

**ÉCOLE DOCTORALE Mathématiques, Science de l'information et de l'ingénieur**

**Laboratoire des sciences de l'ingénieur, de l'informatique et de l'imagerie**

## **THÈSE** présentée par :

**Achille LAMBRECHT**

soutenue le : **18 Juillet 2025**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Physique/matière condensée

**Structure, conductivité thermique  
et défauts de type *two level systems*  
dans le nitrure de silicium amorphe  
par des méthodes de calcul *ab initio* et *machine learning***

**THÈSE dirigée par :**

**M. MASSOBRIO Carlo**

**Mme MARTIN Evelyne**

Directrice de Recherche au CNRS – ICube, Strasbourg

Directrice de Recherche au CNRS – ICube, Strasbourg

**RAPPORTEURS :**

**M. DAPPE Yannick**

**M. MERABIA Samy**

Directeur de Recherche au CNRS – C2N, Palaiseau

Directeur de Recherche au CNRS – ILM, Lyon

**EXAMINATEUR :**

**M. MAIGNAN Antoine**

Directeur de Recherche au CNRS – CRISMAT, Caen





# Remerciements

Pour commencer, j'aimerais exprimer toute ma gratitude envers le Dr. Evelyne Martin. Je la remercie pour les efforts qu'elle a consenti pour que je puisse faire cette thèse. Avoir pu travailler avec elle et bénéficier d'un encadrement d'une telle qualité tout au long de mes stages et de ce doctorat a été une véritable chance et une incroyable opportunité de progresser, j'en serai éternellement reconnaissant.

Je tiens à remercier le Dr. Carlo Massobrio qui a également supervisé ces travaux et qui a toujours su partager son expérience et ses connaissances. La discussion avec Carlo a toujours été facile, enrichissante et pleine de conseils avisés.

Je remercie également les membres du consortium Adynmat, le Dr. Guido Ori pour ces conseils précieux lors et en dehors des réunions du consortium. Le Dr. Mauro Boero pour sa disponibilité et la pédagogie dont il a fait preuve. Aussi je voudrais remercier tous les doctorants, Icare Morrot-Woissard, Julien Taillieu, Louis Petit et ex-doctorants du consortium, le Dr. Cheick Oumar Diarra, le Dr. Steve Dave Wansi et le Dr. Mohammed Guerboub pour le soutien constant et nos nombreuses discussions autour des Potentiels Machine Learning.

Je remercie le personnel de recherche de l'équipe Matisen du laboratoire ICube, ainsi que ceux du Département de Chimie de Matériaux Inorganiques de l'IPCMS.

Ces travaux de thèse n'aurait pas se faire sans le financement du projet AMBITION (AMorphous nanomaterials in quBITs and pcmems: quantum tunnelling and thermal transpOrt by first-priNciples, enhanced samplng and machine learning) par l'Institut à Thématique Interdisciplinaire QMat. Auquel je veux exprimer ma sincère gratitude.

Je souhaiterais également dire un grand merci au personnel du centre de Calcul de Haute Performance (HPC) de l'Université de Strasbourg pour avoir soutenu et avoir rendu possible ces travaux.

Je tiens également à remercier, le Pr. Abdellatif Akjouj et le Dr. Laurent Carpentier, mes professeurs de l'Université de Lille, qui ont su me transmettre leur goût pour la physique et qui m'ont donné l'envie de poursuivre mon apprentissage jusqu'en doctorat.

Je voudrais dire un grand merci à mes amis et collègues de bureau Cheick Diarra et Renzo Meyer, les nombreuses discussions que nous avons eu dans les bons et les moins bons moments ont été souvent déterminantes durant ces trois années. Je n'oublie pas non plus tous mes autres camarades, Thomas Ducatel, Julien Taillieu, Willy Perrin, Pierre Willinger-Adam, Edouard Meunier, Anthony Krieger et Louis Petit, l'émulation collective et la bonne humeur de tout ce petit groupe a rendu on ne peut plus agréable toutes ces années de recherche. C'était un véritable plaisir de vous rencontrer et de travailler avec vous tous. Merci les amis.

Mes remerciements vont également à tous mes amis du Strasbourg Eurométropole tennis de table, pour l'ensemble de ces bons moments partagés à la table de ping comme à celle d'un bar m'ont bien souvent permis de me rafraîchir les idées et de revenir à mes travaux de thèse la tête fraîche et plein de motivation.

Enfin, je veux dire un grand merci à mes proches, en commençant par mon frère et

ma sœur Ulysse et Hermione Lambrecht dont le soutien et les oreilles attentives ont été une aide précieuse pendant ses trois années de thèse. Mes parents Stéphane Lambrecht et Anne Matzuzzi, je vous remercie pour votre soutien infailible et l'éducation que vous avez su me donner, merci d'avoir été de si bons exemples à suivre.

Je ne saurais clore cette session de remerciements sans remercier Garance Allepaerts, qui a été mon interlocutrice préférée pendant cette période de ma vie. Ton soutien inconditionnel, ta patience et les moments partagés ensemble ont constitué un pilier solide sur lequel j'ai pu m'appuyer durant cette aventure. Du fond du cœur, merci.

# Table des matières

Introduction . . . . .	2
<b>1 Contexte de la thèse</b>	<b>5</b>
1.1 Conductivité thermique des amorphes . . . . .	5
1.2 Le nitrure de silicium amorphe non-stœchiométrique . . . . .	8
1.3 Atout et défi de l'apprentissage machine . . . . .	9
1.4 Les défauts <i>Two level systems</i> dans les matériaux désordonnés . . . . .	11
<b>2 Méthodes de simulations</b>	<b>14</b>
2.1 La dynamique moléculaire . . . . .	15
2.1.1 Principe . . . . .	15
2.1.2 Contrôle de la température . . . . .	16
2.2 La dynamique moléculaire <i>ab initio</i> . . . . .	17
2.2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	17
2.2.2 Dynamique moléculaire Born-Oppenheimer versus dynamique moléculaire Car-Parrinello . . . . .	21
2.2.3 Adiabaticité en MD Car-Parrinello . . . . .	23
2.3 Dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre (AEMD) . . . . .	24
2.3.1 Principe . . . . .	25
2.3.2 Effets de taille . . . . .	28
2.4 Potentiel interatomique "Machine learning" par "Gaussian Approxima- tion Potential" . . . . .	30
2.4.1 Représentation des environnements atomiques . . . . .	31
2.4.2 Reproduction de la surface d'énergie potentielle . . . . .	32
2.5 Dynamique moléculaire quantique . . . . .	34
2.5.1 Path Integral Molecular Dynamics . . . . .	34
2.5.2 Centroid Path Integral Molecular Dynamics . . . . .	35
<b>3 Conductivité thermique du nitrure de silicium amorphe par dyna- mique moléculaire <i>ab initio</i></b>	<b>38</b>
3.1 Modèles du SiN amorphe et analyse structurale . . . . .	38
3.1.1 Réglage du cycle thermique de fusion-trempe . . . . .	39
3.1.2 Analyse de la structure . . . . .	43
3.2 Calcul de la conductivité thermique . . . . .	47
3.2.1 Cas simple : AEMD appliquée au système de 340 atomes . . . . .	48
3.2.2 AEMD du système de 1020 atomes et passivation des liaisons pendantes . . . . .	50
3.2.3 Résultats : conductivité thermique en fonction de $L$ . . . . .	54
3.3 Conclusion . . . . .	57
<b>4 Potentiel interatomique ML pour le aSiN : Développement et ap- plication</b>	<b>59</b>

4.1	Construction de la base de données . . . . .	60
4.2	Paramétrisation de l'apprentissage machine . . . . .	63
4.2.1	Correction de la sur-interpolation . . . . .	63
4.2.2	Minimisation des erreurs . . . . .	66
4.3	Dynamique moléculaire avec le MLIP . . . . .	66
4.3.1	Premier résultat du MLIP . . . . .	67
4.3.2	Apprentissage itératif . . . . .	68
4.3.3	Premier cycle thermique . . . . .	69
4.4	Structure du aSiN modélisé par apprentissage machine . . . . .	71
4.4.1	Structure du aSiN obtenue avec le MLIP1 . . . . .	71
4.4.2	MLIP2 et analyse de la structure du aSiN généré . . . . .	72
4.4.3	Diffusion des Si et N décrits par MLIP . . . . .	74
4.4.4	Temps d'équilibration à haute température . . . . .	74
4.4.5	Impact du taux de trempe . . . . .	77
4.4.6	Conclusion sur la structure des amorphes par MLIP . . . . .	78
4.5	Conductivité thermique du aSiN par MLIP . . . . .	79
4.5.1	Résultats . . . . .	79
4.5.2	Discussion . . . . .	82
4.6	Conclusion . . . . .	85
<b>5</b>	<b>Défaut TLS dans le SiN amorphe</b>	<b>88</b>
5.1	Choix d'une configuration initiale . . . . .	88
5.2	De la trajectoire quantique au double puits de potentiel . . . . .	91
5.2.1	Solution de l'équation de Schrödinger dans le double puits issu de la C-PIMD . . . . .	95
5.3	Conclusion . . . . .	97
	<b>Conclusions générales et perspectives</b>	<b>98</b>
	<b>Production Scientifique</b>	<b>100</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>111</b>

