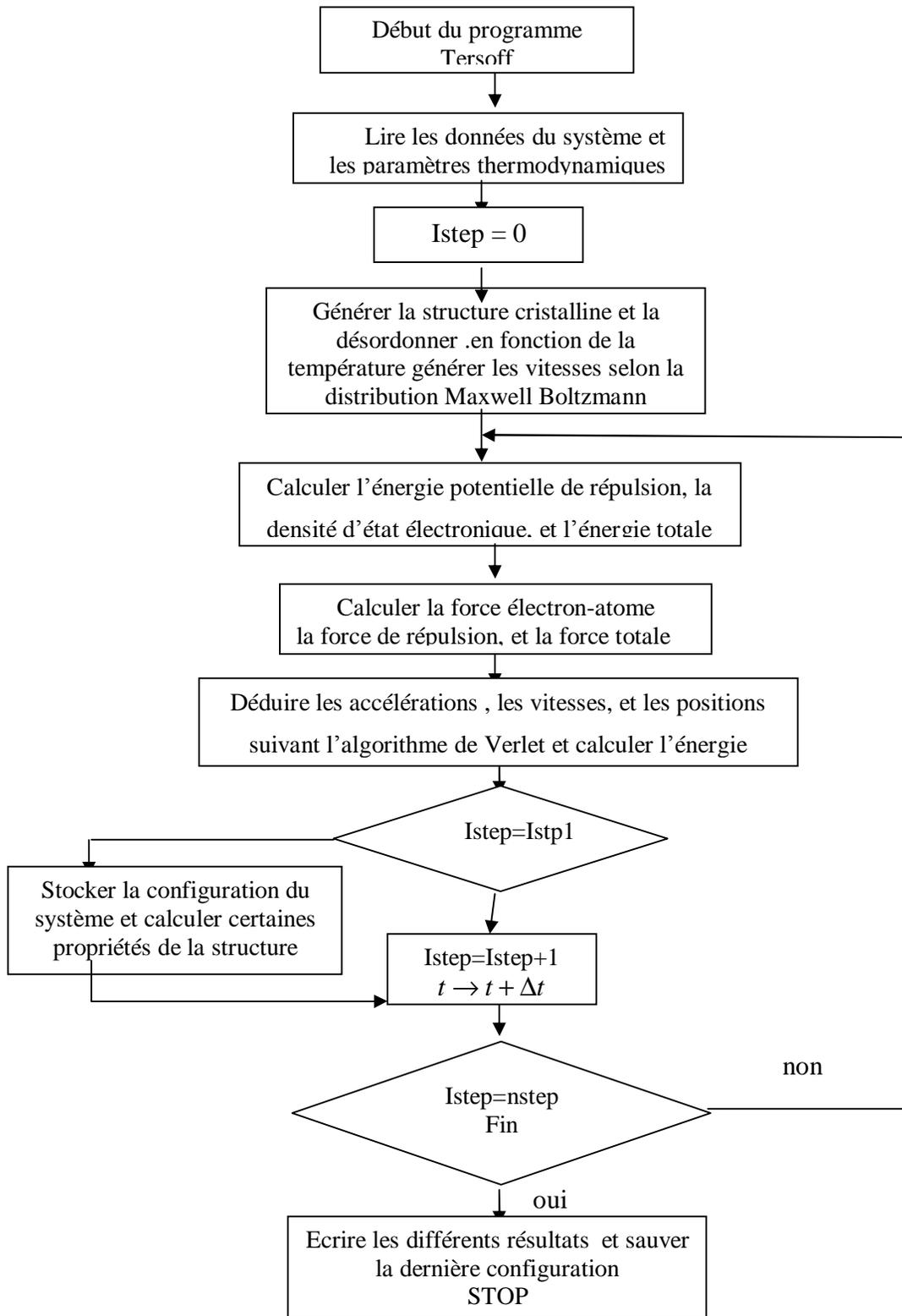


Figure 15 : Organigramme de TERSOFFMD.F

II-4-La configuration initiale :

De la même manière, le nombre d'atomes a été fixé à **216**, repartis sur une structure diamant de dimension : $16.35 \times 16.35 \times 16.35 \text{ \AA}^3$. Les conditions aux limites périodiques ont été appliquées dans les trois directions, pour l'intégration des équations de mouvement, l'algorithme de vitesse de Verlet, connu pour sa stabilité a été utilisé. Le pas de temps utilisé durant toute la simulation était $dt = 1.01 \text{ fs}$, suffisamment rapide pour observer les modes de vibrations les plus élevés.

II-5-Résultats de la simulation :

a-La phase de chauffage:

On est partis d'une température initiale fixée à **300°K**, on a commencé le chauffage par palier de **100°K**, entre deux phases consécutives de chauffage, nous opérons toujours une phase de relaxation, nécessaire pour ramener le système de nouveau à l'équilibre. La durée de relaxation varie d'une phase à l'autre selon la situation qui se présente. Lorsque on a atteint la température de **3550°K**, la structure a complètement fondu, dans le but de bien équilibrer cette phase, la relaxation a duré un temps suffisamment long de l'ordre de $t = 15262 \text{ fs}$.

Le résultat de cette relaxation est reporté sur la figure (II-1), où nous observons le même phénomène de surchauffe, dû aux conditions aux limites périodiques appliquées au système, à la fin, la température est tombée à **2700°K**

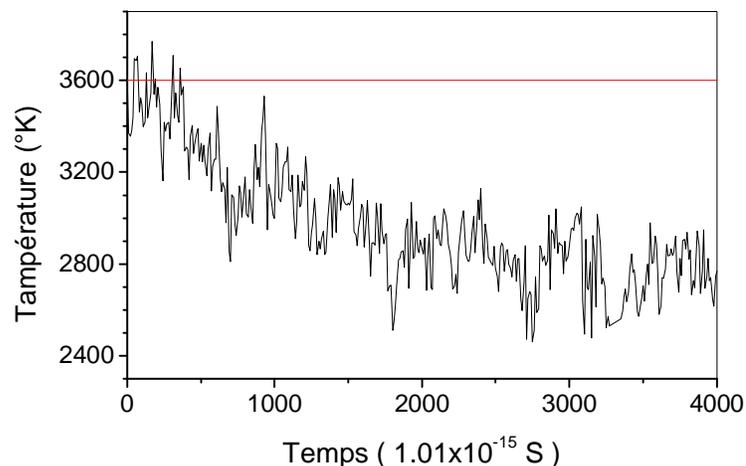


Figure II-1 : Variation de la température du système, lors de la relaxation à $T = 3550^\circ\text{K}$.

b-La phase de trempe rapide :

Après l'équilibration de la structure à $T = 3550^{\circ}\text{K}$, nous avons entamé un refroidissement rapide vers la température ambiante (300°K), ce procédé contribue à empêcher la recristallisation et bloquer les atomes dans leurs positions dans la phase liquide désordonnée. Cette opération a duré 3300fs , que l'on a fait suivre d'une relaxation pendant un temps suffisamment long. A la fin de la simulation, La température d'équilibre s'est stabilisée autour de $T_e = 387.32^{\circ}\text{K}$. voir figure (II-2)

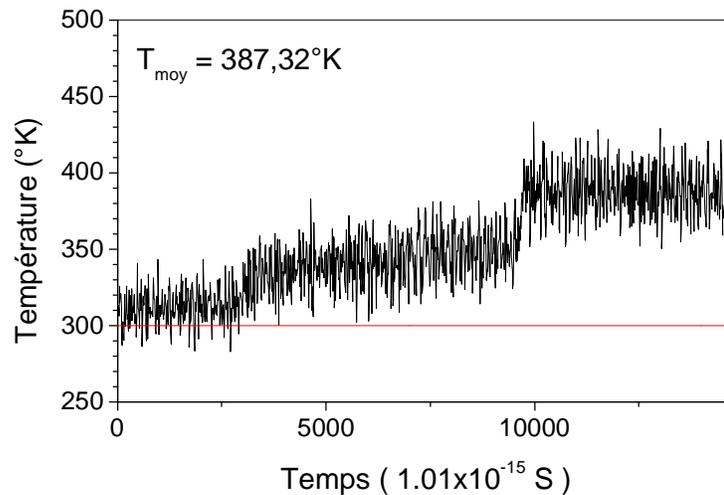


Figure II-2 : Evolution de la température du système lors de la relaxation à $T = 300^{\circ}\text{K}$.

II-6-Etude de la structure amorphe:

A la fin de cette relaxation, on obtient une structure plus au moins amorphe suivant les conditions qui ont entourées la simulation. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'étude des propriétés structurales et dynamiques de la structure générée, ce qui peut nous éclairer sur les conditions optimales pour obtenir un bon état amorphe. Et à la fin nous étudierons l'influence que peut avoir la température sur la structure.

Nous allons étudier en particulier, la distribution des angles de liaisons, la fonction de distribution radiale, et le nombre de coordination atomique, les fonctions caractéristiques de la structure.

II-6-1-La distribution des angles de liaisons:

La figure (II-3) représente la fonction de distribution des angles de liaisons, elle s'étend sur l'intervalle (45° , 178°), la présence du pic principale situé à 107.24° , montre la prédominance de

la structure tétraédrique. Les angles supérieurs à 120° , représente des configurations de liaisons pendantes, mais avec des proportions négligeables, la présence du deuxième pic à 53.69° avec une intensité moindre, peut être attribué à la présence de triplets, cette configuration est due un peu à ce qui reste de l'état liquide après la trempe rapide.

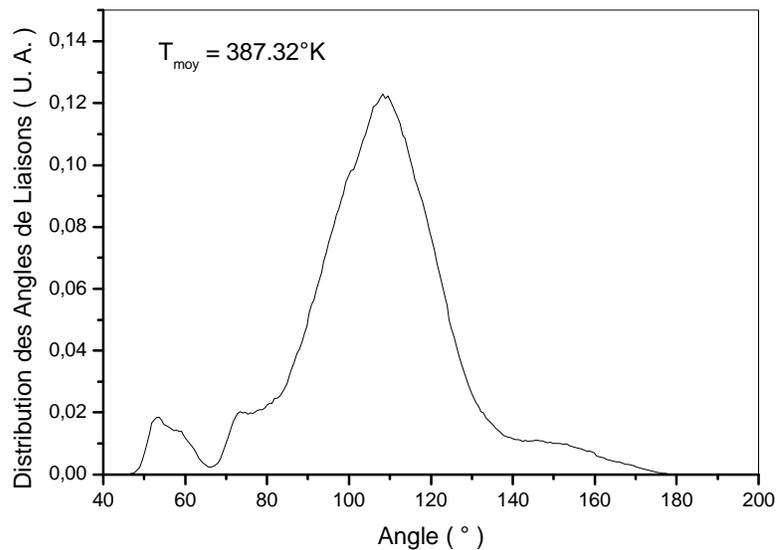


Figure II-3 : la distribution des angles de liaisons de a-Si calculée à $T = 300^\circ\text{K}$.

II-6-2-La fonction de distribution radiale :

La fonction de distribution radiale est représentée sur la figure (II-4), les pics des proches voisins sont moins prononcés dans ce modèle. Le premier pic est situé à $r_1 = 2.38481 \text{ \AA}$, suivi d'un petit pic qui vient juste après le minimum avec $r'_2 = 2.98442 \text{ \AA}$, le second pic est situé à $r_2 = 3.85658 \text{ \AA}$, le troisième pic à $r_3 = 5.76443 \text{ \AA}$, et le quatrième à $r_4 = 7.39973 \text{ \AA}$.

On remarque que le minimum entre les premier et second pics est situé à $r_{min} = 2.84815 \text{ \AA}$, il est utilisé dans la définition de la distance de coupure du potentiel, dans notre cas, $r_c = 3 \text{ \AA}$. Il faut aussi remarquer que la plus courte liaison a une longueur $r_0 = 2.11226 \text{ \AA}$.

Si l'on revient à la fonction de distribution radiale expérimentale (voir chapitre I), le premier pic se trouve à 2.41 \AA , le second et troisième pic se trouvent respectivement à 3.83 \AA et 5.82 \AA . Ces deux fonctions sont donc en bon accord avec ceux du premier modèle et avec l'expérience.

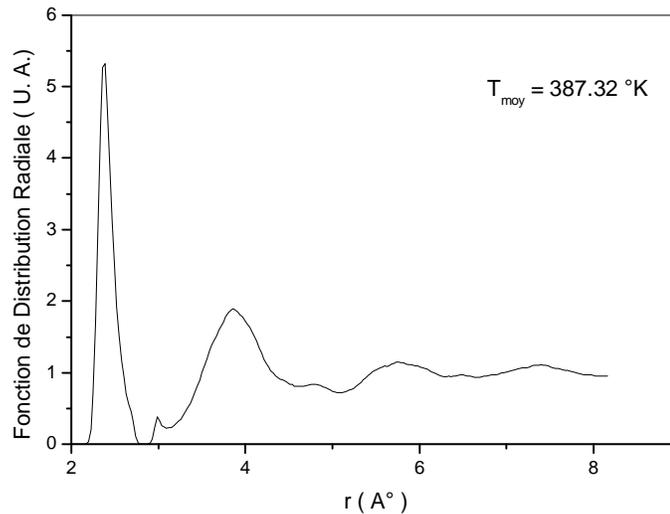


Figure II-4 : La fonction de distribution radiale de a-Si calculée à $T = 300\text{°K}$.

II-6-3-La coordination atomique :

Nous avons calculé la coordination atomique à $T = 300\text{°K}$, sur plusieurs intervalles, les valeurs moyennes des différentes coordinations sont reportées dans le tableau (II-2)en bas, et la courbe est représentée sur la figure (II-5).

Coordination	proportion
Z = 3	0,00926
Z = 4	0,68068
Z = 5	0,26256
Z = 6	0,03967
Z = 7	0,00559
Z = 8	0,00204

Tableau II-2 : les coordinations atomiques moyennes calculées à $T = 300\text{°K}$.

On remarque la présence des coordinations 3, 4, 5, 6, 7 et 8. avec $Z = 4$ avec **68.068%** est dominante, $Z = 5$ représente **26.26%**, $Z = 6$ de l'ordre de 3% et $Z = 3$ de l'ordre de 1% seulement, $Z = 7, 8$ sont négligeables. On trouve une coordination atomique moyenne à cette température :

$$Z_m = 4.35855$$

Supérieure à 4, mais légèrement supérieure à celle du modèle *TBMD*, on peut dire que la structure est un peu plus désordonnée. La présence des coordinations T_3 et T_5 , ... est l'une des causes de l'apparition des états localisés dans la bande interdite.

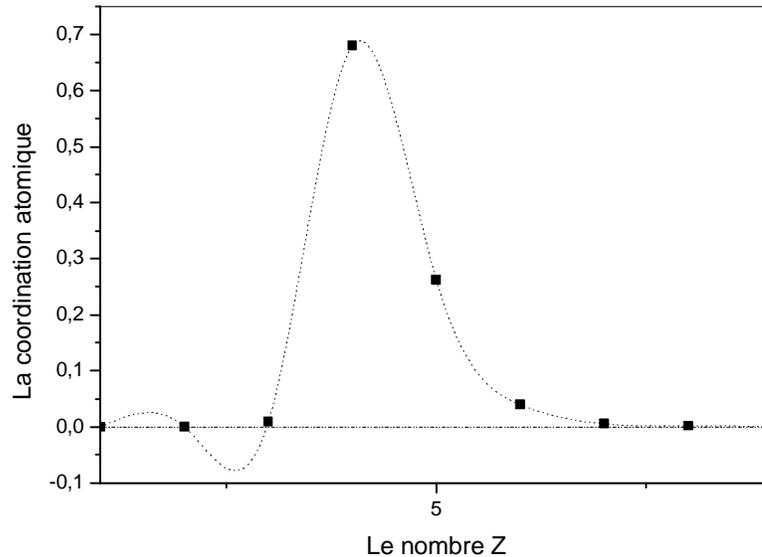


Figure II-5 : Variation des coordinations atomiques en fonction du nombre Z .

Pour les propriétés dynamiques, nous avons étudié la fonction d'autocorrélation des vitesses, ce qui nous permettra de déduire la densité d'état de vibration, en utilisant les transformées de Fourier, mais cette dernière n'a pas été calculée pour la simple raison que le sous programme n'a pas été intégré dans le programme principal. D'un autre coté nous avons aussi étudié le déplacement quadratique moyen et le coefficient de diffusion en fonction de la température. Le phénomène de diffusion est pratiquement absents pour les températures inférieures à 1000°K , ce qui justifie l'absence de résultats pour le moment.

II-6-4-La fonction d'auto-corrélation des vitesses :

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la fonction d'autocorrélation des vitesses, nous permet en particulier la détermination de la densité d'état de vibration atomique obtenue par transformée de Fourier.

La figure (II-6), représente la variation de la fonction d'autocorrélation calculée au cours du temps à $T = 300^{\circ}\text{K}$. A l'équilibre thermodynamique, cette fonction s'annule au bout d'un temps τ , ce qui est bien remarquable sur la figure. La taille du système provoque des fluctuations.

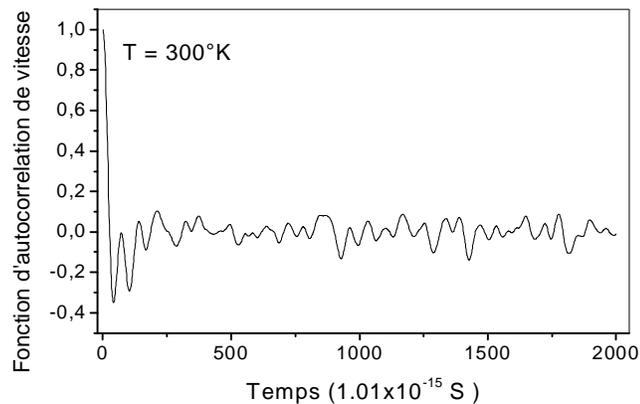


Figure II-6 : La fonction d'auto-corrélation des vitesses calculée à $T = 300^{\circ}\text{K}$.

II-7-Etude des propriétés de l'état amorphe en fonction de la température :

Au début le système, se trouve à la température $T_0 = 300^{\circ}\text{K}$, puis on le fait chauffer par palier de $DT = 100^{\circ}\text{K}$ qui dure un temps moyen de l'ordre de $t = 2000\text{fs}$, suivie d'une autre phase de relaxation nécessaire pour le maintenir à l'équilibre, avec un temps qui peut différer d'une température à l'autre, tout dépend de l'état d'équilibre du système.

Lorsque on a atteint la température ($T = 1600^{\circ}\text{K}$), la structure a complètement fondu et une nouvelle transition s'est opérée de l'état amorphe vers l'état liquide sans l'apparition de phénomène de surchauffe, peut être a cause de l'absence d'un état complètement ordonné (l'état cristallin).

II-7-1-Evolution de la coordination atomique avec la température :

Dans le tableau (II.3), nous avons reporté la variation de la coordination atomique avec la température entre 300°K et 3200°K , et sur la figure (II-7) la coordination atomique moyenne; où l'on constate :

- De 300° à 1600°K , la coordination moyenne est constante et égale à celle de 300°K , (voir Figure II-7). La coordination $Z = 4$ diminue légèrement et $Z = 5$ augmente dans le même ordre et

devient plus importante.

- De **1700°K** à **2500°K**, on observe une augmentation sensible de **Z= 6**, cela peut être expliqué par le début de la fusion, car **Z = 6** est importante dans la phase liquide, les autres coordinations varient peu. Par contre la coordination moyenne augmente régulièrement.
- Au-delà de **2500°K** , toutes les coordinations tendent vers des valeurs constantes, la coordination moyenne a une valeur plus grande entre **4.8** et **4.93**, peut être la fin de la fusion (état liquide).

$\Gamma(^{\circ}\text{K})$	300	800	1200	1600	1800	2000	2200	2400	2600	2800	3000	3200
Z = 3	0.03	0	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.05	0.03	0.04	0.04
Z = 4	0.63	0.62	0.61	0.64	0.62	0.60	0.55	0.42	0.33	0.35	0.35	0.31
Z = 5	0.31	0.33	0.34	0.29	0.32	0.29	0.32	0.40	0.41	0.4	0.41	0.41
Z = 6	0.03	0.05	0.05	0.05	0.05	0.09	0.10	0.13	0.17	0.14	0.17	0.2
Z = 7	0.00	0.00	0	0.00	0.01	0	0.02	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03
Z = 8	0	0	0	0	0	0	0	0.0	0.01	0.01	0.00	0.02

Tableau II-3 : Evolution de la coordination atomique avec la température.

Dans la figure (II-7), la variation la plus remarquable se situe entre **2000°K** et **2500°K**, nous pensons qu'il y a transition amorphe-liquide, et l'on peut affirmer que la température de fusion est située dans l'intervalle **1600-2500°k**.

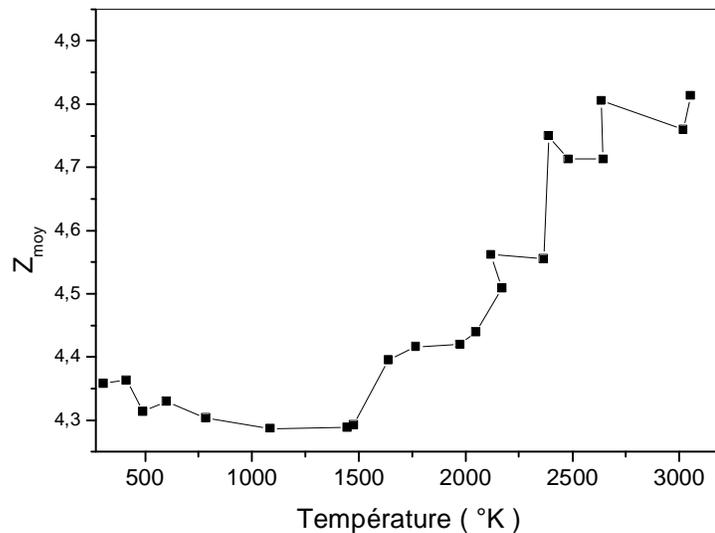


Figure II-7 : Evolution de la coordination atomique moyenne en fonction de la température.

II-7-2-Le déplacement quadratique moyen :

Parmi les propriétés dynamiques les plus importantes, nous avons étudié, le déplacement quadratique moyen, qui va nous permettre de déterminer le coefficient de diffusion atomique (Voir relations : chapitre I) et d'obtenir des informations sur les propriétés de transport dans le matériau.

Sur la figure (II-8) nous avons représenté la variation du déplacement quadratique moyen en fonction de la température, où l'on remarque une augmentation régulière du déplacement quadratique moyen.

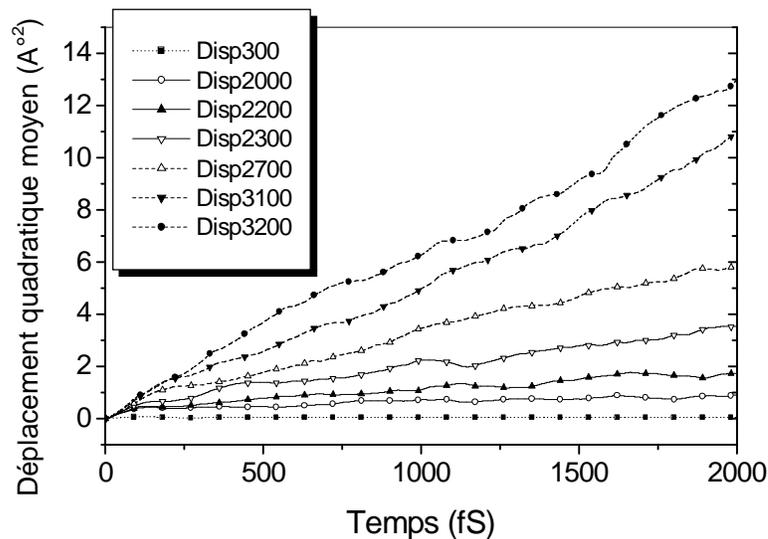


Figure II-8 : Evolution du déplacement quadratique moyen avec la température.

II-7-3-Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la température :

D'après la figure (II-9), le coefficient D obéit à une loi en exponentiel de la forme :

$$D = A \exp(T/T_0)$$

avec : $A = 5.7086 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{S}$, et $T_0 = 614.37605 \text{ }^\circ\text{K}$

on déduit l'énergie d'activation de la diffusion, si l'on écrit le coefficient D sous la forme :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{Où} \quad \ln(D) = \ln(D_0) - \frac{E_a}{kT}$$

d'après la figure (II-10), la courbe possède deux tangentes , une à basse température(inférieurs à 1400°K) avec une énergie d'activation : $E_{a1} = 0,1292 \text{ eV}$

L'autre à haute température, et une énergie d'activation : $E_{a2} = 1,1715 \text{ eV}$

Ce changement du coefficient de diffusion est dû, lui aussi à la transition vers l'état liquide entre

1600°K et **2500°K**, l'augmentation de l'énergie d'activation est due à l'augmentation de la mobilité des atomes dans l'état liquide. D'après les valeurs des énergies d'activations, on remarque qu'à basse température celle-ci est neuf fois plus faible que celle à haute température, ce qui explique le manque de la diffusion à basse température.

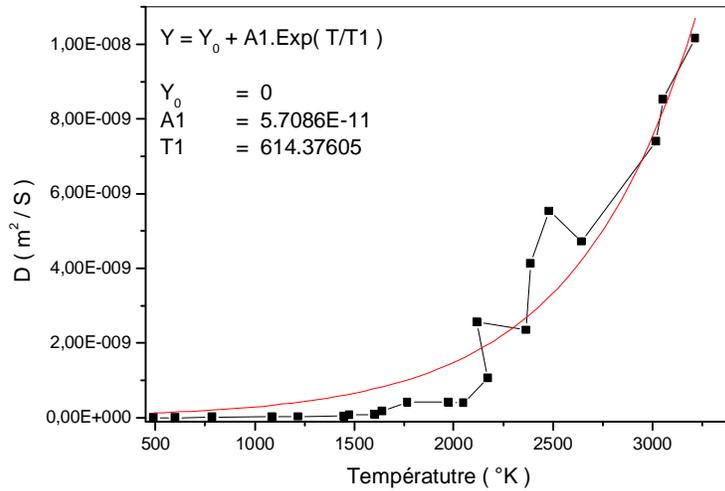


Figure II-9 : La variation du coefficient de diffusion en fonction de la température.

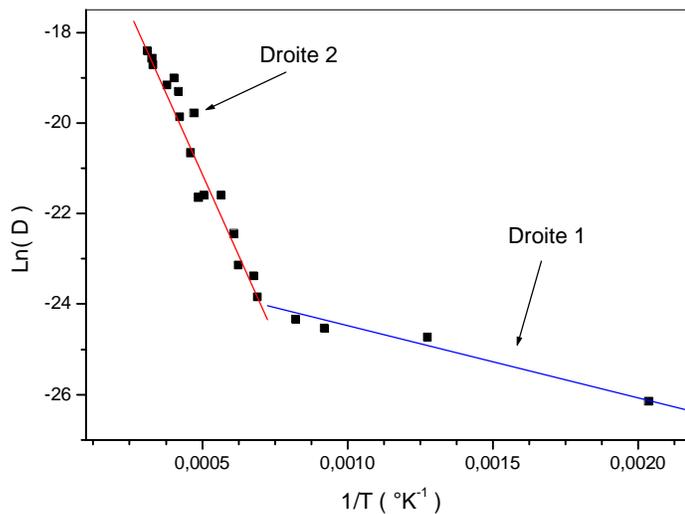


Figure II-10 : Variation de $\ln(D)$ en fonction de $1/T$.