# Liste des abréviations

<b>PCM</b>	Mémoire à changement de phase
<b>AIMD</b>	Dynamique moléculaire ab initio
<b>aSiN</b>	Nitride de Silicium amorphe
<b>AEMD</b>	Dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre
<b>MLIP</b>	Potentiel inter atomique par apprentissage machine
<b>DB</b>	Base de données
<b>PES</b>	Surface d'énergie potentielle
<b>PIMD</b>	Dynamique moléculaire d'intégrales de chemins
<b>TLS</b>	Système à deux niveaux
<b>STM</b>	Modèle de l'effet tunnel standard
<b>CVD</b>	Dépot par vapeurs chimiques
<b>NN</b>	Réseau de Neurones
<b>GAP</b>	Gaussian approximation potential
<b>SOAP</b>	Smooth overlap of atomique position
<b>MACE</b>	Multi layer atomic cluster expansion
<b>ACE</b>	Atomic cluster expansion
<b>DWP</b>	Double puit de potentiel
<b>NEB</b>	Nudged elastic band
<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle densité
<b>FPMD</b>	Dynamique moléculaire Premier principe
<b>LDA</b>	Local density approximation
<b>GGA</b>	Generalised gradient approximation
<b>BLYP</b>	Becke, Lee, Parr, Yang
<b>KS</b>	Kohn Sham
<b>PBC</b>	Conditions aux limites periodiques
<b>BOMD</b>	Dynamique moléculaire Born-Oppenheimer
<b>CPMD</b>	Dynamique moléculaire Car-Parrinello
<b>ML</b>	Apprentissage machine (Machine Learning)
<b>IA</b>	Intelligence artificielle
<b>LAMMPS</b>	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
<b>C-PIMD</b>	Dynamique moléculaire d'intégrales de chemins centroïde
<b>MD</b>	Dynamique moléculaire
<b>MSD</b>	Déplacement carré moyen
<b>PCF</b>	Fonction de corrélation de paire
<b>IPR</b>	Ratio de participation inversé
<b>DOS</b>	Densité d'état
<b>MAE</b>	Erreurs moyennes absolues
<b>RMSE</b>	Erreurs quadratiques moyennes
<b>vDOS</b>	Densité d'état de vibration
<b>CMD</b>	Dynamique moléculaire centroïde (C-PIMD)

# Table des figures

1.1	Schéma illustrant les différents modes de vibrations dans les matériaux amorphes, <b>(a)</b> les propagons, <b>(b)</b> les diffusons et <b>(c)</b> les locons. Issu de la thèse de P. Desmarchelier [4]. . . . .	6
1.2	Modes intra et interbandes de dispersion des phonons. Issu de Simoncelli et al. [5]. . . . .	6
1.3	Conductivité thermique calculée par AEMD des amorphes de $\text{SiO}_2$ [16] (points noirs), $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [15] (points rouges) et $\text{GeTe}_4$ (points bleus) [12, 13] en fonction de la longueur $L$ . Les lignes bleues et rouges correspondent à un modèle du transport thermique à petite échelle [20] ajusté sur les calculs AEMD. La ligne noire relie juste les points de la même couleur. Les valeurs expérimentales sont indiquées sur la partie droite de la figure. . . . .	7
1.4	A gauche, illustration du changement de phase, le matériau chauffé et présenté en rouge passant de cristal à amorphe. A droite, imagerie de microscopie électronique d'une cellule mémoire à changement de phase montrant notamment la place du aSiN [32]. . . . .	9
1.5	Echelles de temps accessibles versus précision des méthodes de dynamique moléculaire [33]. A la lignée partant de l'AIMD et allant jusqu'aux modèles <i>coarse grain</i> en passant par les champs de force classique s'ajoute dorénavant la possibilité de gagner en temps sans perdre de précision avec les MLIPs. . . . .	10
1.6	Double puits de potentiels asymétrique caractérisant un défaut TLS. Extrait de [49] . . . . .	11
1.7	Hypothèses d'origines microscopiques des TLS dans les matériaux amorphes. Extrait de [49] . . . . .	11
1.8	Illustration schématique d'un qubit superconducteur. Extrait de [50] . .	12
2.1	Distance d'équilibre d'un dimère Si-N en fonction de l'énergie de <i>cutoff</i> fixant la taille de la base d'ondes planes. . . . .	21
2.2	Illustration du principe d'un pseudo potentiel : potentiel et fonction d'onde tout électrons en bleu, et pseudo-potentiel et pseudo-fonction d'onde en rouge. Ces derniers coïncident avec les potentiel et fonction d'onde tout électrons pour $r > r_c$ . . . . .	21
2.3	Schéma comparant le fonctionnement des méthodes BOMD (en bleu) et CPMD (en rouge). En BOMD, la structure électronique est minimisée à chaque pas de temps, qui sont par contre plus grands qu'en CPMD, pour lequel la structure électronique n'est minimisée qu'au début, puis orbitales et ions évoluent au cours du temps. . . . .	22
2.4	Schéma de la séparation des fréquences d'oscillation entre les deux sous systèmes ionique et électronique en MD Car-Parrinello. . . . .	23

2.5	Conductivité thermique du Si cristallin en fonction de la température, mesurée et obtenue avec différents potentiels interatomiques empiriques : Tersoff[62], Stillinger-Weber (SW) [61], Lee [88]et EDIP [89]. Figure extraite de [90]. . . . .	25
2.6	Conditions initiales en AEMD, avec création d'un bloc froid à la température $T_2$ et un bloc chaud à la température $T_1$ [10]. . . . .	26
2.7	Profil de température pendant la phase 1 et la phase 2 de l'AEMD. Cas d'un système de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ cristallin contenant environ 21000 atomes représenté en insert, les atomes étant colorés en fonction de la température par tranche d'environ 3 Å d'épaisseur suivant $z$ . Extrait de [44]. . . . .	28
2.8	Evolution de la différence de température $\Delta T(t)$ entre les blocs chaud et froid pendant la phase 2 de l'AEMD pour le même système que sur la figure 2.7. La courbe en magenta est un <i>fit</i> par $Ae^{-t/\tau}$ , dont on extrait une valeur de $\tau$ indiquée en légende. L'erreur est l'incertitude extraite du <i>fit</i> . Extrait de [44]. . . . .	28
2.9	Conductivité thermique du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ cristallin obtenu par AEMD et représenté en fonction de la taille du système dans la direction du transport de chaleur (point noirs). En rouge, le modèle d'Alvarez et Jou (AJ) décrivant le régime de conduction mixte ballistique-diffusif ajusté sur le calcul AEMD. Extrait de [44]. . . . .	29
2.10	(a) Résumé du processus d'entraînement d'un potentiel interatomique ML . (b) Différents types de descripteurs deux ou trois corps et (c) SOAP. (d) Méthodes de reproduction de la PES par réseaux de neurones (e) avec les kernels. Extrait de [96] . . . . .	31
2.11	Schéma de l'objectif de la dynamique moléculaire quantique : passer d'une représentation du noyau classique sous forme de point $\mathbf{R} = (x, y, z)$ à une fonction d'onde nucléaire. . . . .	34
2.12	Schéma de principe de la C-PIMD, dans lequel le centroïde et ses répliques, reliés par des forces harmoniques, représentent un chemin possible pour les noyaux[102]. . . . .	35
3.1	Modèles des systèmes de aSiN comprenant entre $N_{\text{at}} = 252$ et 1360 atomes. Les atomes de Si sont représentés en gris, et les atomes de N en bleu. . . . .	40
3.2	Évolution de la température durant la rampe de montée en température (en bleu la partie en CPMD, en noir celle en BOMD) puis durant la trempe en CPMD (cyan). . . . .	40
3.3	Conservation de l'énergie du système à 900 K. . . . .	41
3.4	Évolution de la température ionique et la température fictive des orbitales à 900 K. . . . .	41
3.5	Déplacement carré moyen (MSD) des atomes de Si et N pendant le cycle thermique. . . . .	41
3.6	Evolution de la température ionique et la température fictive des orbitales à 2500 K. . . . .	42
3.7	Densité d'états électroniques du aSiN à 2500K. Un élargissement gaussien de 0.05 eV a été appliqué sur les états discrets calculés. L'origine en énergie a été positionnée sur le niveau de Fermi. . . . .	42
3.8	Calcul des PCFs, qui permettent d'analyser l'environnement atomique en fonction de la distance. . . . .	44