II-7-4-Capacité calorifique à volume constant :

1-Le cas c-Si : selon la figure (II-11), la variation de l'énergie à basse température, est linéaire et donne une valeur de C_v , de l'ordre de :

$$C_v = 25.38 \text{ J/mole.}^\circ\text{K}$$

de l'ordre de $3R$. Mais à l'approche de $T = 3600^\circ\text{K}$ on constate une variation brusque et irrégulière indiquant le passage à l'état liquide

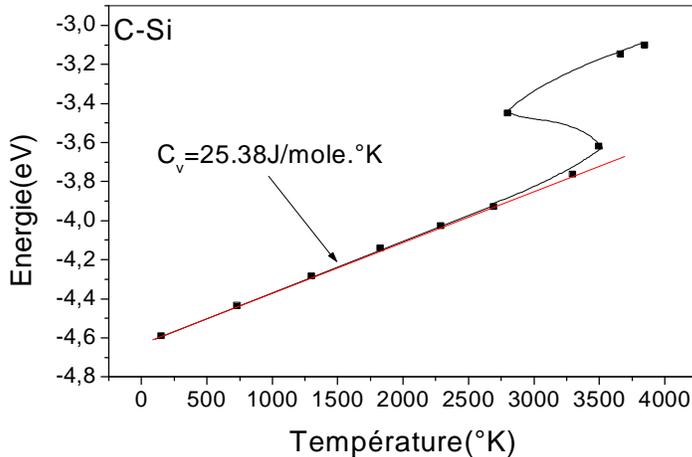


Figure II-11 : Variation de l'énergie de c-Si en fonction de la température.

2-Le cas a-Si : D'après la figure (II-12), on constate deux domaines de variation:

- Au dessous de 1500°K , une variation linéaire avec C_v , de l'ordre de :

$$C_v = 21.2 \text{ J/mole}^\circ\text{K}$$

Une valeur proche de $3R$, mais entre 1500°K et 2100°K , une variation irrégulière de la courbe, à cause de la transition vers l'état liquide.

- Au-dessus de 2100°K , une variation linéaire, mais une C_v , de l'ordre de :

$$C_v = 37.37 \text{ J/mole}^\circ\text{K}$$

Correspondant à l'état liquide, ce qui montre que dans ce cas la fusion s'est faite à : $T_f = 1888^\circ\text{K}$, une valeur très proche de la valeur expérimentale.

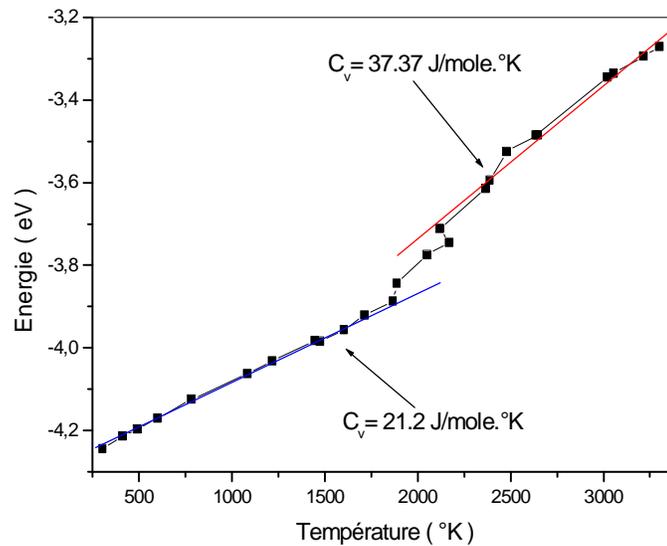


Figure II-12 : Variation de l'énergie de a-Si en fonction de la température

II-7-5-La distribution des angles de liaisons :

Nous avons reporté sur la figure (II-13), la variation de la distribution des angles de liaisons en fonction de la température, nous remarquons que la courbe reste identique jusqu'à la température $T = 2000^\circ\text{K}$, puis elle se met à changer très lentement, le pic de 109° devient plus large mais plus aplati, et le pic de 60° remonte doucement, ce qui veut dire que la structure s'est désorganisée encore plus pendant le chauffage.

Nous remarquons qu'à cause du nombre important des courbes, nous nous sommes limités aux données inférieures à 1600°K .

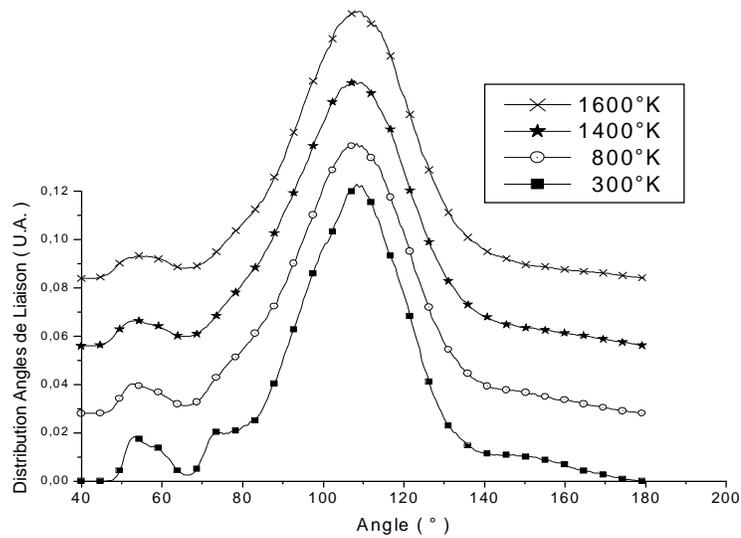


Figure II-13 : Variation de la distribution des angles de liaison en fonction de la température.

II-7-6-La fonction de distribution radiale :

La fonction de distribution radiale est représentée sur la figure (II-14), on remarque que les pics gardent les mêmes positions, mais s'élargissent et baissent d'intensité, les deux premiers pics sont toujours présents, par contre les autres s'évanouissent à partir de **2200°k**, le minimum entre les deux premiers pics remonte régulièrement.

De la même manière, nous avons omis de représenter les courbes supérieures à **1600°K** .

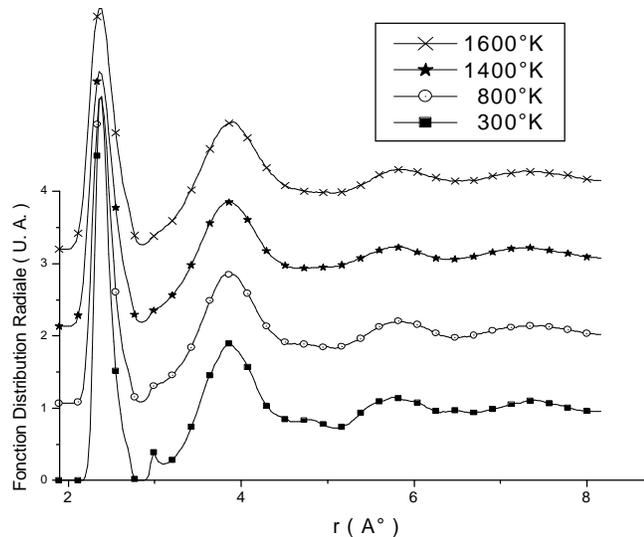


Figure II-14 : Variation de la fonction de distribution radiale en fonction de la température.

CHAPITRE III

MODELE DE STILLINGER-WEBER

III-1-Introduction :

Le potentiel de Stillinger-Weber est le premier potentiel adapté au cas des matériaux covalents tel que le Silicium et le Germanium.

Il a été publié en 1985[34], (dans la revue phys. , Rev .B 31 ,5262-5271) et gagné une grande popularité. Il a été utilisé par la suite dans de nombreuses études, à cause des avantages qu'il présente ; sa simplicité et sa meilleure description du silicium cristallin.

Ce potentiel décrit les deux états du silicium ; cristallin et liquide. La description des liaisons dans le silicium exige que le potentiel prédit le réseau Diamant (chaque atome a quatre proches voisins dans une répartition tétraédrique) dans la configuration la plus stable la direction des liaisons est introduite dans le potentiel de Stillinger-Weber à travers le développement de l'énergie potentiel à trois corps.

Le dernier terme est la fonction de coupure qui délimite la portée du potentiel à une distance de coupure r_c [35].

III-2-Le potentiel de Stillinger-Weber pour le silicium :

Stillinger et Weber ont développé un potentiel, qui décrit correctement les propriétés des deux états du silicium ; cristallin et liquide, il a été construit pour donner une correcte température de fusion. Le potentiel est devenu si populaire puisque il permet de mieux décrire des propriétés autres que celles pour lesquelles il a été construit.

Ce potentiel à la forme suivante :

$$V(r_1, r_2 \dots r_n) = \sum_i V_1(i) + \sum_{\langle ij \rangle} V_2(i, j) + \sum_{\langle ijk \rangle} V_3(i, j, k) + \dots + V_n(1 \dots N)$$

$$V_2(r_{ij}) = e f_2 \left(\frac{r_{ij}}{s} \right)$$

$$V_3(r_i, r_j, r_k) = e f_3 \left(\frac{r_i}{s}, \frac{r_j}{s}, \frac{r_k}{s} \right)$$

V_2 représente le terme du potentiel à deux corps, et V_3 le terme du potentiel à trois corps

La fonction f_i est une forme générale qui a une symétrie translationnelle [21], s'écrit :

$$i=2, \quad f_2(r_{ij}) = \begin{cases} A(Br^{-q} - r^{-p})e^{\frac{1}{r-a}} & \dots\dots\dots r < a \\ 0 & \dots\dots\dots r \geq a \end{cases}$$

Le terme du potentiel à deux corps avec une coupure gaussienne à ($r_c = a$)

$$i = 3, \quad f_3(r_i, r_j, r_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \mathbf{q}_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \mathbf{q}_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \mathbf{q}_{ikj})$$

Où θ_{jik} représente l'angle entre les liaisons (ij) et (ik)

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \mathbf{q}_{jik}) = I \exp \left[\mathbf{g}(r_{ij} - a)^{-1} + \mathbf{g}(r_{ik} - a)^{-1} \right] \cos \mathbf{q}_{jik} + \frac{1}{3} \Big)^2$$

$q = 109.47$ représente la liaison tétraédrique régulière, qui correspond à $\cos q = 1/3$.

Dans le tableau suivant nous avons reporté les paramètres utilisés dans le modèle de potentiels de Stillinger-Weber [35] pour le cas du silicium:

e	$2.1672eV$
s	$2.0951 A^\circ$
A	7.0496
B	0.60222
p	4
a	1.80
l	21.0
g	1.20

III-3-Description du programme Dinmol.F:

C'est un programme écrit en langage fortran90, constitué d'un programme principal *Dinmol.F* et d'un ensemble de sous programmes et une seule fonction qui génère des nombres aléatoires, ces sous-programmes sont :

- Sous-programme *bondlength*: calcule la fonction de distribution des longueurs de liaisons
- Sous-programme *correlate* : calcule la fonction de distribution radiale
- Sous-programme *init_pos* : définit les positions initiales
- Sous-programme *init_vel* : définit les vitesses initiales