3.9	PCFs partielles des systèmes de aSiN contenant 252, 340, 680, 1020 et 1360 atomes. . . . .	44
3.10	Proportion de Si coordonnés 4 fois, sous-coordonnés et sur coordonnés pour tous les systèmes produits. . . . .	45
3.11	Distribution des premiers voisins des Si coordonnés 4 fois pour tous les systèmes produits. . . . .	45
3.12	Distribution des angles Si-N-Si (à gauche) et N-Si-N (à droite) dans le système de aSiN contenant 252 atomes. Des représentations des configurations associées sont également reportées, les atomes de Si étant représentés en jaune et les N en bleu. . . . .	46
3.13	Facteurs de structure de Bhatia-Thornton, pour le modèle de aSiN contenant 252 atomes, et comparaison aux calculs de la Réf. [106]. . . .	48
3.14	Evolution des températures des blocs chaud (en rouge) et froid (en bleu) pendant la phase 1. aSiN, 340 atomes. . . . .	49
3.15	Profil de température (courbe noire) dans la direction $z$ , moyenné sur toute la durée de la phase 1. Le profil a la forme de deux tronçons de paraboles raccordées, comme en attestent les ajustements indiqués en rouge et bleu. aSiN, 340 atomes. . . . .	49
3.16	Evolution des températures des blocs chaud (en rouge) et froid (en bleu) pendant la phase 2. aSiN, 340 atomes. . . . .	49
3.17	Profil de température (courbe noire) dans la direction $z$ , moyenné sur toute la durée de la phase 2. Le profil a la forme d'une sinusoïde comme en atteste l'ajustement en rouge. aSiN, 340 atomes. . . . .	49
3.18	Différence de température $\Delta T(t)$ entre les blocs chaud et froid en fonction du temps pendant la phase 2 (courbe en noir) et ajustement par une fonction $e^{-t/\tau}$ (courbe en rouge) pour extraire le temps de décroissance $\tau$ . aSiN, 340 atomes. . . . .	50
3.19	(a) Evolution des températures des blocs chaud (en rouge) et froid (en bleu) pendant la phase 1. (b) Profil de température (courbe noire) dans la direction $z$ , moyenné sur toute la durée de la phase 1. aSiN, 1020 atomes. . . . .	50
3.20	Evolution de la température des blocs chaud et froid pendant la phase 2. aSiN, 1020 atomes. . . . .	51
3.21	Evolution des températures ionique (totale) et électronique fictive lors de la phase 2 de l'AEMD. aSiN, 1020 atomes. . . . .	51
3.22	Densité d'états électroniques du modèle de aSiN contenant 1020 atomes à 300 K, avec un élargissement gaussien de 0.05 eV. L'origine en énergie a été positionnée sur le niveau de Fermi. . . . .	52
3.23	IPR superposé à la densité d'états électroniques. Une valeur élevée de l'IPR indique un état localisé. aSiN, 1020 atomes. . . . .	53
3.24	Densité d'état électronique du système avec 2 hydrogènes avec un élargissement gaussien de 0.05 eV. Densité d'états électroniques après passivation de deux liaisons pendantes : aSiN-H contenant 1022 atomes. Calcul à 300 K, avec un élargissement gaussien de 0.05 eV. L'origine en énergie a été positionnée sur le niveau de Fermi. En insert : voisinage d'un des atomes de Si passivé, les atomes de Si sont en marron clair, le N en bleu, et l'H est une petite sphère blanche. . . . .	53



3.25	(a) Evolution de la température des blocs chaud (en rouge) et froid (en bleu) pendant la phase 2. (b) Température moyenne des blocs chaud et froid pendant la phase 2 (en noir), et ajustement par une sinusoïde (en rouge). (c) Décroissance de la différence de température entre les blocs chaud et froid en fonction du temps (en noir) et ajustement par $\Delta T(t) = \Delta T_0 \exp(-t/\tau)$ .	54
3.26	Températures des blocs chaud et froid pendant trois AEMD successives. aSiN, 680 atomes.	54
3.27	Energie totale en fonction de la température (en violet), et ajustement par une loi linéaire (en bleu). aSiN, 252 atomes.	55
3.28	Conductivité thermique du aSiN en fonction de la longueur $L_z$ du système dans la direction de propagation de la chaleur calculés par AEMD (points) et extrapolation par la loi d'Alvarez et Jou (ligne).	56
3.29	Conductivité thermique en fonction de la longueur du aSiN comparée à celles des amorphes de GeTe <sub>4</sub> , Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub> et aSiO <sub>2</sub> obtenues avec la même approche [114].	57
4.1	Cycle thermique utilisé pour créer un système cubique de aSiN à 100 atomes.	61
4.2	Fonctions de corrélation de paires dans le nouveau système cubique de aSiN contenant 100 atomes.	61
4.3	Évolution de la température du système et du coefficient de diffusion pendant les étapes à 3000 et 5000 K.	62
4.4	Energies (à gauche) et forces (à droite) prédites par le MLIP par rapport à la référence en DFT. En haut, configurations d'entraînement, en bas, configurations de test. DB n°2.	64
4.5	Energies (à gauche) et forces (à droite) prédites par le MLIP par rapport à la référence en DFT. En haut, configurations d'entraînement, en bas, configurations de test. Configurations liquides de la DB n°3, avec un $\sigma_E = 0.001$ eV.	65
4.6	Energies (à gauche) et forces (à droite) prédites par le MLIP par rapport à la référence en DFT. En haut, configurations d'entraînement, en bas, configurations de test. Configurations liquides de la DB n°3, avec un $\sigma_E = 0.02$ eV.	65
4.7	Energies (à gauche) et forces (à droite) prédites par le MLIP par rapport à la référence en DFT. Configurations de test de la DB n°4, avec les paramètres du tableau 4.5.	67
4.8	Energie totale et température lors du premier test en MD avec le MLIP.	67
4.9	Structure à la fin de la simulation ci-contre. Atomes de Si en jaune, atomes de N en bleu.	67
4.10	Simulation de MD avec le MLIP développé avec la DB n°2 avant (à gauche) et après (à droite) l'ajout du cluster à la DB.	68
4.11	Schéma de principe de l'apprentissage itératif utilisé pour enrichir la DB du MLIP et le stabiliser.	68
4.12	Évolution de l'énergie, calculée en DFT, des configurations ajoutées à la DB pendant l'apprentissage itératif.	69
4.13	Energies (à gauche) et forces (à droite) prédites par le MLIP par rapport à la référence en DFT. En haut, configurations d'entraînement, en bas, configurations de test. DB n°4 après l'apprentissage itératif.	70

4.14	Température au cours de la fusion/trempe simulée avec le MLIP stabilisé par apprentissage itératif. aSiN, 252 atomes. . . . .	70
4.15	Comparaison des PCF du aSiN simulé par AIMD (noir) et avec le MLIP1 (rouge). . . . .	71
4.16	Distribution des premiers voisins des Si coordonnés 4 fois. $x=0$ correspond à un atome de Si coordonné à 4 atomes de N, $x=1$ à un atome de Si coordonné à 3 atomes de N et un atome de Si, etc. . . . .	71
4.17	Cycle thermique utilisé avec le MLIP2. . . . .	73
4.18	Comparaison des PCFs du aSiN simulé par AIMD (noir) et avec le MLIP2 (rouge). . . . .	73
4.19	Distribution des premiers voisins des Si coordonnés 4 fois obtenue avec le MLIP2. . . . .	73
4.20	Déplacement carré moyen des atomes de Si (en rouge)et de N (en bleu) lors de la trajectoire à 2500 K avec le MLIP2. . . . .	74
4.21	Déplacement carré moyen des atomes de Si (en rouge)et de N (en bleu) lors de la trajectoire à 2500 K en AIMD. . . . .	74
4.22	Comparaison des PCFs du aSiN simulé par AIMD (noir) et avec le MLIP2 (rouge). 340 atomes, cycle thermique plafonné à 2000 K avec le MLIP. . . . .	75
4.23	Distribution des premiers voisins de Si coordonnés 4 fois correspondant au système généré par MLIP de la figure ci-contre. . . . .	75
4.24	Schémas du système de 1360 atomes, avec une longueur de 8 nm, une largeur de 2 nm et une profondeur d'1 nm. . . . .	76
4.25	Nombre d'atomes de Si (en jaune) et de N (en bleu) par rapport au nombre moyen (en noir) par tranche de 10 Å le long de la direction $z$ pour $y < L_y/2$ (à gauche) et $y > L_y/2$ (à droite) . . . . .	76
4.26	Comparaison des PCFs du aSiN simulé par AIMD (noir) et avec le MLIP2 (rouge). 340 atomes, étape plus longue (50 ps) à 2000 K avec le MLIP. . . . .	76
4.27	Distribution des premiers voisins de Si coordonnés 4 fois correspondant au système généré par MLIP de la figure ci-contre. . . . .	76
4.28	Nouveau cycle thermique avec une phase de refroidissement plus longue correspondant à un taux de 1.1 K ps <sup>-1</sup> . . . . .	77
4.29	Comparaison des PCFs du aSiN simulé par AIMD (noir) et avec le MLIP2 et une trempe de 11 K.ps <sup>-1</sup> (rouge) et 1.1 K.ps <sup>-1</sup> (bleu). . . . .	78
4.30	Distribution des premiers voisins de Si coordonnés 4 fois correspondant au système généré par MLIP avec une vitesse trempe de 11 K.ps <sup>-1</sup> (rouge), 1.1 K.ps <sup>-1</sup> (bleu) et généré par AIMD (noir). . . . .	78
4.31	Distribution du nombre de Si coordonnés 3, 4 ou 5 fois. . . . .	78
4.32	Profil de température pendant la phase 2 de l'AEMD (courbe noire) et ajustement par une sinusoidale de période égale à $L_z=16$ nm (courbe rouge). Système de aSiN de 2720 atomes décrit par le MLIP. . . . .	80
4.33	Différence de température entre les blocs chaud et froid (courbe noire) et ajustement par une exponentielle décroissante (courbe rouge). Système de aSiN de 2720 atomes décrit par le MLIP. . . . .	80
4.34	Energie totale en fonction de la température calculée avec le MLIP (points rouges) et ajustement linéaire (courbe noire) pour extraire la valeur de $\gamma$ . Calcul fait sur le modèle de aSiN de 1360 atomes. . . . .	80