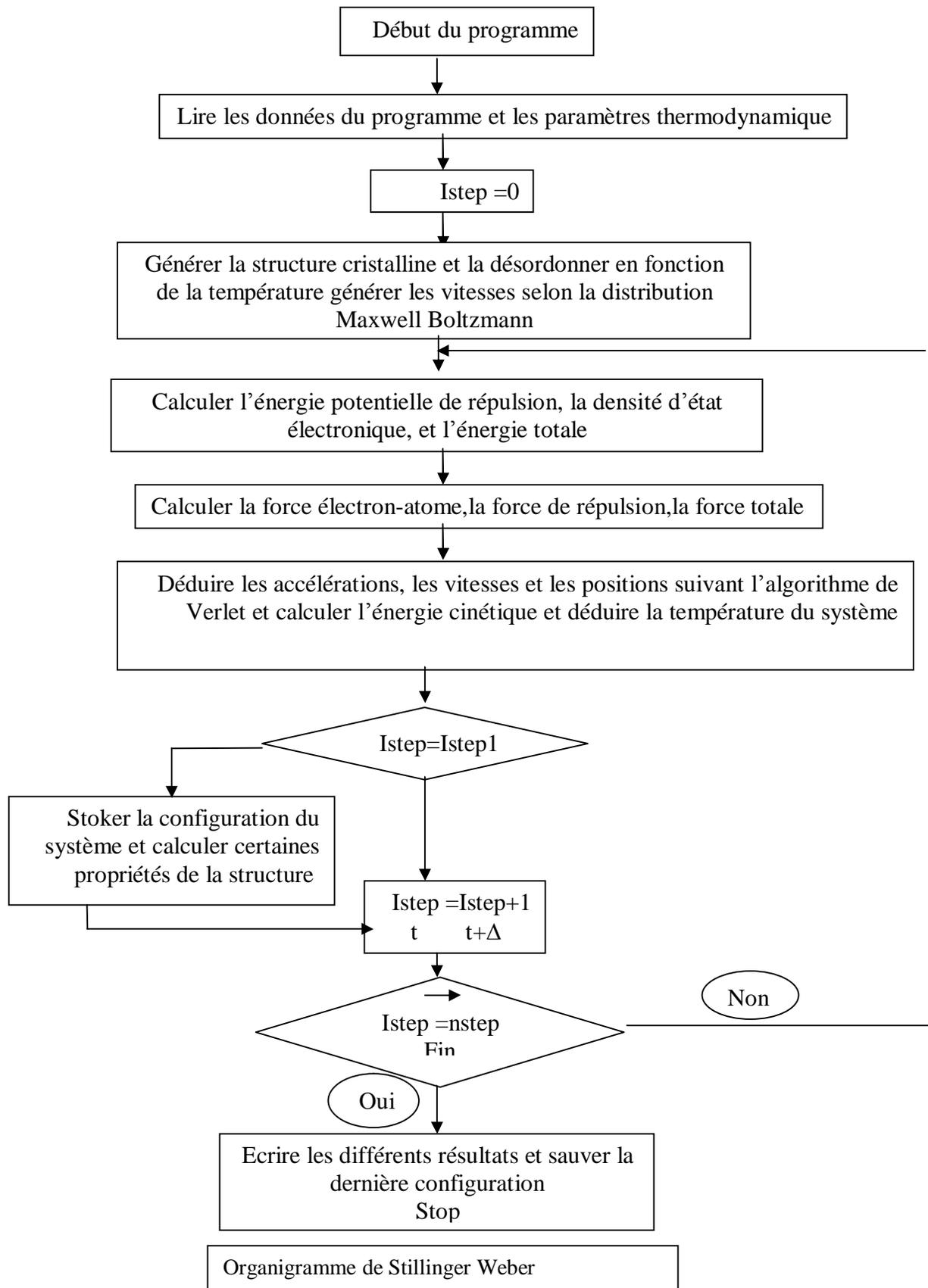
- Sous-programme *md* : la boucle de dynamique-moléculaire, il intègre les équations de mouvement, incrémente le pas de temps, et appelle les sous programmes.
- Sous-programme *meandisp* : calcule le déplacement atomique quadratique moyen
- Sous-programme *nearangle* : calcule la distribution angulaire et la coordination atomique
- Sous-programme *force* : calcule les forces d'interaction et l'énergie potentielle
- Sous-programme *temper* : calcule la température
- Sous-programme *pression* : calcule la pression
- Sous-programme *V_correlat* : calcule la fonction d'autocorrélation des vitesses et la densité d'état de vibration
- La fonction *RANI* : génère des nombres aléatoires dans l'intervalle]0,1[

Le programme principal *Dinmol.F* : comme pour le programme *TersoffMD.F*, ce programme :

- 1- Fixe les conditions de la simulation : nombre de particules, température, nombre d'itération, vitesse de chauffage ou de trempe,
- 2- Lecture et écriture des paramètres nécessaires à la simulation.
- 3- Appel les sous-programmes.

De la même manière, il peut fonctionner dans les deux ensembles statistiques suivants :

- *Micro-canonique* ou *NVE*, utilisée pour obtenir l'équilibre de la structure.
- *Canonique* ou *NVT*, sert pour le chauffage du système.



III-4-La configuration initiale :

Nous avons utilisé la même structure des deux chapitres précédent : (**216** atomes, **$16.35 \times 16.35 \times 16.35 \text{ \AA}^3$**). De la même manière, les conditions aux limites périodiques ont été appliquées dans les trois directions, et l'intégration des équations de mouvement, se fait à l'aide de l'algorithme de vitesse de Verlet, et un pas de temps égal $dt=1.01fs$.

III-5-Résultats de la simulation :

a-La phase de chauffage:

comme pour les deux autres cas, nous sommes partis toujours de la température ambiante :

$T_a = 300^{\circ}\text{K}$, le chauffage se fait par palier de 100°K , entre deux phases consécutives de chauffage, nous opérons toujours une phase de relaxation, nécessaire pour ramener le système de nouveau à l'équilibre, avec des durées de relaxation variables selon la situation. Lorsque on a atteint la température de 1320°K , la structure a complètement fondu, le temps de relaxation pour cette température a été suffisamment long de l'ordre de $t = 9595 \text{ fs}$. Sur la figure (III-1), nous avons reportés l'évolution de la température pendant la relaxation, il y a apparition du phénomène de surchauffe comme pour les autres cas, la température finale est tombée à 837.5°K .

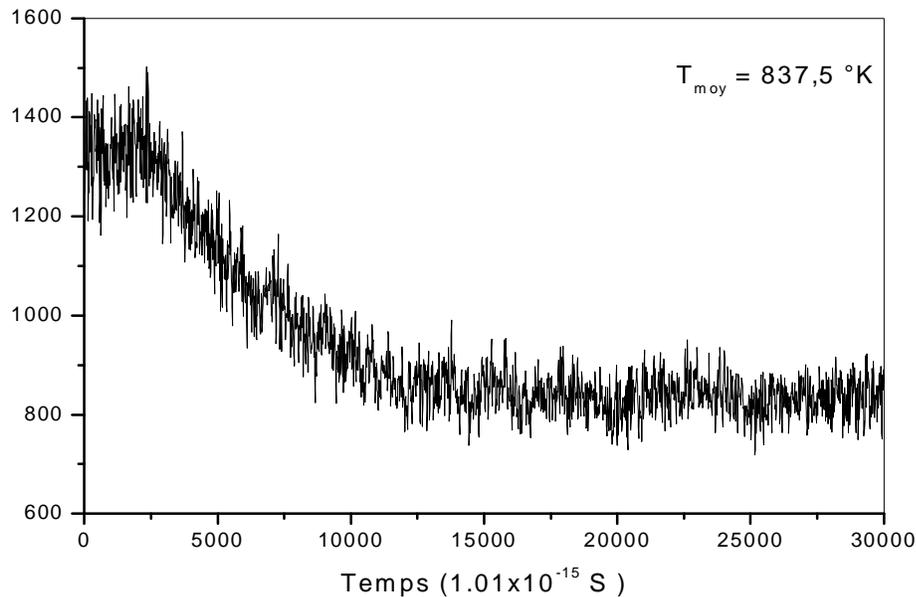


Figure III-1 : Variation de la température du système, lors de la relaxation à $T = 1320^{\circ}\text{K}$.

b-La phase de trempe rapide :

Une fois l'équilibration à $T = 1320^{\circ}\text{K}$ est terminée, la structure a subi un refroidissement rapide vers la température ambiante (300°K), dans le but d'empêcher la recristallisation et figer le système dans la phase liquide. Cette opération a duré 1010 fS , suivi d'une relaxation suffisamment long, qui donne à la fin une température d'équilibre $T_e = 383^{\circ}\text{K}$, voir figure (III-2).

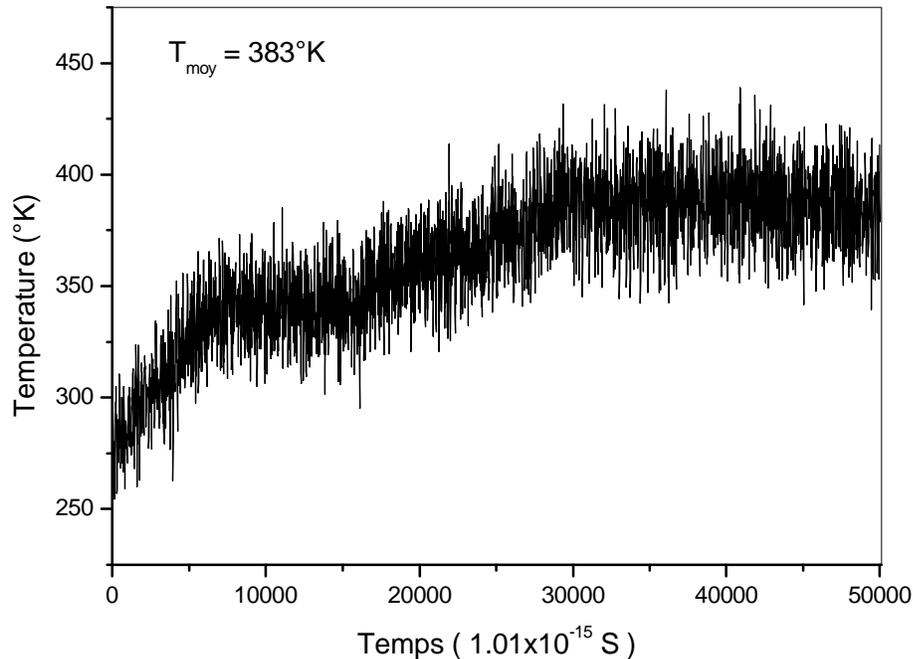


Figure III-2 : Evolution de la température du système lors de la relaxation à $T = 300^{\circ}\text{K}$.

III-6-Etude de la structure amorphe :

La structure que l'on obtient à la fin de relaxation, est normalement un état amorphe plus ou moins ordonné, cela dépend des conditions de la simulation.

Comme première caractérisation, nous allons en premier étudier les propriétés structurales et dynamiques de cet état, ce qui permet de déterminer les conditions optimales pour obtenir une bonne structure amorphe.

Par la suite, nous étudierons l'effet que peut avoir la température sur les propriétés de la structure. En particulier, on étudie la distribution des angles de liaisons, la fonction de distribution radiale, et le nombre de coordination atomique, qui sont, les fonctions caractéristiques de la structure.

III-6-1-La distribution des angles de liaisons:

La fonction de distribution des angles de liaisons représentée sur la figure (III-3), s'étend sur un intervalle allant de (53° , 175°), centrée sur le pic situé à 107.4° , elle montre une variation gaussienne pratiquement régulière sans la présence d'aucun pic secondaire à 60° , ce qui montre une bonne structure tétraédrique, avec une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 31° . Les angles supérieurs à 120° , représentent des configurations de coordinations **3**, correspondants donc aux liaisons pendantes, avec des proportions faibles.

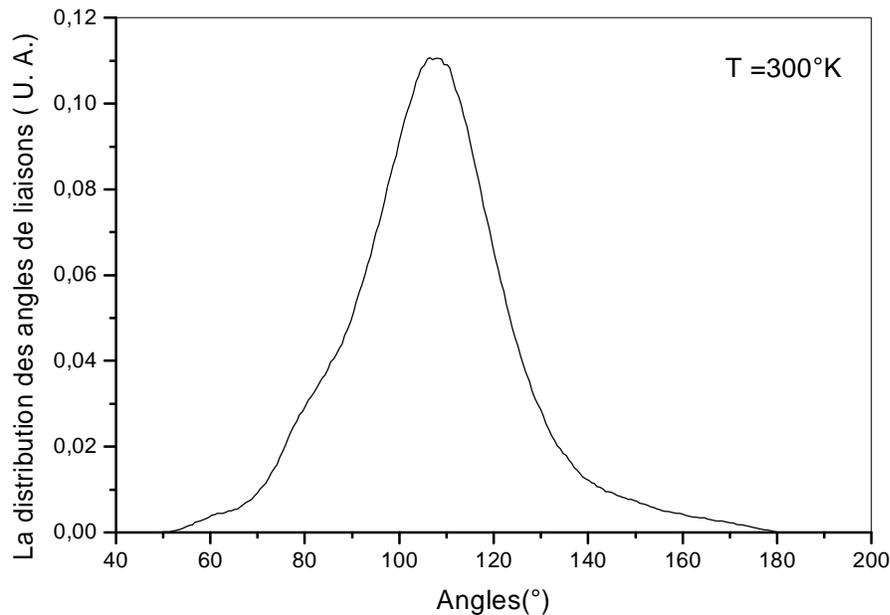


Figure III-3 : La fonction de distribution des angles de liaisons à $T = 300^\circ\text{K}$.

III-6-2-La fonction de distribution radiale :

La fonction de distribution radiale représentée sur la figure (III-4), montre la présence des pics des trois premiers proches voisins seulement, premier pic est situé à $r_1 = 2.40269 \text{ \AA}$ avec une hauteur $h_1 = 3.92$, le second pic se trouve à $r_2 = 3.86874 \text{ \AA}$ et une hauteur $h_2 = 1.71$, le troisième pic à $r_3 = 5.82347 \text{ \AA}$ avec une hauteur $h_3 = 1.125$. Le minimum entre les premier et second pics est situé à $r_{min} = 2.9185 \text{ \AA}$ avec une hauteur $h_{min} = 0.291$, nous avons utilisé une distance de coupure du potentiel égale à $r_c = 2.8 \text{ \AA}$, la plus courte liaison a une longueur $r_0 = 2.05 \text{ \AA}$.

Si l'on compare ces résultats à ceux de la fonction de distribution radiale expérimentale (voir chapitre I), nous pouvons dire que le premier et le troisième pics se situent aux mêmes distances, alors que le second pic se trouve un peu plus loin.