4.35	Conductivités thermiques calculées en AEMD (points) et extrapolation par la loi d'Alvarez et Jou (lignes). En rouge, les résultats obtenus par AIMD, en bleu, vert et violet avec le MLIP et différentes conditions de cycle thermique précisées dans la légende. . . . .	81
4.36	Conductivités thermiques moyennes (points) et barres d'erreurs et extrapolation par la loi d'Alvarez et Jou (lignes). En rouge, les résultats obtenus par AIMD, en bleu, vert et violet avec le MLIP et différentes conditions de cycle thermique précisées dans la légende. La zone en bleu indique la gamme de mesures reportées dans la littérature pour le matériau massif. . . . .	82
4.37	Comparaison des PCFs du aSiN modélisé avec le MLIP pour des longueurs de $L_z = 2$ nm (vert), 4 nm (bleu) et 8 nm (rouge). . . . .	84
4.38	Distribution des premiers voisins de Si coordonnés 4 fois du aSiN modélisé avec le MLIP pour des longueurs de $L_z = 2$ nm (vert), 4 nm (bleu) et 8 nm (rouge). . . . .	84
4.39	vDOS totales. En (a), (b) et (c), modèles obtenus par AIMD en noir, et avec le MLIP en rouge, et de longueur égale à 2, 4 et 8 nm. En (d), comparaison des vDOS des systèmes créés avec le MLIP. . . . .	85
4.40	vDOS projetées sur les différentes espèces chimiques du système. (a) et (b) : AIMD vs MLIP pour $L_z = 2$ nm et 8 nm. (c) MLIP, $L_z = 2$ nm vs 8 nm. . . . .	85
5.1	Densité d'états électroniques du système de aSiN de 252 atomes avant l'ajout d'un groupe -OH. Un élargissement gaussien de 0.05 eV a été appliqué. . . . .	89
5.2	Suivi de la trajectoire pendant la phase de relaxation par recuit simulé. (a): températures ionique et électronique fictive ; (b): énergies potentielle, del'hamiltonien et classique (i. e. cinétique plus potentielle). . . .	90
5.3	Zoom sur le groupement -OH introduit dans la structure (a) et la séparation du O et de l'H après la relaxation. Les atomes de Si sont représentés en jaune, les N en bleu, l'O en rouge et le H en rose. . . . .	90
5.4	Suivi de la trajectoire pendant la phase de relaxation par recuit simulé, après réajustement de la position initiale du groupement -OH. (a): températures ionique et électronique fictive ; (b): énergies potentielle, totale et classique (i. e. cinétique plus potentielle). . . . .	91
5.5	Suivi de la trajectoire pendant la phase de dynamique libre : (a) températures ionique (rouge) et électronique fictive (noir) ; (b) conservation de l'énergie . . . . .	91
5.6	Densité d'états électroniques du système avec un groupement -OH après l'étape en NVE. Un élargissement gaussien de 0.05 eV a été appliqué. .	91
5.7	Illustration de la structure du système pendant la dynamique quantique avec représentation de toutes les copies superposées. Les atomes de Si sont représentés en jaune, les N en bleu sauf en orange le N sur lequel l'H vient se lier, l'O en rouge et l'H en blanc. . . . .	92
5.8	Positions des 16 beads au cours de la trajectoire quantique obtenue s par C-PIMD. . . . .	93

5.9	Configurations atomiques dans les deux états identifiés sur la figure 5.7 : en <b>(a)</b> , la première configuration avec la structure Si-O-H ; en <b>(b)</b> la seconde configuration avec liaison N-H. Les atomes de Si sont représentés en jaune les atomes de Si sauf en violet ceux qui sont impactés par la transition entre les deux états, les N en bleu sauf en orange le N sur lequel l'H vient se lier, l'O en rouge et l'H en blanc. Les pointillés indique une interaction type liaison hydrogène. . . . .	93
5.10	En bleu la probabilité de présence du proton sur son site d'origine près du O ou près du N voisin, en rouge le potentiel associé. . . . .	94
5.11	Fonctions d'ondes et niveaux d'énergie du proton dans le double puits de potentiel dissymétrique obtenu par un échantillonnage en 100 points.	95
5.12	Fonctions d'ondes et niveaux d'énergie du proton dans le double puits de potentiel dissymétrique obtenu par un échantillonnage en 200 points.	96
5.13	Densité de probabilité de l'état fondamental et des deux états suivants issus de la combinaison des états 2 et 3 d'une part, et 4 et 5 d'autre part.	96

# Liste des tableaux

1.1	Conductivités thermiques macroscopiques calculées et mesurées pour les amorphes de $\text{SiO}_2$ , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et $\text{GeTe}_4$ . . . . .	8
3.1	Dimensions suivant $x$ , $y$ et $z$ et nombre d'atomes $N_{\text{at}}$ des cinq systèmes construits pour étudier la conductivité thermique du aSiN. . . . .	39
3.2	Tableau comparatif des différents tests effectués pour calibrer la dynamique Born-Oppenheimer (BO) et performance relative et en comparaison du calcul Car-Parrinello (CP). Cas d'un calcul parallélisé sur 168 CPUs. . . . .	43
3.3	Distances de coordinations dans le SiN. La première ligne donne la référence dans le matériau stœchiométrique $\text{Si}_3\text{N}_4$ , le reste est pour le SiN (les 5 systèmes que j'ai créés et deux modèles de la littérature). . .	44
3.4	Nombres de coordinations $n_{\alpha\beta}$ dans le SiN (pour les 5 systèmes que j'ai créés et deux modèles de la littérature). . . . .	45
3.5	Conductivités thermiques moyennes du aSiN calculées par AEMD. . . .	55
3.6	Paramètres de l'extrapolation par la loi d'Alvarez et Jou des conductivités thermiques du aSiN. . . . .	56
4.1	Détail des configurations incluses dans les différentes bases de données construites pour développer le MLIP du aSiN. . . . .	60
4.2	Distance $R$ et nombre de coordinations $N$ des paires d'atomes dans le système cubique de aSiN contenant 100 atomes. . . . .	61
4.3	Nombres de données en énergie, force et viriels de la DB n°4. . . . .	63
4.4	Répartition du nombre de configurations $N_{\text{conf}}$ dans les DBs d'entraînement et test, pour la DB 4. . . . .	64
4.5	Hyperparamètres des descripteurs et kernels utilisés pour l'interpolation de la PES. . . . .	66
4.6	Paramètres $\sigma$ des énergies, forces et viriels et nombre de sparse points pour les configurations ajoutées pendant l'apprentissage itératif. . . .	69
4.7	Distances de coordination et nombre de premiers voisins par paires d'atomes. . . . .	71
4.8	Tableau des nouveaux paramètres pour les descripteurs utilisés pour le MLIP2 . . . . .	72
4.9	Distances de coordination et nombre de premiers voisins par paires d'atomes pour les MLIP 1 et 2 . . . . .	74
4.10	Distances de liaisons et nombre de coordinations par paires. 340 atomes, MLIP2 avec un cycle plafonné à 2000 K vs AIMD. . . . .	75
4.11	Distances de liaisons et nombre de coordinations par paires. 340 atomes, MLIP2 avec un cycle plafonné à 2000 K et de deux durées différentes, vs AIMD. . . . .	77
4.12	Distances de liaisons et nombre de coordinations par paires. 340 atomes, MLIP2 avec trempe de 11 et 1.1 K.ps <sup>-1</sup> , vs AIMD. . . . .	77

4.13	Conductivités thermiques des modèles de aSiN générés avec le MLIP et par AIMD en fonction de la taille du système. . . . .	81
4.14	Paramètres $\kappa_{\text{bulk}}$ et $l$ des extrapolations des courbes $\kappa(L_z)$ par la loi d'Alvarez et Jou. . . . .	82
4.15	Valeurs moyennes des temps $\tau$ de retour à l'équilibre de la phase 2 de l'AEMD en AIMD et avec le MLIP . . . . .	83
5.1	Caractéristiques du double puits de potentiel extrait de la trajectoire quantique. . . . .	94

# Introduction

Les matériaux amorphes, qui sont caractérisés par un arrangement désordonné des atomes les constituant, ont de nombreuses applications en nanotechnologie. En particulier, leurs propriétés thermiques sont au cœur de leur utilisation dans les générateurs thermoélectriques [1] ou encore dans les dispositifs à changement de phase (PCM pour *phase change memories*) [2], basés sur la commutation de phase par échauffement. Dans le contexte de la miniaturisation des dispositifs, l'impact de la réduction des dimensions sur les propriétés thermiques des matériaux dont ils sont faits est un élément clé à prendre en compte lors de leur conception.

L'origine de la conductivité thermique des cristaux, sa dépendance en température, et l'impact de la réduction d'échelle dans les films ou les nanofils, ont été le sujet de nombreuses études. Ils sont intimement liés à la distribution de modes phononiques et à leurs libres parcours moyens. Les contributions de ces phonons peuvent être diffuses en cas de collisions avec d'autre(s) phonon(s) ou d'interactions avec des défauts du réseau (joints de grains, lacune, etc) ou ballistiques en cas d'absence d'événements de diffusion. Ces phénomènes sont dépendants des dimensions du système et de sa température.

Les mécanismes de transport de chaleur et les effets de taille sur leur conductivité thermique sont bien moins connus pour les amorphes. Ceci est dû au fait que leur conductivité est plus faible que celle des cristaux, la rendant potentiellement plus difficile à mesurer en fonction des techniques utilisées. Des réductions de conductivité thermique dans des films amorphes n'ont été que rarement identifiées, et à de très petites dimensions, aux limites de la résolution des techniques de caractérisation thermique. Dans ce contexte, la simulation du transport de chaleur à l'ordinateur est une alternative incontournable, surtout lorsqu'elle repose sur des méthodes permettant de décrire les matériaux de manière quantitative. C'est le cas de la dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD), une méthode de simulation à l'ordinateur des matériaux à température finie s'appuyant sur le calcul de la structure électronique par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'AIMD est utilisée à Strasbourg par les membres du consortium AdynMat (*Ab initio Molecular Dynamics modelling of Materials*) <sup>1</sup> dont j'ai fait partie pendant ma thèse.