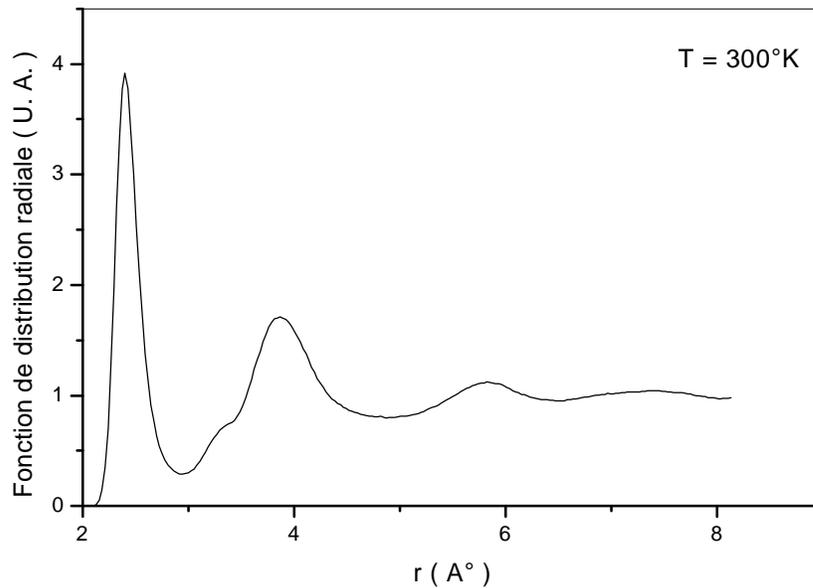


Figure III-4 : La fonction de distribution radiale de a-Si calculée à $T = 300^{\circ}\text{K}$.

III-6-3-La coordination atomique :

La coordination atomique calculée à $T = 300^{\circ}\text{K}$ sur plusieurs intervalles, est reportée dans le tableau (III-1), la courbe est représentée sur la figure (III-5).

Coordination	proportion
$Z = 1$	$5,231E-5$
$Z = 2$	$0,00169$
$Z = 3$	$0,03788$
$Z = 4$	$0,7196$
$Z = 5$	$0,23389$
$Z = 6$	$0,00688$
$Z = 7$	$3,241E-6$

Tableau III-1 : les coordinations atomiques moyennes calculées à $T = 300^{\circ}\text{K}$.

Les coordinations en présence sont : $Z = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ et 7 . le maximum pour $Z = 4$ avec $71,96\%$, $Z = 5$ avec $23,389\%$, $Z = 3$ à $3,7\%$ et $Z = 6$ inférieur à 1% , et $Z = 1, 2,$ et 7 sont négligeables. La coordination atomique moyenne calculée à cette température est de l'ordre de :

$$Z_m = 4,20623$$

Elle est aussi supérieure à 4 , mais inférieure à celle des deux autres modèles. Nous remarquons que la présence des coordinations T_3 et T_5 , ... est l'une des causes qui font apparaître des états localisés dans le gap.

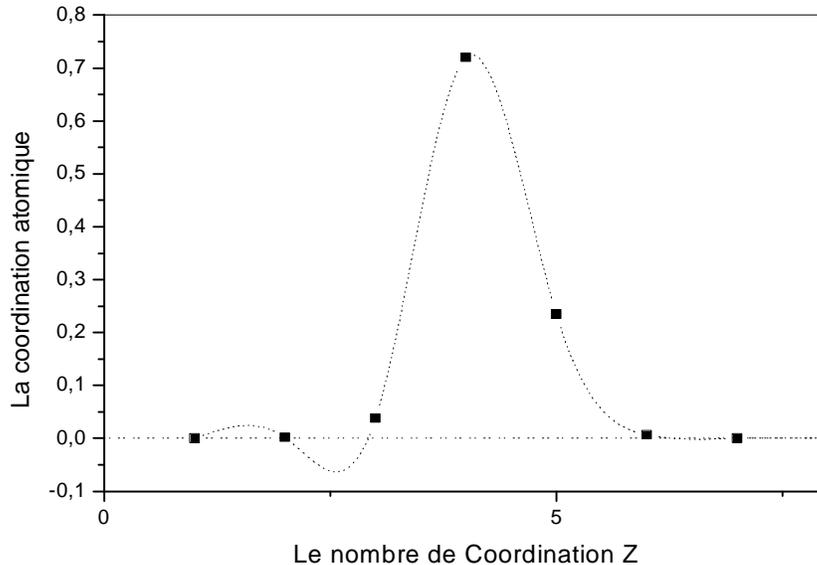


Figure (III-5) : Variation des coordinations atomiques en fonction du nombre Z à $T = 300^{\circ}\text{K}$.

Dans l'étude des propriétés dynamiques, nous n'avons pas pu calculé la fonction d'autocorrélation des vitesses, du fait que le sous-programme V-correlat n'a pas été intégré au programme principal, nous pensons que cela n'affecte pas la portée de cette étude.

D'un autre coté nous avons calculé le déplacement quadratique moyen et déduit le coefficient de diffusion atomique à $T = 300^{\circ}\text{K}$, et en fonction de la température. D'après les résultats obtenus, le phénomène de diffusion n'apparaît qu'à partir de $T = 800^{\circ}\text{K}$, ce qui justifie l'absence de résultats à température ambiante.

III-7-Etude des propriétés de l'état amorphe en fonction de la température :

Après la relaxation effectuée à la fin de la phase de trempe rapide vers la température ambiante, le système se trouve à la température $T_0 = 300^{\circ}\text{K}$, on le fait chauffer par palier de $DT = 100^{\circ}\text{K}$ pendant des temps moyens de l'ordre de $Dt = 2000fs$, suivi d'une phase de relaxation nécessaire pour le ramener à l'équilibre, qui peut durer des temps plus au moins longs suivant la température, tout dépend de l'état d'équilibre du système.

Lorsque la température atteint $T = 1320^{\circ}\text{K}$, la structure a complètement fondu et le système a

subi une nouvelle transition de l'état amorphe vers l'état liquide.

Nous remarquons dans cette dernière transition l'absence de phénomène de surchauffe, peut être à cause de l'absence d'un état complètement ordonné (liaisons plus faibles).

III-7-1-Evolution de la coordination atomique avec la température :

Dans le tableau (III.2), nous avons reporté la variation de la coordination atomique avec la température entre 300°K et 2200°K , et sur la figure (III-6) la coordination atomique moyenne, où l'on constate :

- De 300°K à 1800°K , la coordination moyenne décroît régulièrement de 4.21 pour $T = 380^{\circ}\text{K}$ à 3.69 pour $T = 1850^{\circ}\text{K}$.

La coordination $Z = 4$ diminue d'une façon remarquable de 0.72 à 0.42 , par contre $Z = 5$ diminue légèrement de 0.234 à 0.17 , mais $Z = 3$ augmente considérablement de 0.038 à 0.3 .

- De 1800°K à 2200°K , on observe un ralentissement de la coordination moyenne qui se stabilise autour de la valeur 3.66 , celle de l'état liquide.

La même observation pour les autres coordinations qui continuent à évoluer dans le même sens mais avec moins d'ampleur, ce qui est explicable par la transition à l'état liquide.

T (°K)	300	700	1000	1200	1400	1600	1900	2200
Z = 2	0,0017	0,0084	0,0348	1,28E-4	0,06	0,0747	0,0868	0,0956
Z = 3	0,0379	0,0918	0,2076	0,016	0,2645	0,2869	0,3041	0,3128
Z = 4	0,7196	0,6631	0,5194	0,9816	0,4608	0,4355	0,4123	0,3977
Z = 5	0,2339	0,2262	0,2176	0,0022	0,1891	0,1751	0,1654	0,1603
Z = 6	0,0069	0,0099	0,0174	5,553E-5	0,0190	0,0191	0,0197	0,0208

Tableau III-2 : Evolution de la coordination atomique avec la température

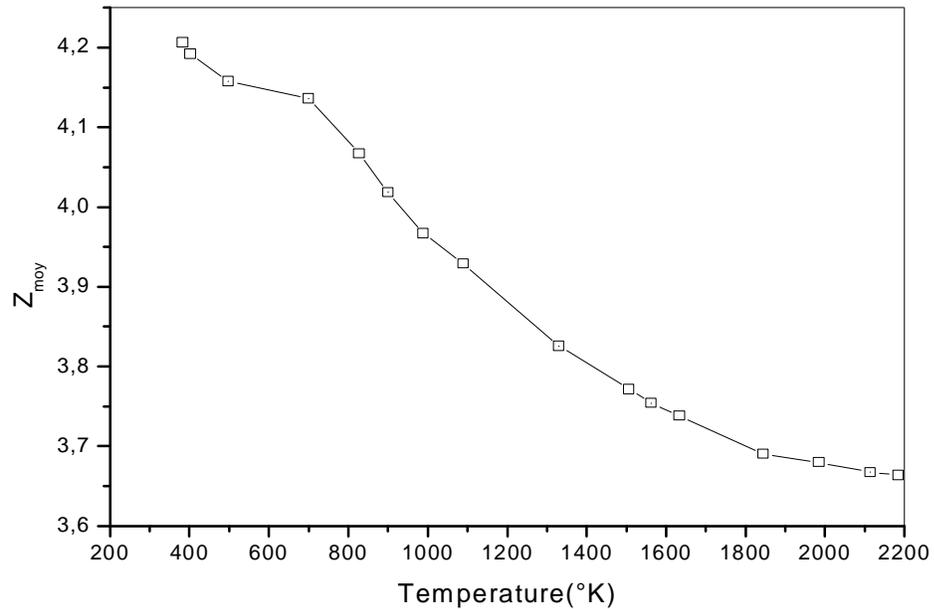


Figure (III-6) : Evolution de la coordination atomique moyenne en fonction de la température.

III-7-2-Le déplacement quadratique moyen :

Parmi les propriétés dynamiques les plus importantes, nous avons étudié, le déplacement quadratique moyen, qui va nous permettre de déterminer le coefficient de diffusion atomique (Voir relations : chapitre I) et d'obtenir des informations sur les propriétés de transport dans le matériau :

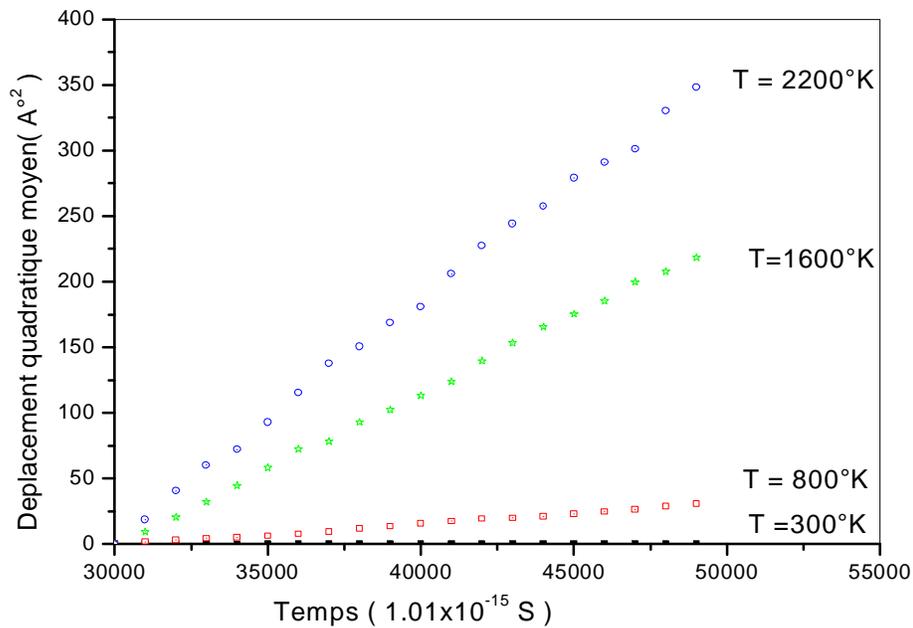


Figure III-7: Le déplacement quadratique moyen calculé à différentes températures

III-7-3-Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la température :

D'après la figure (III-8), on peut dire que le coefficient D obéit approximativement à une loi en exponentiel de la forme :

$$D = A \times \exp(T/T_0)$$

On trouve que : $A = 1.0615 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{S}$, et $T_0 = 260.69854 \text{ }^\circ\text{K}$.

on déduit l'énergie d'activation de la diffusion, si l'on écrit le coefficient D sous la forme :

$$D = D_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{où} \quad \ln(D) = \ln(D_0) - \frac{E_a}{kT}$$

d'après la figure (III-9), la courbe possède deux tangentes , une à basse température(inférieure à 720°K) avec une énergie d'activation : $E_{a1} = 0.1137 \text{ eV}$

L'autre à haute température, et une énergie d'activation : $E_{a2} = 0.2946 \text{ eV}$

Ce changement du coefficient de diffusion est dû, lui aussi à la transition vers l'état liquide entre 1220°K et 1320°K , l'augmentation de l'énergie d'activation est due à l'augmentation de la mobilité des atomes dans l'état liquide. D'après les valeurs des énergies d'activations, on remarque qu'à basse température celle-ci est trois fois plus faible que celle à haute température, ce qui explique le manque de la diffusion à basse température.

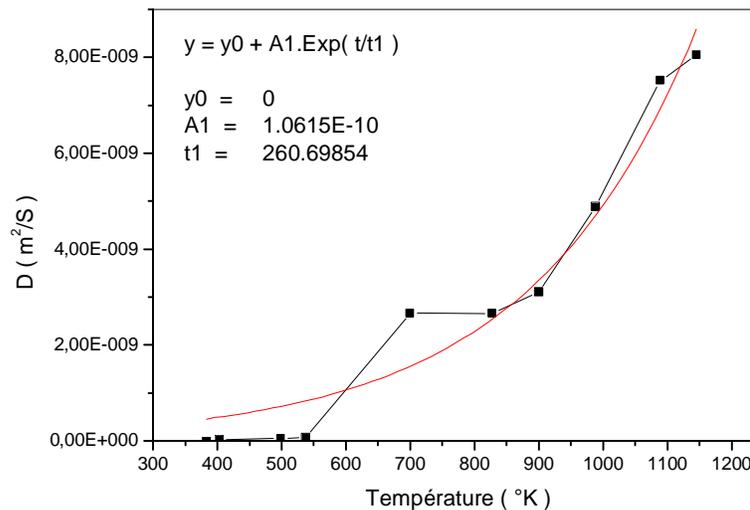


Figure III-8 : La variation du coefficient de diffusion en fonction de la température.