Dans ce contexte, ma thèse porte sur la modélisation du nitrure de silicium amorphe en stoechiométrie 1-1 (aSiN) pour en analyser la structure, et notamment la nature microscopique de défauts dits TLS pour *Two Level Systems*, et pour en calculer la conductivité thermique et sa dépendance en fonction de la taille. Les résultats ont été obtenus en utilisant l'AIMD, et en développant et utilisant un potentiel interatomique par apprentissage machine (MLIP pour *Machine Learning Interatomic Potential*) pour accéder à des échelles supérieures.

---

1. <https://www.adynmat.cnrs.fr>

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres, organisés de la manière suivante :

- Le 1<sup>er</sup> chapitre décrit l'état de l'art au début de ma thèse. Il commence par la présentation de différentes descriptions théoriques de la conductivité thermique des matériaux amorphes, avant d'exposer les travaux précédemment obtenus sur la conductivité thermique des amorphes dans le consortium ADynMat. La présentation du aSiN et de ses applications technologiques est ensuite faite, et complétée par un état de l'art de ses caractéristiques thermiques. Un bref historique est ensuite donné en ce qui concerne les potentiels interatomiques par apprentissage machine. Puis la littérature sur les défauts TLS est donnée, en particulier en ce qui concerne leur étude par simulations à l'échelle atomique.
- Dans le 2<sup>ème</sup> chapitre, les méthodes de calculs utilisées pour mener les études de cette thèse sont décrites. Le chapitre commence par la dynamique moléculaire, en particulier dans sa formulation *ab initio*. Je présente ensuite la méthode AEMD pour *Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics* qui permet de calculer la conductivité thermique notamment de systèmes décrits en AIMD. Puis je décris le principe de l'apprentissage machine pour la création de potentiels interatomiques entraînés sur l'AIMD pour donner la même prédictivité à des simulations de dynamique moléculaire tout en étudiant des systèmes plus grands sur des temps plus longs. Enfin, je présente la méthode de dynamique moléculaire *Path Integral* (PIMD) qui permet d'obtenir les trajectoires quantiques des noyaux, et qui sera au cœur de mes travaux sur les TLS.
- Le chapitre 3 est consacré au calcul de la conductivité thermique du aSiN par AIMD. Il démarre par la création de modèles structuraux construits par la méthode de la fusion/trempe et l'analyse qui en est faite pour comprendre l'arrangement atomique dans le matériau. La méthode est ensuite appliquée pour créer des modèles de aSiN de longueur allant de 2 à 8 nm, pour lesquels la conductivité thermique est calculée par AEMD. La conductivité thermique augmente avec la longueur, mais n'a pas saturé à 8 nm. Les valeurs obtenues suivent une loi physique de la propagation de chaleur aux petites échelles, qui est utilisée pour extrapoler une conductivité thermique macroscopique. La valeur est en excellent accord avec les données expérimentales.
- Pour obtenir la saturation de la conductivité thermique à sa valeur macroscopique, un potentiel interatomique est ensuite développé par apprentissage machine des trajectoires AIMD. Cette partie est décrite dans le chapitre 4. Tout d'abord, la stratégie utilisée pour construire différentes bases de données (DB, pour *Data Base*), et leur composition, sont présentées. Puis les paramètres de l'apprentissage sont ajustés afin d'obtenir une première version du MLIP qui reproduise avec précision les énergies et forces interatomiques de la DB. Le MLIP est ensuite utilisé en dynamique moléculaire mais un apprentissage itératif doit être appliqué afin de construire une nouvelle version stable et qui permette de simuler un cycle thermique de fusion/trempe. La structure de l'amorphe obtenu est ensuite comparée à la référence obtenue en AIMD et présentée dans le chapitre 3, et le cycle thermique est ajusté pour que les détails de l'arrangement structural soient reproduits. Le MLIP est ensuite utilisé en AEMD pour calculer la conductivité thermique du aSiN, et sa dépendance en fonction de la taille du système.



- Le cinquième et dernier chapitre porte sur l'identification de la nature microscopique des défauts TLS. La connaissance de la structure du aSiN obtenue par les travaux ci-dessus conduit à proposer une configuration contenant un atome d'H. La trajectoire quantique du système est simulée, et montre une délocalisation entre deux sites se produisant par effet tunnel. Le double puits de potentiel est alors extrait des simulations quantiques et utilisé pour caractériser les états électroniques du proton. La conclusion est que le défaut appartient bien à la famille des TLS, et que la méthodologie est adaptée à une étude systématique qui pourra être faite dans des travaux futurs.

Enfin, des conclusions générales sont données ainsi que les perspectives ouvertes par mes travaux.

# Chapitre 1

## Contexte de la thèse

### Sommaire

1.1	Conductivité thermique des amorphes . . . . .	5
1.2	Le nitrure de silicium amorphe non-stœchiométrique . . . . .	8
1.3	Atout et défi de l'apprentissage machine . . . . .	9
1.4	Les défauts <i>Two level systems</i> dans les matériaux désordonnés . .	11

Dans ce premier chapitre, je présente l'état de l'art des travaux sur la conductivité thermique des amorphes motivant les travaux menés pendant ma thèse. En particulier, je donne un aperçu des raisons qui ont orienté mes recherches sur le nitrure de silicium amorphe non-stœchiométrique. En suite, je discute de l'apprentissage machine ("machine Learning" en anglais, les deux dénominations étant utilisées dans la suite) et de l'apport escompté pour ma thèse, notamment en tant qu'outil numérique pour étendre la taille des systèmes modélisés et le champ d'application des méthodes de simulation. Dans la dernière partie de ce chapitre, je présente l'état de l'art sur les défauts dits *Two levels systems* (TLS) qui sont responsables de phénomènes de décohérence quantique dans les dispositifs actuellement explorés pour l'informatique quantique.

### 1.1 Conductivité thermique des amorphes

La théorie de la conduction thermique dans les amorphes se heurte à une première difficulté qui est celle d'identifier les équivalents aux phonons, ces porteurs de chaleur dont la définition se base sur l'existence de la périodicité dans les cristaux. En 1999, Allen *et al* [3] proposent, dans le cas du silicium amorphe, une classification des modes de vibrations en deux familles : d'un coté les modes localisés, qu'ils dénomment locons, de l'autre les modes délocalisés appelés extendons. Cette deuxième catégorie se compose elle-même de deux types de modes : les diffusons et les propagons. Les schémas présentés sur la figure 1.1 illustrent ces trois modes formés à partir d'une excitation créée au milieu des barreaux. Les propagons, présentés en a), forment une onde se propageant ici dans une direction, et s'apparentent aux phonons des cristaux. Ils sont donc susceptibles de se propager à la vitesse du son sur un libre parcours  $l$  avant une collision multi-phonons, une recombinaison en surface ou autre. Les diffusons, représentés en b), sont associés à une dispersion de l'énergie dans toutes les directions, ou autrement dit n'ont pas de vecteur d'onde défini. Enfin les locons c) sont associés à des déplacements très localisés. Les propagons et diffusons peuvent aussi être compris en terme de modes intra et interbande (Fig. 1.2). Le mode intrabande correspond à une propagation d'un paquet d'onde sur une branche acoustique du diagramme de

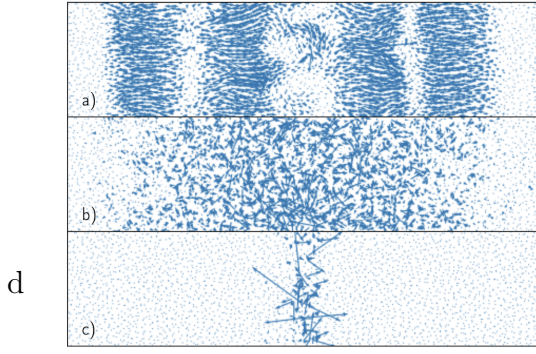


FIGURE 1.1 – Schéma illustrant les différents modes de vibrations dans les matériaux amorphes, **(a)** les propagons, **(b)** les diffusons et **(c)** les locons. Issu de la thèse de P. Desmarchelier [4].

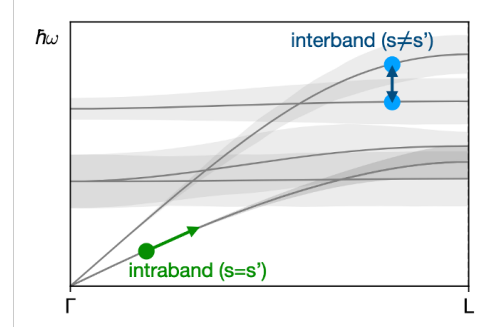


FIGURE 1.2 – Modes intra et interbandes de dispersion des phonons. Issu de Simoncelli et al. [5].

dispersion des phonons présenté sur la figure, i.e. une pseudo particule s'apparentant au propagon, alors que le mode interbande, qui correspond à un couplage par effet tunnel entre deux branches de dispersion de courbure faible, correspond au diffuson.

Ces représentations peuvent ensuite être utilisées pour développer des formulations théoriques permettant de calculer les conductivités thermiques des matériaux, comme la théorie unifiée de Simoncelli [5]. Cette théorie est dite unifiée car elle combine la théorie d'Allen-Feldman [6] pour décrire la contribution des diffusons, à la description des propagons avec l'équation de Peierls-Boltzmann [7]. Cette théorie unifiée a été appliquée à des verres comme la silice [8] ou encore l'oxide d'hafnium [9].