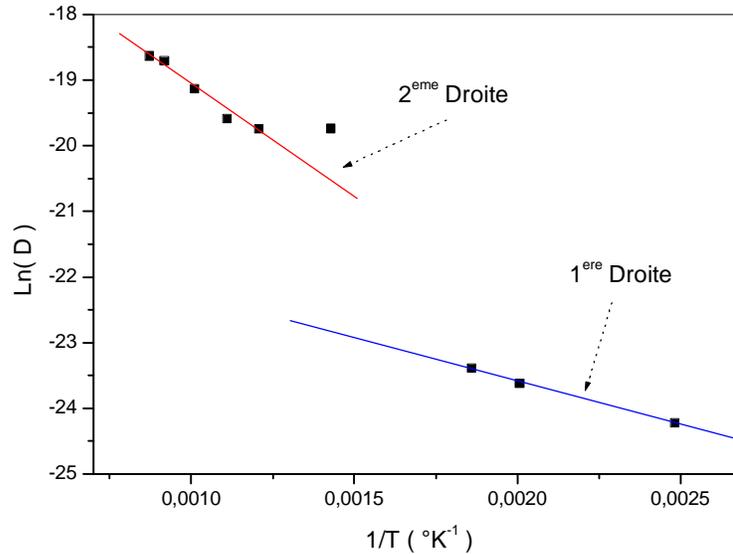


Figure III-9 : Variation de $\ln(D)$ en fonction de $1/T$.

III-7-4-Capacité calorifique à volume constant :

I-Le cas c-Si : selon la figure (III-10), la variation de l'énergie à basse température, est linéaire et donne une valeur de C_v de l'ordre de :

$$C_v = 40.334 \text{ J/ mole.}^{\circ}\text{K}$$

de l'ordre de $5R$.

Mais à haute température (au delà de 1320°K) on constate une autre variation linéaire correspondant à l'état liquide qui donne une C_v de l'ordre de :

$$C_v = 33.55 \text{ J/ mole.}^{\circ}\text{K}$$

Entre les deux variations linéaire, on constate une variation brusque et irrégulière indiquant le passage à l'état liquide.

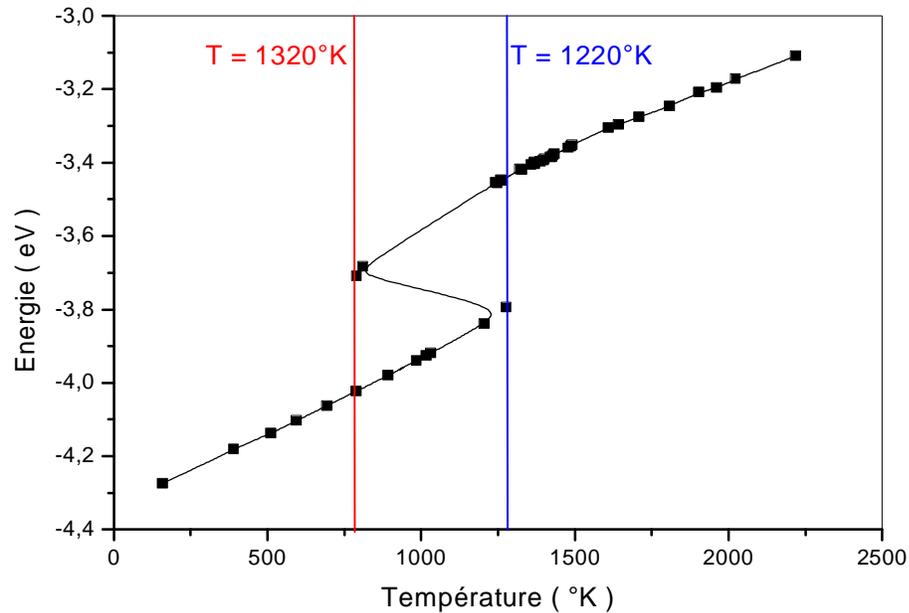


Figure III-10 : Variation de l'énergie de c-Si en fonction de la température.

2-Le cas a-Si : D'après la figure (III-11), on constate deux domaines de variation:

- Au dessus de **1300°k**, une variation linéaire avec C_v de l'ordre de :

$$C_v = 33.85 \text{ J/mole}^\circ\text{K}$$

Une valeur proche de $4R$, correspondant à l'état liquide.

- Au-dessous de **1200°k**, une variation linéaire, mais une C_v de l'ordre de :

$$C_v = 66.22 \text{ J/mole}^\circ\text{K}$$

mais entre **1200°K** et **1320°k**, on constate une variation irrégulière de la courbe, causée par la transition vers l'état liquide. Nous pensons alors que la température de transition état amorphe-état liquide se fait à : **$T_f = 1220^\circ\text{K}$**

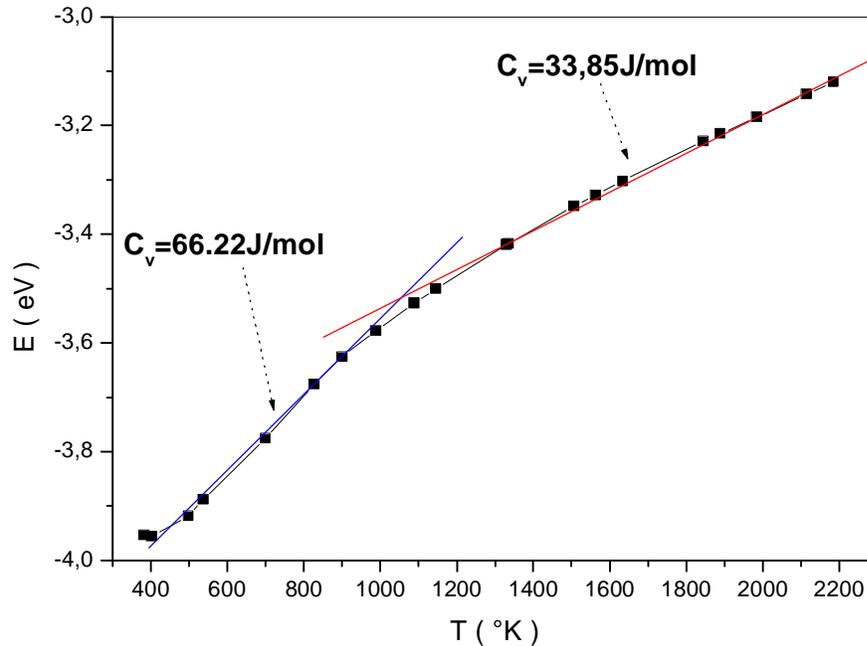


Figure III-11: Variation de l'énergie de a-Si en fonction de la température

III-7-5-La distribution des angles de liaisons :

La figure (III-12) montre la variation des angles de liaisons du système à différentes températures, on remarque qu'indépendamment de la température la distribution s'étale sur l'intervalle $[40^\circ, 180^\circ]$, mais au fur et à mesure que la température monte, on constate l'aplatissement du pic central, tout en se déplaçant vers la gauche de sa position à basse température (109°), il est situé à 103° pour $T = 800\text{K}$, 99° pour $T = 1600\text{K}$ et 95° pour $T = 2200^\circ$, l'existence des angles supérieurs à 120° est lié à la présence des liaisons pendantes dans la structure, par contre les angles inférieurs à 95° sont liés aux coordinations $T_5, T_6 \dots$

Les défauts dans la structure qui sont représentés par les liaisons pendantes et les coordinations $T_5, T_6 \dots$ augmentent avec la température, ce qui est tout à fait normal, puisque le désordre augmente.

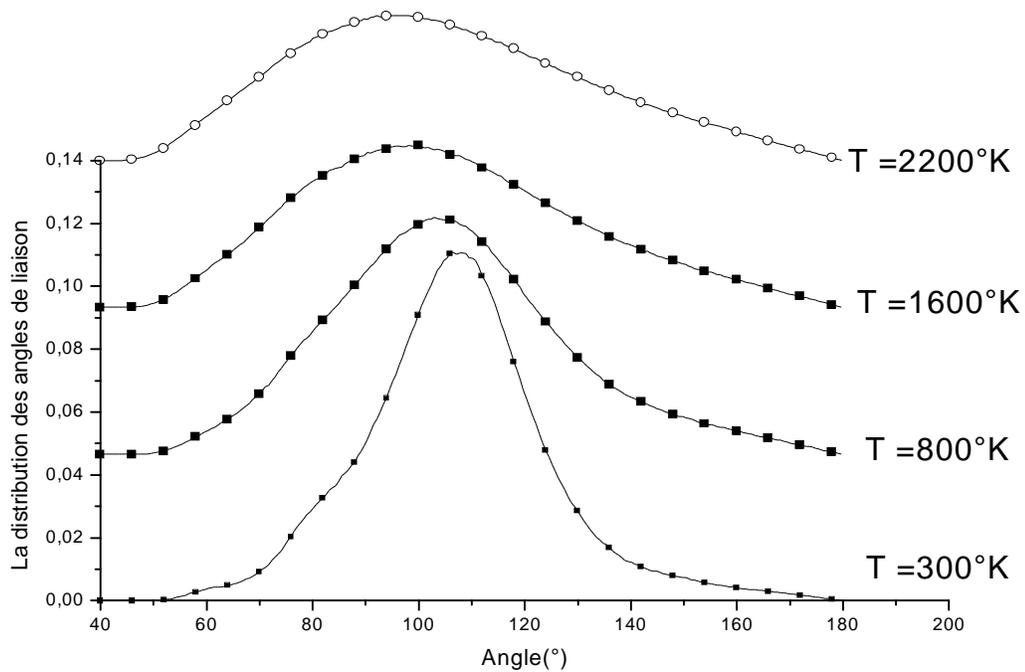


Figure III-12: Evolution de la distribution des angles de liaisons avec la température.

III-7-6-La fonction de distribution radiale :

Nous avons représenté sur la figure (III-13) la fonction de distribution radiale, pour des températures allant de 300°K à 2200°K , où l'on remarque que seul le premier pic reste à haute température, le second pic disparaît au delà de 1600°K , et le troisième pic est pratiquement inexistant à partir de 800°K .

A 300°K , le premier pic a une hauteur de l'ordre de 3.92 et se trouve à une distance égale à $r_I = 2.43\text{Å}$ et se déplace à droite, pour se trouver à 2200°K à $r_I = 2.566\text{Å}$ est possède une hauteur de l'ordre de 1.752 , plus de deux fois inférieurs à celui de 300°K .

Le minimum entre le premier et le deuxième pics disparaît pour des températures supérieures à 800°K , la disparition des pics d'ordre supérieurs à haute température est due à la fusion de la structure.

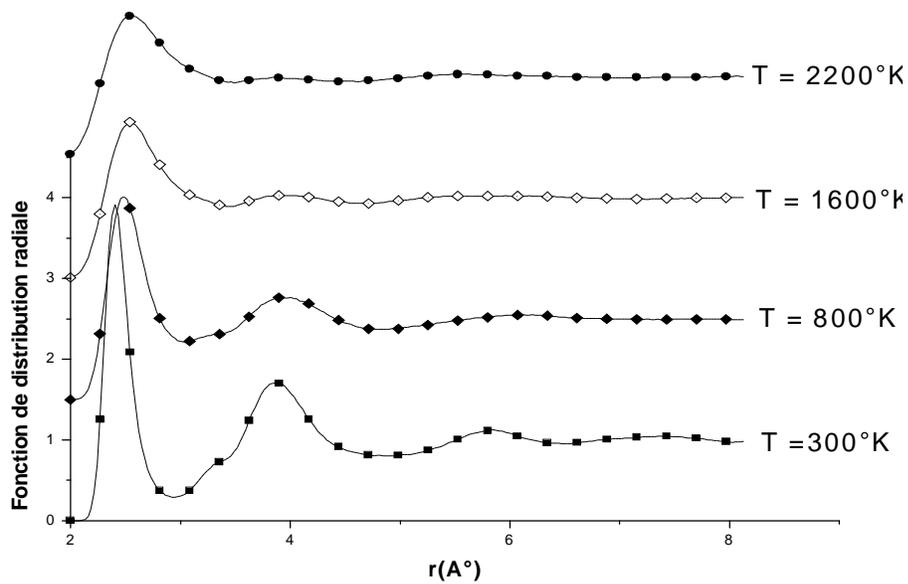


Figure III-13 : Evolution de la fonction de distribution radiale en fonction de la température.

III-8-Comparaison des résultats des trois modèles :

- Fonction de Distribution des angles de liaisons :

La figure (III-14) représente la distribution des angles de liaisons des trois modèles, à la température ambiante, où l'on remarque une variation presque identique, avec le pic tétraédrique qui se situe autour de 107° pour le modèle (TB), légèrement inférieur pour (SW), et légèrement supérieur pour (Tersoff), nous remarquons l'absence du pic secondaire situé à 55° dans le modèle (SW),

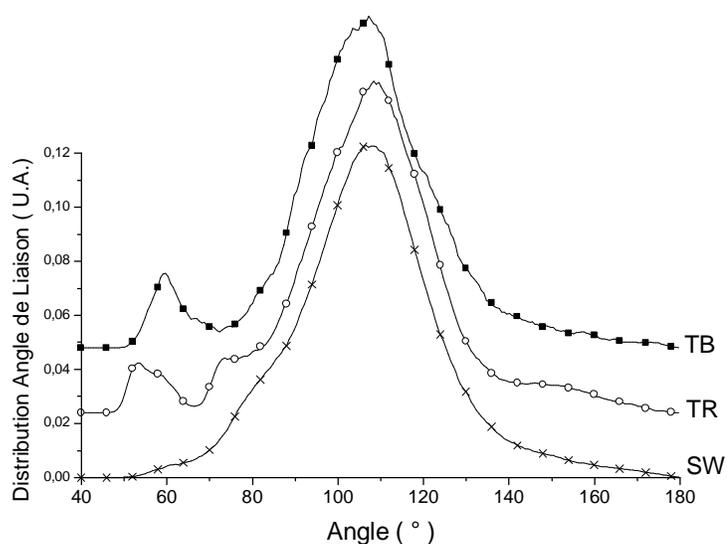


Figure III-14 : Les fonctions de distributions des angles de liaisons

- Fonction de Distribution Radiale :

Cette fonction est représentée pour les trois modèles sur la figure (III-15), on observe les mêmes pics, qui sont situés pratiquement dans les mêmes positions et dont les résultats sont résumés dans le tableau (III-3).