Une alternative consiste à extraire la conductivité thermique de simulations à l'échelle atomique et à température finie des matériaux, notamment amorphes, en film mince, sans ou avec défauts, dans l'esprit d'une "expérimentation à l'ordinateur". C'est ce que peuvent faire les simulations de dynamique moléculaire. La dynamique moléculaire a été utilisée dans de nombreux exemples disponibles dans la littérature pour calculer la conductivité thermique des matériaux. En particulier, je me concentrerai sur la méthode AEMD (dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre)[10]. L'AEMD s'apparente aux mesures de *thermal transient grating* [11] pour extraire la conductivité thermique à partir d'un signal périodique et transitoire. C'est la seule approche, à notre connaissance, permettant d'extraire la conductivité thermique de matériaux désordonnés décrits par dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD).

C'est dans cette démarche que depuis 2017, les membres de l'équipe dans laquelle j'ai fait ma thèse et plus globalement du consortium ADynMat<sup>1</sup> à Strasbourg ont calculé la conductivité thermique d'amorphes tels que le GeTe<sub>4</sub> [12, 13, 14], le Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> [15] ou encore le SiO<sub>2</sub> [16]. Le choix du GeTe<sub>4</sub> pour la première étude [12] était motivé tout d'abord par le fait que la structure de ce verre de chalcogénure avait été étudiée dans le consortium en créant des systèmes atomiques par dynamique moléculaire en AIMD [17], et le modèle s'était montré en accord quantitatif avec les caractéristiques mesurées (facteur de structure et fonction de corrélation de paires). La deuxième raison qui a amené au choix du GeTe<sub>4</sub> est que la conductivité thermique du matériau avait été mesurée et publiée dans la littérature [18].

Ce premier calcul a montré qu'effectivement la combinaison de l'AIMD et l'AEMD permettait de calculer la conductivité thermique d'un système d'amorphe de GeTe<sub>4</sub>

1. <https://www.adynmat.cnrs.fr>

contenant environ 200 atomes. En effet même si la prédictivité quantitative de l'AIMD se fait à un coût calculatoire important, les trajectoires des transitoires thermiques au cœur de l'AEMD sont suffisamment courtes pour être à la portée de l'AIMD. Par contre, la conductivité thermique obtenue s'est avérée beaucoup plus petite que la référence expérimentale. L'hypothèse d'effets de taille est alors venue rapidement, d'autant qu'ils avaient été largement identifiés et analysés dans le cas des cristaux étudiés par AEMD, et en particulier du silicium[19]. Il avait toutefois été escompté que le manque d'ordre au delà du cercle de premiers voisins dans l'amorphe pourrait les prévenir.

Un second calcul avec un système de longueur double [13] puis un troisième avec une longueur triple [14] ont permis de montrer que cette hypothèse n'était pas valide et que la conductivité thermique du  $\text{GeTe}_4$  amorphe extraite par AEMD présentait bien des effets de taille comme dans les cristaux. Ces résultats sont présentés en bleu sur la figure 1.3. Des effets de taille ont également été observés dans deux autres

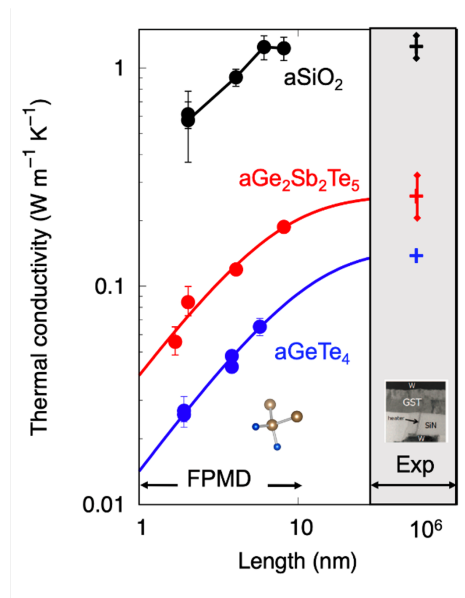


FIGURE 1.3 – Conductivité thermique calculée par AEMD des amorphes de  $\text{SiO}_2$  [16] (points noirs),  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  [15] (points rouges) et  $\text{GeTe}_4$  (points bleus) [12, 13] en fonction de la longueur  $L$ . Les lignes bleues et rouges correspondent à un modèle du transport thermique à petite échelle [20] ajusté sur les calculs AEMD. La ligne noire relie juste les points de la même couleur. Les valeurs expérimentales sont indiquées sur la partie droite de la figure.

amorphes étudiés avec la même méthodologie : le  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (en rouge sur la figure 1.3) et la silice (en noir sur la même figure). Cependant, dans le cas de cette dernière, la conductivité thermique sature à 6 nm, et atteint un plateau à la valeur expérimentale macroscopique reportée dans la partie droite de la figure. Ce n'est pas le cas pour les deux chalcogénures, qui suivent toutefois une loi physique des effets de réduction de taille sur la conductivité thermique qui sera discutée plus loin dans le manuscrit. Cette loi permet d'extrapoler les calculs AEMD, et montre que la conductivité thermique macroscopique ainsi obtenue est en excellent accord avec les mesures. Le tableau 1.1 reporte les valeurs de conductivités thermiques calculées par AEMD et les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature. Cette prédictivité peut être attribuée à l'AIMD, qui, en s'appuyant sur l'origine dans la structure électronique des liaisons, permet de décrire finement le paysage de l'énergie potentielle du matériau, y compris son anharmonicité qui est cruciale pour la conductivité thermique. La présence

	GeTe <sub>4</sub>	Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>
Conductivité thermique (W.K <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> )	0.15	0.28	1.2

TABLE 1.1 – Conductivités thermiques macroscopiques calculées et mesurées pour les amorphes de SiO<sub>2</sub>, Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> et GeTe<sub>4</sub>.

d’effets de taille peut être interprétée comme un signe d’une propagation de chaleur, comme nous le reverrons plus loin dans ce manuscrit. Or ici elle est observée pour deux matériaux spécifiques, des verres de chalcogénures, qui plus est de la famille des matériaux à changement de phase pour le GST. Il apparaît donc nécessaire de tester si ces effets existent dans d’autres matériaux pour pouvoir enrichir notre compréhension des propriétés thermiques des amorphes.

## 1.2 Le nitrure de silicium amorphe non-stœchiométrique

Le nitrure de silicium est une céramique [21] synthétisée notamment par *Chemical Vapor Deposition* (CVD) [22, 23]. Ses propriétés physiques en font un matériau d’intérêt pour diverses applications technologiques [21, 24, 25]. En effet son point de fusion élevé, ses propriétés mécaniques ou encore ses propriétés de transport thermique ou électronique ouvrent la porte à des utilisations aussi bien dans des tuyères de fusées, que dans des dispositifs de nanoélectroniques ou de photoniques.

Dans le cadre de mes travaux de thèse, je me concentrerai uniquement sur le nitrure de silicium amorphe non-stœchiométrique aSi<sub>x</sub>N<sub>x</sub> avec  $x=1$ , ou aSiN, soit un nombre d’atomes de Si égal à celui de N. Cette composition peut être obtenue en ajustant le flux des gaz (généralement SiCl et NH<sub>3</sub> [22, 23]) dans la chambre de déposition CVD et le réglage des conditions thermodynamiques. A cette stœchiométrie, le matériau a l’avantage de présenter moins de contraintes internes, ce qui le rend moins propice aux fractures [26, 27, 28]. Cette propriété du aSiN est due à l’excès de concentration en silicium par rapport à la composition stœchiométrique Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, typique du cristal, qui en modifie les constantes élastiques [28].

Une des applications du aSiN qui a motivé le choix du matériau pour les études de conductivité thermique est la technologie des mémoires à changement de phases fig. 1.4. Cette technologie est notamment identifiée pour les approches de calcul non-Von Neumann qui visent à s’affranchir du temps perdu à transférer les informations entre zone de calcul et mémoire, en faisant le calcul directement dans la mémoire [29]. Les états logiques 0 et 1 sont alors codés via une propriété physique dépendant de la phase, comme la résistivité électrique ou l’indice optique. Les matériaux de ces mémoires, appelés matériaux à changement de phase, et dont le GST fait partie, ont la propriété de commuter rapidement (typiquement dans des échelles de temps de l’ordre de la nanoseconde) de la phase amorphe à la phase cristalline, et vice versa. Le changement de phase se fait par effet Joule [2] via un “heater” métallique (Fig. 1.4). Le aSiN joue un rôle crucial d’isolant thermique en encapsulant le matériau à changement de phase, ceci permet d’éviter les fuites de chaleur pouvant provoquer une commutation de phase non-voulue des points mémoires voisins. De tels dispositifs étant optimisés dans la contrainte d’une miniaturisation maximale, il est primordial de disposer d’une quantification de la conductivité thermique du aSiN, passant par l’étude de la dépen-

dance en taille et des dimensions auxquelles elle se produit le cas échéant. De plus, le matériau n'est pas un chalcogénure ni un oxyde, deux catégories dont des représentants ont déjà été l'objet d'études par AEMD. Ensuite, la conductivité thermique macroscopique a été mesurée et des valeurs se situant aux alentours de  $2.3\text{-}3.5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$  sont reportées dans la littérature [30, 31], ce qui permettra d'évaluer si la valeur des calculs à convergence est en accord avec les données expérimentales. Enfin, le niveau de conductivité thermique ci-dessus est plus élevé que pour les autres amorphes étudiés à ce jour par AEMD, ce qui peut potentiellement produire un comportement différent comme un décalage de la saturation de la dépendance en taille vers de plus grandes dimensions.

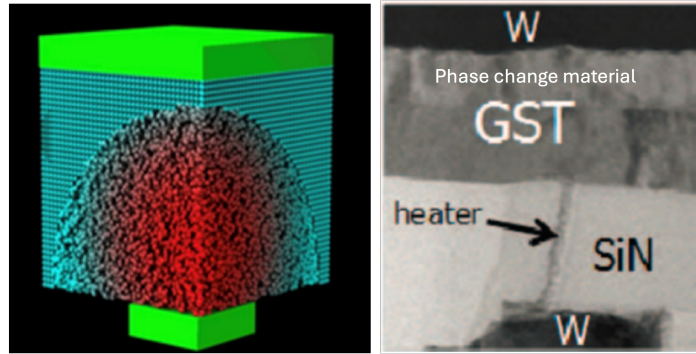


FIGURE 1.4 – A gauche, illustration du changement de phase, le matériau chauffé et présenté en rouge passant de cristal à amorphe. A droite, imagerie de microscopie électronique d'une cellule mémoire à changement de phase montrant notamment la place du aSiN [32].

### 1.3 Atout et défi de l'apprentissage machine

Les effets de taille apparaissant dans la conductivité thermique obtenue par AEMD ont une origine physique, et leur étude permet de mieux caractériser les propriétés du matériau. Il est souhaitable que ces effets de taille soient caractérisés jusqu'à des longueurs suffisantes pour que le plateau de saturation dans les courbes puisse être observé, et ce tout en gardant la prédictivité des simulations en dynamique moléculaire *ab initio*. Or, toute simulation dynamique *ab initio* comporte des limites de taille de quelque centaine d'atomes et des temps de simulations qui peuvent atteindre au maximum  $\sim 100$  ps. Etudier à l'échelle atomique des systèmes plus grands et pour des temps plus longs, tout en préservant cette prédictivité est la motivation qui a amené depuis une vingtaine d'années à développer des potentiels interatomiques par apprentissage machine (MLIP pour *Machine Learning Interatomic Potential*) (1.5). Les MLIPS sont développés par apprentissage automatique en exploitant une base de données construite à partir de calculs *ab initio*. Cette base de données (DB) associe des configurations atomiques à des énergies, forces, viriels et, dans certains cas, charges ioniques ou partielles. Elle alimente l'algorithme d'apprentissage pour permettre de reproduire correctement la surface d'énergie potentielle du matériau (PES pour *Potential energy surface*), qui devient une carte numérique exploitable pour toute dynamique à l'échelle atomique.

Depuis les premiers travaux de Behler et Parinello [34] présentant un algorithme basé sur les réseaux de neurones (NN pour *Neural Networks*), différentes approches pour reproduire la surface d'énergie potentielle ont vu le jour. L'approche GAP pour *gaus-*



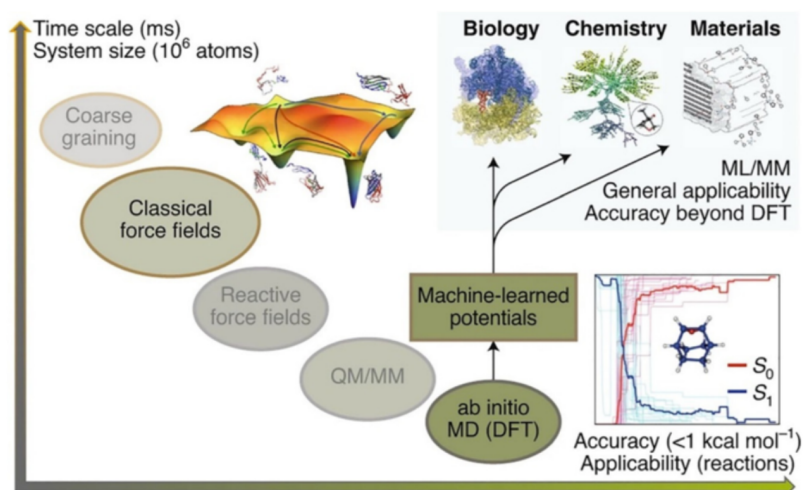


FIGURE 1.5 – Echelles de temps accessibles versus précision des méthodes de dynamique moléculaire [33]. A la lignée partant de l’AIMD et allant jusqu’aux modèles *coarse grain* en passant par les champs de force classique s’ajoute dorénavant la possibilité de gagner en temps sans perdre de précision avec les MLIPs.

*sian approximation potential* a commencé à être développée au début des années 2010. Cette méthode utilise les processus de régression gaussiens et elle est basée sur la mesure de ressemblance entre différents environnements atomiques locaux. Ceux-ci sont décrits à l’aide de descripteurs à 2, à 3 et même à 4 corps, voire à  $N$  corps comme c’est le cas de SOAP pour *Smooth Overlap of Atomic Positions* [35]. La méthode GAP a permis de produire des potentiels permettant de décrire différentes phases (cristallines, amorphe ou liquide) d’un matériaux et de reproduire fidèlement la surface d’énergie potentielle de différentes phases de matériaux modèles tel que le silicium [36] ou le carbone [37]. Ces potentiels perdent toutefois en efficacité lorsque le système contient plus de deux espèces chimiques.

Récemment, une nouvelle approche, appelé MACE pour *Multi Layer Atomic Cluster expansion* [38], a été développée. Avec cette technique, la description des environnements atomiques se fait à l’aide d’une décomposition par interactions de corps, chaque terme de cette décomposition étant lui même décomposé sur la base des fonctions radiales et angulaires, qui sont les descripteurs de la méthode *Atomic Cluster Expansion* (ACE) [39]. MACE est une approche dite de *message passing NN* : un "message" contenant une information sur une structure atomique donnée traverse les différentes couches de neurones afin de faire la régression de la PES. MACE a par ailleurs été appliqué sur un grand nombre d’éléments du tableau périodique [40, 41] avec des résultats encourageants, même si certains éléments méritent d’être approfondis.

Dans le consortium local AdynMat, une expertise a été progressivement développée dans la construction de MLIPs avec la méthode GAP, pour des matériaux comme le  $\text{Na}_3\text{OCl}$  [42] ou encore le  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  [43]. Par ailleurs, au début de mes travaux de thèses en 2022, GAP était encore la référence en matière de MLIP. C’est donc tout naturellement que le développement d’un MLIP pour aSiN s’est fait avec cette approche. D’autre part, l’intérêt des MLIPs pour l’AEMD a récemment été démontré dans le consortium dans le cas des phases cristalline et amorphe du  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , dont la conductivité thermique a été calculée jusqu’à des tailles inaccessibles avec la dynamique moléculaire *ab initio* [43, 44].

Concernant le nitrure de silicium, deux MLIPs ont été développés et présentés dans

la littérature. Le premier a été développé par Milardovich *et al* [45] avec l’approche GAP. Ce potentiel a été utilisé comme DB des configurations de SiN stœchiométrique ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Or comme indiqué dans la section précédente, les propriétés physiques du SiN, et sa conductivité thermique en particulier, varient très fortement en fonction de la concentration en silicium. Ce potentiel ne peut donc pas être utilisé pour l’étude de la conductivité thermique du aSiN qui fait l’objet de mon projet de recherche. Le second MLIP a été obtenu avec une DB constituée exclusivement de configurations de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  liquide [46]. La faible diversité des configurations de cette DB rend ce potentiel peu transférable et en tout cas non adapté à mes travaux de thèse. En anticipant la présence d’effets de taille pour des dimensions inaccessibles par AIMD, un des objectifs de ma thèse a donc été de développer un MLIP pour le aSiN.

## 1.4 Les défauts *Two level systems* dans les matériaux désordonnés

Le comportement de la capacité thermique à basse température des matériaux amorphes dévie universellement de celui des cristaux [47, 48]. En effet si la capacité thermique est proportionnel à la température  $T$  du matériau à la puissance 3 dans les cristaux, elle est plutôt proportionnelle à  $T$  dans les verres. Il est supposé que cette déviation est due à des défauts appelés systèmes à deux niveaux (TLS pour *two level systems*), qui seraient actifs à très basse température et saturés à haute température. Ce type de défauts comporte une bi-stabilité qui peut être décrite par un potentiel dissymétrique à double puits, représenté sur la figure 1.7. La nature microscopique de

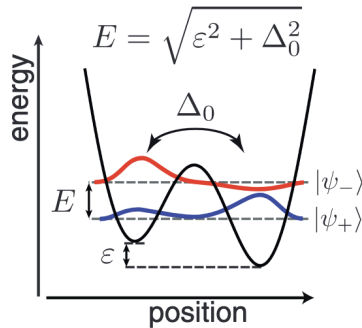


FIGURE 1.6 – Double puits de potentiels assymétrique caractérisant un défaut TLS. Extrait de [49]

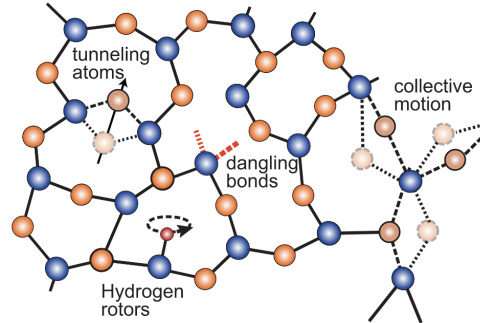


FIGURE 1.7 – Hypothèses d’origines microscopiques des TLS dans les matériaux amorphes. Extrait de [49]

ces défauts est aujourd’hui encore sujette à débat (Fig. Figure 1.7) : s’agit-t’il d’un atome qui transite par effet tunnel, de la rotation d’un atome d’hydrogène, de la caractéristique d’une liaison pendante ou encore d’un mouvement collectif d’atomes ? La réponse est particulièrement compliquée par le fait que tous ces types de défauts sont à priori plausibles et, en plus, la basse température déclenche des phénomènes de nature exclusivement quantique (comme l’effet tunnel mentionné plus haut), qui entraînent, par conséquent, une approche théorique appropriée. L’existence de ces défauts dans les verres est corrélée au désordre et impuretés qui les caractérisent. En effet, contrairement aux cristaux dans lesquels les atomes n’ont qu’une seule position d’équilibre dans la structure (bien que ces défauts puissent être présents dû à la présence d’impuretés dans la structure cristalline), dans un matériau désordonné un atome peut avoir plusieurs positions d’équilibre quasi équivalentes sur la PES et ainsi passer d’un



minimum local à un autre. A haute température, ce processus se fait par activation thermique, alors qu'à basse température, il est gouverné par le phénomène quantique d'effet tunnel. Ce scénario est ultérieurement compliqué par la présence d'atomes et impuretés dans la matrice d'un matériau comme le aSiN qui se retrouvent dans le réseau amorphe à la suite des procédés CVD de synthèse.