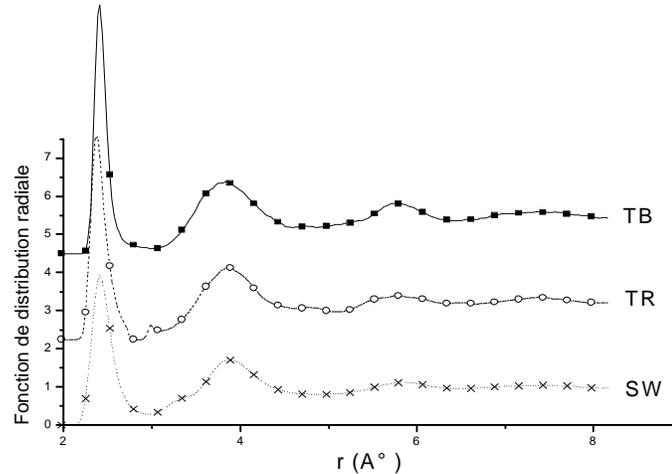


Figure III-15 : Les fonctions de distribution radiale pour les trois modèles

A°	TB	Tersoff	Stillinger Weber	Experimental
r_1	2.44	2.38481	2.40269	2.42
r_2	3.85	3.85658	3.86874	3.82
r_3	5.73718	5.76443	5.82347	5.82
r_c	2.8754	2.84815	2.9185	2.96

Tableau III-3 : Positions des pics premiers proches voisins selon les trois modèles

- Capacité calorifique à volume constant :

D'après le tableau (III-4) les valeurs de C_V correspondants aux modèles TB et Tersoff sont du même ordre de grandeurs pour les deux états amorphe et cristallin et concordent bien avec les valeurs expérimentales, par contre on remarque une divergence importante avec le modèle SW en particulier pour l'état cristallin, sans doute les paramètres du modèle en sont responsables, ce qui laisse penser déjà que ce dernier est moins performant.

J/°K.mole	TB	Tersoff	Stillinger Weber	Expérimentale
<i>C-Si</i>	29.79	20.68	66.22	21,01
<i>α-Si</i>	26.27	25.38	33.85	**

Tableau III-4 : Valeurs de C_v pour les trois modèles

- La coordination atomique :

sur le tableau (III-5), nous avons reporté les coordinations **3**, **4**, **5** et la coordination atomique moyenne pour les différents modèles calculée à $T = 300^\circ\text{K}$, où l'on remarque :

- plus de liaisons pendantes dans le modèle SW, et moins de liaisons pendantes dans le modèle de TR.
- plus de coordination **4** toujours dans SW et moins de coordination **4** dans TR.
- la coordination **4** est plus importante dans SW et moins importante dans TR.
- la coordination moyenne qui se rapproche le plus de **4**, est celle de SW, celle de TR est la plus loin.

Ce qui suggère que le modèle de SW génère une meilleure structure amorphe, malgré qu'il est le plus simple dans ses paramètres

	TB	TR	SW
Z = 3	0.01862	0,00926	0,03788
Z = 4	0.70738	0,68068	0,7196
Z = 5	0.24128	0,26256	0,23389
Z_{moy}	4.2843	4.35855	4.20623

Tableau III-5 : Les principales coordinations atomiques calculées à $T = 300^\circ\text{K}$

Sur la figure (III-16), nous avons représenté l'évolution de la coordination atomique moyenne calculée pour les trois modèles, en fonction de la température, on constate :

- une augmentation pour le modèle TB et une diminution pour celui de SW, alors que le modèle TR reste pratiquement constant dans l'intervalle de température étudié

- une valeur toujours supérieure à **4.2** pour les deux premiers modèles, et une valeur qui descend au dessous de **4** pour le dernier
- les défauts prédominants dans les deux premiers modèles sont du type **T5** et **T6**, alors que pour le dernier, ils sont du type **T3**.

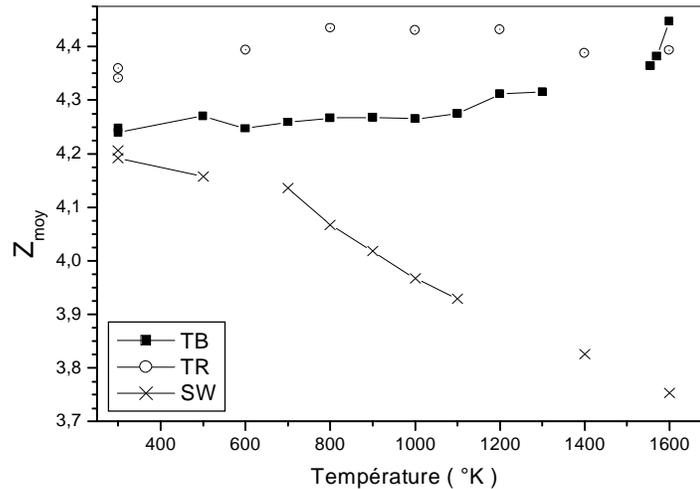


Figure III-16 : Evolution des coordinations atomiques moyennes en fonctions de la température

- **Coefficient de diffusion :**

le tableau (III-6) résume l'évolution du coefficient de diffusion des différents modèles au cours de la température, on constate un coefficient plus faible pour le modèle TB et un coefficient plus important pour SW, et un coefficient moyen pour TR.

Cette évolution peut être expliquée par la grande différence entre les températures de fusion estimées dans les différents cas.

K°	BT	TR	SW
<i>T</i>	<i>D (m²/S)</i>	<i>D (m²/S)</i>	<i>D (m²/S)</i>
400	-	4,55E-12	3,007E-11
500	1E-13	-	5,514E-11
600	6,3548E-13	1,23E-11	6,92E-11
700	3,46535E-12	-	2,6675E-9
800	1,04297E-11	3,16E-11	2,6595E-9
1000	2,7376E-11	2,41E-11	4,8841E-9
1100	4,5464E-11	-	7,519E-9
1200	1,9237E-10	1,18E-10	8,083E-9
1400	4,9366E-10	1,94E-10	-
1500	8,6182E-10	-	-
1600	1,15E-8	1,73E-10	-

Tableau III-6 : Evolution des coefficients de diffusion en fonction de la température

Dans le tableau (III-7) nous avons reporté les différentes valeurs de l'énergie d'activation d'autodiffusion pour les trois modèles à basse et à haute température, elle est plus importante pour le modèle Tight-Binding, et plus faible pour le modèle SW, nous ne pouvons avancer aucune interprétation sans avoir en mains les valeurs expérimentales de cette énergie.

	TB	TR	SW
<i>E_{a1}</i> (eV)	0.7614	0.1065	0.1137
<i>E_{a2}</i> (eV)	5.744	1.2048	0.2946

Tableau III-7 L'énergie d'activation à basse et à haute température des trois modèles

- **La température de fusion :**

nous avons résumé dans le tableau (III-8), les températures de fusion calculées pour les trois modèles, on a une grande concordance entre la valeur expérimentale et celle calculée par le modèle de Tersoff.

	<i>TB</i>	<i>TR</i>	<i>SW</i>
<i>T_f (°K)</i>	<i>1555</i>	<i>1888</i>	<i>1220-1320</i>

Tableau (III-8) Temperature de fusion pour les trois modèles

Conclusion:

Ce que nous venons de présenté dans cette thèse, est une modeste contribution à l'effort entrepris depuis plusieurs années pour expliquer et chercher les causes principales qui sont à l'origine de l'effet de la métastabilité dans le silicium amorphe connu sous le nom de l'effet Steabler et Wronsky.

La littérature est pratiquement d'accord sur le fait que l'apparition des états localisés dans la bande interdite, est causée par les liaisons atomiques pendantes dans la structure, et ces mêmes liaisons sont créés par la cassure de liaisons suffisamment allongées jusqu'à devenir faibles, l'exposition prolongée à la lumière peut jouer dans ce cas un rôle essentiel.

Trouver un lien entre l'apparition des états localisés dans le gap et le désordre dans la structure, était l'un des objectifs que nous avons fixés dès le commencement de ce travail, un autre objectif était de générer tout d'abord un bon état amorphe ; caractérisé par un nombre remarquablement faible ; pour ne pas dire nul ; de liaisons pendantes, une telle structure est généralement obtenue à partir de l'algorithme WWW, connu sous le nom de CRN : Réseau à désordre continu (Continuous random network).

Dans notre travail, nous avons utilisé un autre procédé, connu sous le nom de : trempe rapide à partir de l'état liquide, dans lequel et en utilisant la simulation de dynamique moléculaire, on fait chauffer la structure par pallier jusqu'au point de fusion, ensuite on lui fait subir un refroidissement rapide à la température ambiante.

Ce procédé a un aspect apparemment plus physique, puisque expérimentalement, il est souvent utilisé dans de pareilles situations, seulement il ne permet pas de contrôler parfaitement la qualité de la structure générée.

Dans le but d'enrichir notre investigation, nous avons utilisé trois modèles différents d'interaction atomique :

- Le premier modèle est le modèle (tight-binding), il est basé sur l'approximation des liaisons fortes, applicables dans le cas des matériaux covalents, comme le silicium, le carbone et le germanium. C'est un modèle quantique dans lequel les électrons de valence sont traités séparément des cœurs, et cela permet le calcul des états et des bandes d'énergie électroniques.
- Les deux autres modèles sont empiriques, le deuxième utilise le potentiel à trois corps, connu sous le nom de potentiel d'interaction de Tersoff T_3 , et le troisième utilise le potentiel de Stillinger Weber.

La structure amorphe est obtenue par, un chauffage d'un système constitué de **216** atomes de silicium répartis sur une structure cristalline diamant, jusqu'au point de fusion qui se situe pour le modèle TB, à une température de l'ordre de $T_f = 2700^\circ\text{K}$, et une température de l'ordre de $T_f = 3600^\circ\text{K}$ pour le modèle TR, et à $T_f = 1800^\circ\text{K}$ pour le modèle SW, suivi d'une trempe rapide vers la température de $T = 300^\circ\text{K}$, cela permet de coincer les atomes dans leurs positions.

Une fois la structure était générée, on a entamé une étude de ses propriétés physiques : structurales, dynamiques, électroniques et thermiques. Elle montre l'existence d'une corrélation bien évidente entre les défauts de coordination (liaisons pendantes : T_3 , sites interstitiels : T_5 , T_6) et la présence d'états localisés dans la bande interdite.

En effet, le résultat le plus important concerne la structure de bande électronique obtenue dans le premier modèle, qui montre

Une augmentation régulière des niveaux énergétiques situés dans le pseudo gap avec la -
température

Une augmentation régulière des coordinations T_3 , T_5 et T_6 -

Ce qui montre une corrélation directe entre les états localisés dans le gap et le désordre dans la structure, ce résultat représente un des objectifs que nous avons voulu élucider au début de notre travail.

Pour le reste, nous pouvons dire que certains résultats sont plus probants, alors que d'autre sont admis avec beaucoup de méfiance, et même beaucoup de divergences sont constatées entre les trois modèles, et le manque de données expérimentales rend encore une synthèse des résultats beaucoup plus difficile.

A la fin n'oublions pas que chaque modèle d'interaction est conçu pour reproduire un certain nombre de propriétés, ce qui explique sans doute en partie ces divergences.

Références :

- [1] R.A. Street, Hydrogenated Amorphous Silicon, Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press, 1991
- [2] Overhof,H., and Thomas,P.(1989),Spring,PP.13
- [3] Ben Khadir Med Lotfi " Dépôt et étude des propriétés des couches minces a-Se", Mémoire de Magistère, U. Cne

- [4] Hachemi Bourideh, "Etude des propriétés de couches minces de Silicium dopé Azote obtenues par LPCVD et implantées au Bore pour grille poly-silicium de transistors MOS", Mémoire de Magistère, U. Cne
- [5] Mme Abdesselam née Mazai Souad-Nadira, "Etude du processus de Croissance des Couches Minces de a-Si : déposées par Pulvérisation Réactive", U.Cne
- [6] Roger Le Gros "Physique des semiconducteurs ; Technologie Diodes" U.Caen 1974
- [7] Mme Bouteffah Bouhjar Nassima, "Caractérisation des couches du silicium amorphe cristallisé par le laser excimer KrF", Mémoire de magistère. U. Cne2004
- [8] F.Lévy, "Physique et technologie des semi-conducteurs", presse polytechniques et Universitaires romandes, Lausanne (1995)
- [9] M.Stutzmann, W.B.Jackson, C.C. Tsai, Phys. Rev.B, 32,1985,23
- [10] Allen, M.P Tldesley, D.J, "Computer simulation of liquids", Clarendon Oxford, Press, 1987.
- [11] Overhof, H,et Thomas, Springer,pp13.(1989).
- [12] Urbach, F. Phys.rev.92.1324 (1953)
- [13] Jackson, W.B., Kelso, S.M., Tsai, C.C., Allen, J.W. and Oh, S.J, Phy.rev.B 31.5187 (1985)
- [14] Street, R.A "Hydrogenated Amorphous Silicon", ed.cambridgeUniversity Press.1991
- [15] Sapoval, B.etHermann, C. " Physique des semi-conducteurs", Edition Ellipses, Paris1990
- [16] LeComber, P.G., and Spear, W.E. (1986) PHIL.Mag.B53.1L1
- [17] Lee, J-K., and Schiff, E.A.(1992)Phys. Rev. Lett.68.2972
- [18] N.F.Mott.Phil.Mag.Vol.19, 835, (1969)
- [19] N.F.Mott.And E.A.Avis.Phil.Mag.22, 903, (1970)
- [20] D.L. Staebler, C.R.Wronski, Appl.Phys.Lett.31, 1977, 292
- [21] 3. M. Stutzmann, "Metastability in amorphous and microcrystalline semiconductors", in Amorphous and Microcrystalline Semiconductor Devices: Materials and Device Physics, edited by J. Kanicki, pp. 129–187, MA: Artech House, Norwood, 1992.
- [22] K. Winer, "Defect formation in a-Si:H", Phys. Rev. B41, 12150–12161 (1990).
- [23] F. Wooten, K. Winer, et D. Weaire, revue Phys. Lett. 54, 1392 (1985).
- [24] D. Frenkel et B. Smit, "*Understanding Molecular Simulation*", Academic Press, Inc, San Diego, 1996
- [25] Luciano Colombo computational Materials Science 15 juin 1998
- [26] C.H.Xu, C.Z.Wang, C.T.Chan, and K M. Ho J.Phys.Condens.Matter, Vol.4, pg.6047 (1992)
- [27] I.Kown, R .Biswas, C.Z.Wang, K.M .Ho, and C.M.Soukoulis, Phys.Rev.B49, pg.7242 (1994)
- [28] Furio Ercolessi, "A molecular dynamics primer", (International school for advanced studies (SISSA-ISAS), <http://www.sissa.it/furio>
- [29] Biswas Street, R.A,R., Wang, Cchan, C; Ho, K., and Soukoulis, C., Phy.Rev.lett., 1989, 63, 1491
- [30] (R.Biswas, Gary.S, C.M.Soukoulis.)' generation of amorphous-Silicon structures with use of molecular-dynamics dimulations Phys.Rev B15 Novembre 1987
- [31] Leonid Zhigilei, Modeling in Matériels Science; Lecture Notes; Spring2003 U.Virginia
- [32] E.Person, T.Takai, T.Halicioglu, and W. ATiller, J.Cryst. Growth70, 33(1984); T.Takai, T. Halicioglu, and W.A.Tiller, Scr.Metall.19, 709(1985)
- [33] New empirical approach for the structure and energy of covalent systems
Phy review B 15 avril 1988 J. Tersoff
- [34] revue phys. , Rev .B 31 ,5262-5271)
- [35] Leonid Zhigilei Modeling in Materials Science University of Virginia MSE 524 Spring

2003.

ملخص

المادة التي كانت محل دراستنا هي السيليسيوم اللامتبلور (a-Si) الذي شكل خلال العشرية الأخيرة اهتماما كبيرا وذلك نظرا لتطور تقنيات الترسيب و إنتاجه الرخيص بالمقارنة مع السيليسيوم المتبلور مع إمكانية تطبيقه في مجال تحويل الطاقة الشمسية. الالكترونيات الدقيقة، و البصريات. وللحصول على أحسن بنية بعيوب أقل و من أجل المقارنة قمنا باستعمال طريقة الديناميكا الجزيئية معتمدين على ثلاث تقنيات لمحاكات بنية السيليسيوم اللامتبلور. 1-التقنية الأولى هي تقنية (ديناميكا الجزيئات الشديدة الارتباط) (Tight binding molécular dinamics) و تعتبر فعالة في حالة الالكترونات شديدة الارتباط . 2-Terssof- التقنية الثانية استعملنا فيها كمون 3 Stillinger-Weber- التقنية الثالثة استعملنا فيها كمون 3 الكلمات الدالة : كمون Stillinger-Weber ، كمون Terssof ديناميكا الجزيئات الشديدة الارتباط ،، السيليسيوم اللامتبلور،

Résumé

Le matériau qui a fait l'objet de notre recherche est le silicium amorphe a-Si. qui a présenté durant ces dernières décennies un grand intérêt encouragé à la fois par le développement des techniques de dépôt et par sa production qui revient moins cher que celle d'un semi-conducteur cristallin, et sa susceptible des mêmes applications dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire, en microélectronique et en visualisation.

Afin d'obtenir une meilleure structure avec moins de défauts et pour une bonne comparaison, on a utilisé la méthode de dynamique moléculaire, basée sur trois modèles pour simuler la structure du silicium amorphe.

1-Le premier modèle est le modèle (tight binding moléculaire dynamics) qui est très efficace dans le cas des électrons fortement liés.

2-Le deuxième modèle utilise le potentiel de Tersoff à trois corps T_3

3-Le troisième modèle utilise le potentiel à trois corps de Stillinger-Weber

Mots clés : a-Si, (tight binding moléculaire dynamics), Potentiel de Tersoff, potentiel de Stillinger-Weber

Summary

The material which was the subject of our research is amorphous silicon (a-Si) who presented during these last decades a great interest encouraged by the development of the techniques of deposit and its production which costs less than that of a crystalline semiconductor, and its possibility to the same applications in the field of the solar energy transformation, in micro-electronics and visualization.

In order to obtain a better structure with fewer defects and for a good comparison one used the molecular dynamic method based on three techniques to simulate the structure of amorphous silicon.

1-The first technique is the technique (tight binding molecular dynamics) it is very effective in the case Where the electrons are strongly dregs.

2-The second technique one used the potential of Tersoff

3-The third technique one uses the potential of Stillinger-Weber

Table de matière

<i>Introduction Générale</i>	2
<u>CHAPITRE I: MODELE TIGHT-BINDING</u>	
<i>I-1-Bref rappel sur les propriétés physiques du silicium amorphe</i>	<i>5</i>
<i>I-1-1 Propriétés du Silicium</i>	<i>5</i>
<i>-Historique sur le Silicium Amorphe</i>	<i>5</i>
<i>-La Structure</i>	<i>5</i>
<i>I-1-2-Définitions</i>	<i>6</i>
<i>1-2-1-Les matériaux cristallins</i>	<i>6</i>
<i>1-2-2-Les matériaux amorphes</i>	<i>6</i>
<i>1-2-3-Le Silicium</i>	<i>7</i>
<i>1-2-4-Le Silicium Cristallin</i>	<i>7</i>
<i>-Les propriétés du silicium cristallin</i>	<i>8</i>
<i>a-Propriétés structurelles</i>	<i>8</i>
<i>-Structure cristalline</i>	<i>8</i>
<i>-Les liaisons inter-atomiques</i>	<i>8</i>
<i>-La liaison covalente</i>	<i>9</i>
<i>b-Propriétés électroniques</i>	<i>9</i>
<i>-Structure de bandes d'énergies</i>	<i>9</i>
<i>-Conductivité électrique</i>	<i>9</i>
<i>1-2-5 Le Silicium amorphe</i>	<i>10</i>
<i>-Les propriétés du silicium amorphe</i>	<i>11</i>
<i>a-Propriétés structurelles</i>	<i>11</i>
<i>b-Propriétés électroniques du Silicium amorphe</i>	<i>11</i>
<i>-Structure de bande</i>	<i>11</i>
<i>-Structure de Bande du Silicium Amorphe</i>	<i>12</i>
<i>-Densité des états</i>	<i>12</i>
<i>-Les états de Queues de Bandes</i>	<i>13</i>
<i>-Les états des liaisons pendantes</i>	<i>13</i>
<i>-La conduction électrique dans le Silicium Amorphe</i>	<i>14</i>
<i>-La conduction dans les queues de bandes de valence et de conduction</i>	<i>15</i>
<i>-La conduction dans les états profond près du niveau de Fermi</i>	<i>15</i>
<i>-Effet de la température</i>	<i>15</i>
<i>1-2-6-La métastabilité ou l'effet Staebler et Wronski</i>	<i>16</i>

<i>I-3-La dynamique moléculaire</i>	17
<i>I-3-1-Note historique</i>	17
<i>I-3-2-Les concepts de base de la dynamique moléculaire</i>	18
<i>I-3-3-Les potentiels inter-atomiques</i>	19
<i>I-4-Le formalisme TBMD (ou liaisons fortes)</i>	19
<i>I-4-1-Introduction</i>	19
<i>I-4-2-Les méthodes empiriques</i>	19
<i>I-4-3-L'approximation de Born Oppenheimer</i>	20
<i>I-4-4-Formalisme de base</i>	20
<i>a-Formalisme Tight-binding pour le calcul de l'énergie totale</i>	20
<i>I-5-La dynamique moléculaire Tight-Binding</i>	22
<i>I-5-1-Description du potentiel de répulsion</i>	23
<i>I-6-L'algorithme d'intégration</i>	27
<i>I-6-1-L'algorithme de Verlet</i>	27
<i>I-6-2-L'algorithme Prédicteur-Corecteur</i>	28
<i>I-6-3-L'algorithme de Leap-frog</i>	28
<i>I-6-4-Paramètres de la simulation</i>	29
<i>I-7-Résultat de La simulation</i>	32
<i>I-7-1-La configuration Initiale</i>	32
<i>I-7-2- La phase de chauffage</i>	32
<i>I-7-3- La phase de trempe rapide</i>	33
<i>I-7-4- Etude de la structure amorphe</i>	34
<i>1-La fonction de distribution des angles de liaison</i>	35
<i>2-La fonction de distribution radiale</i>	36
<i>3-Le déplacement quadratique moyen</i>	38
<i>4-La densité d'état électronique</i>	38
<i>5-Les coordinations atomiques</i>	39
<i>6-La fonction d'autocorrélation des vitesses</i>	40
<i>I-8 Etude de l'état amorphe en fonction de la température</i>	41
<i>I-8-1-La variation de l'énergie en fonction de la température</i>	41
<i>I-8-2-Le déplacement quadratique moyen</i>	42
<i>I-8-3-La fonction de distribution des angles de liaisons</i>	44
<i>I-8-4-La fonction de distribution radiale</i>	45
<i>I-8-5-La densité d'état électronique</i>	45
<i>I-8-6-La coordination atomique</i>	46

CHAPITRE II : LE MODELE DE TERSOFF

<u><i>II-1-Introduction</i></u>	49
<u><i>II-2-Le potentiel de Tersoff</i></u>	51
<i>II-2-1-Paramètres utilisés dans les potentiels T_2 et T_3</i>	52
<i>II-3-Laynamique moléculaire</i>	53
<i>a-Introduction</i>	53
<i>b-Description du programme Tersoff.MD</i>	53
<i>II-4-La configuration initiale</i>	56
<i>II-5-Résultats de la simulation</i>	56
<i>a-La phase de chauffage</i>	56

<i>b-La phase de trempe rapide</i>	57
<i>II-6-Etude de la structure amorphe</i>	57
<i>II-6-1-La distribution des angles de liaisons</i>	57
<i>II-6-2-La fonction de distribution radiale</i>	58
<i>II-6-3-La coordination atomique</i>	59
<i>II-6-4-La fonction d'auto-corrélation des vitesses</i>	60
<i>II-7-Etude des propriétés de l'état amorphe en fonction de la température</i>	61
<i>II-7-1-Evolution de la coordination atomique avec la température</i>	61
<i>II-7-2-Le déplacement quadratique moyen</i>	63
<i>II-7-3-Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la température</i>	63
<i>II-7-4-Capacité calorifique à volume constant</i>	65
<i>II-7-5-La distribution des angles de liaisons</i>	66
<i>II-7-6-La fonction de distribution radiale</i>	67

CHAPITRE III : LE MODELE DE STILLINGER-WEBER

<i>III-1-Introduction</i>	69
<i>III-2-Le potentiel de Stillinger-Weber pour le silicium</i>	69
<i>III-3-Description du programme Dinmol.F</i>	70
<i>III-4-La configuration initiale</i>	73
<i>III-5-Résultats de la simulation</i>	73
<i>a-La phase de chauffage</i>	73
<i>b-La phase de trempe rapide</i>	74
<i>III-6-Etude de la structure amorphe</i>	74
<i>III-6-1-La distribution des angles de liaisons</i>	75
<i>III-6-2-La fonction de distribution radiale</i>	75
<i>III-6-3-La coordination atomique</i>	76
<i>III-7-Etude des propriétés de l'état amorphe en fonction de la température</i>	77
<i>III-7-1-Evolution de la coordination atomique avec la température</i>	78
<i>III-7-2-Le déplacement quadratique moyen</i>	79
<i>III-7-3-Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la température</i>	80
<i>III-7-4-Capacité calorifique à volume constant</i>	81
<i>III-7-5-La distribution des angles de liaisons</i>	83
<i>III-7-6-La fonction de distribution radiale</i>	84
<i>III-8-Comparaison des résultats des trois modèles</i>	85
<i>-La fonction de distribution des angles de liaisons</i>	85
<i>-La fonction de fonction de distribution radiale</i>	86
<i>-Capacité calorifique à volume constant</i>	86
<i>-La coordination atomique</i>	87
<i>-Le coefficient de diffusion</i>	88
<i>-La température de fusion</i>	90
<i>Conclusion Générale</i>	91
<i>Références</i>	93