Ces dernières années, les travaux sur les TLS ont subi un regain d'intérêt dans le cadre des technologies quantiques. On leur attribue en effet la perte de cohérence des qubits qui fonctionne à très basse température. C'est le cas par exemple des jonctions Josephson, qui sont des dispositifs quantiques à base de matériaux supraconducteurs [50] (Fig. 1.8). On attribue aux TLS un bruit de charge et une perte diélectrique

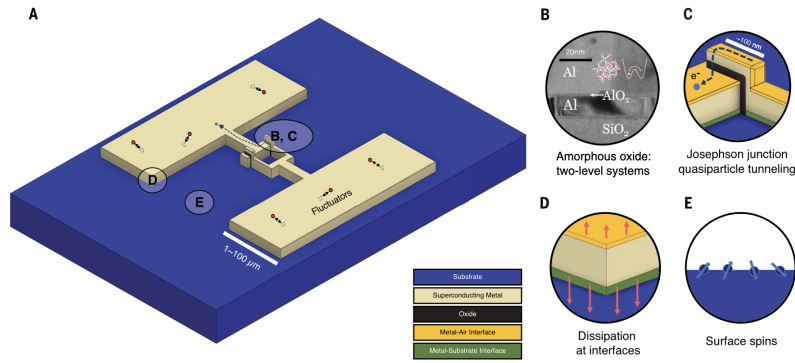


FIGURE 1.8 – Illustration schématique d'un qubit supraconducteur. Extrait de [50]

qui contribuent au déphasage et donc à la décohérence des qubits [50]. Ce problème existe notamment dans des dispositifs constitués de matériaux azotés, tels que le NbN et le AlN [51] et également avec du SiN [52]. Il est crucial de connaître leur nature microscopique pour mieux les caractériser et éventuellement contourner leurs effets. Les caractéristiques qu'un défaut doit présenter pour appartenir à la catégorie des TLS sont que [49] :

- le défaut puisse exister dans l'une ou l'autre de deux configurations ;
- les deux configurations du TLS correspondent à un double puits d'énergie potentielle séparés par une barrière ;
- à basse température, la barrière de potentiel est suffisamment haute pour que l'activation du défaut ne puisse se faire que par effet tunnel et non par activation thermique ;
- le TLS puisse se coupler avec des champ électrique ou contrainte appliqués dans le but de le contrôler ;
- à cause de l'arrangement aléatoire des atomes, un ensemble de TLS est caractérisé par une large distribution de hauteurs de barrière, de *tunnel splitting*  $E$ , qui est l'écart entre les deux niveaux d'énergies et de *tunneling rate*  $\Delta_0$ , qui est l'énergie nécessaire pour passer d'un niveau à l'autre par effet tunnel.

Dans ces conditions, le TLS est généralement modélisé par le modèle phénoménologique dit *Standard Tunneling Model* (STM). Ainsi, le double puits de potentiel (DWP pour *double well potential*) associé à un TLS (Fig. 1.6) est caractérisé par l'asymétrie  $\epsilon$  entre les deux fonds de puits, la hauteur de la barrière  $V$ , ainsi qu'une énergie associée au passage de la barrière par effet tunnel  $\Delta_0$ . L'hamiltonien correspondant s'écrit :

$$H_{\text{TLS}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \epsilon & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\epsilon \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

En diagonalisant cet hamiltonien, on obtient que l'écart  $E$  entre les niveaux d'énergie  $E_-$  et  $E_+$  des deux puits est :

$$E = E_- - E_+ = \sqrt{\epsilon^2 + \Delta_0^2}. \quad (1.2)$$

Dans le cas typique unidimensionnel, réalisable dans la plupart des cas en choisissant la bonne coordonnée de réaction, on peut utiliser l'approximation Wentzel-Kramers-Brillouin. En considérant en tant qu'approximation supplémentaire un double puits carré, on obtient :

$$\Delta_0 = \hbar\omega_0 e^{-\sqrt{\frac{2mV}{\hbar^2}}d} \quad (1.3)$$

où  $\omega_0$  est une fréquence d'événement d'effet tunnel,  $m$  est une masse effective de l'entité qui transite par effet tunnel et  $d$  représente la distance entre les deux minima du double puits.

En plus de prédire l'écart entre les niveaux d'énergie, le STM prévoit que la densité de probabilité de trouver un TLS avec une énergie  $\Delta_0$  et un écart entre les niveaux d'énergie  $E$  est uniforme.

En s'appuyant sur les critères ci-dessus, et la théorie STM, de nombreuses études visant à identifier les TLS ont été menées par simulation à l'échelle atomique. T. Damart et D. Rodney [53] ont identifié différentes structures atomiques pouvant être des TLS dans le  $\text{SiO}_2$ , comme l'échange d'atome d'oxygène dans une liaison  $\text{SiO}$  entre deux oxygènes, ce type de défaut a aussi été observé dans l'allumine par Paz *et al* [54]. Khomenko *et al* [55] ont vu une diminution de la densité de TLS en fonction de la stabilité des verres d'Ar et de Ni qu'ils ont étudiés. Mocanu *et al* [56] ont pu confirmer cette tendance en plus de d'établir une corrélation entre le nombre d'atomes impliqués dans la transition d'un puits à l'autre et le fait que le DWP soit un TLS.

Toutes ces études ont pour dénominateur commun la description des interactions entre atomes avec un potentiel de pair pour la description de l'interaction sous-jacente entre les deux états et la dynamique moléculaire classique en tant que outil de simulation de l'évolution temporelle. Ensuite, l'énergie potentielle du DWP correspondant au déplacement atomique est obtenue grâce à une méthode d'échantillonnage de la surface d'énergie potentielle, en générale en couplage avec la méthode dite de "Nudged Elastic Band" (NEB), qui cherche le chemin d'énergie minimum entre deux ou plusieurs minima sur la PES [57]. L'équation de Schrödinger est ensuite résolue pour le potentiel ainsi obtenu, afin de déterminer l'écart entre les niveaux d'énergie.

Dans ces approches, la dynamique des atomes est toujours simulée de manière classique et aucun effet quantique affecte les degrés de liberté nucléaires. Cet aspect est une sérieuse limitation lorsque l'on cherche à identifier un phénomène impliquant une transition par effet tunnel. Si la dynamique moléculaire est à la source une méthode restreinte à la description classique des trajectoires atomiques, il existe néanmoins des approches comme les méthodes d'intégrales de chemins (PIMD pour *Path Integral MD*) [58] pour donner une description quantique des atomes et que je présenterai dans la partie 2.5. Un autre objectif de ma thèse a donc été d'appliquer cette approche au cas du SiN amorphe dans le but d'identifier plus finement un défaut qui peut remplir les caractéristiques d'un TLS, et d'extraire le double puits de potentiel et les niveaux d'énergie correspondants.

# Chapitre 2

## Méthodes de simulations

### Sommaire

2.1	La dynamique moléculaire . . . . .	15
2.1.1	Principe . . . . .	15
2.1.2	Contrôle de la température . . . . .	16
2.2	La dynamique moléculaire <i>ab initio</i> . . . . .	17
2.2.1	Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	17
2.2.2	Dynamique moléculaire Born-Oppenheimer versus dynamique moléculaire Car-Parrinello . . . . .	21
2.2.3	Adiabaticité en MD Car-Parrinello . . . . .	23
2.3	Dynamique moléculaire d’approche à l’équilibre (AEMD) . . . . .	24
2.3.1	Principe . . . . .	25
2.3.2	Effets de taille . . . . .	28
2.4	Potentiel interatomique “Machine learning” par “Gaussian Approximation Potential” . . . . .	30
2.4.1	Représentation des environnements atomiques . . . . .	31
2.4.2	Reproduction de la surface d’énergie potentielle . . . . .	32
2.5	Dynamique moléculaire quantique . . . . .	34
2.5.1	Path Integral Molecular Dynamics . . . . .	34
2.5.2	Centroid Path Integral Molecular Dynamics . . . . .	35

L’objectif de ce chapitre est de présenter les différentes méthodes qui ont été utilisées pour mes travaux de thèse. Je commencerai donc par décrire le principe de la dynamique moléculaire, avant de m’attarder plus spécifiquement sur sa version *ab initio* qui a été utilisée pour produire la structure de l’amorphe SiN et étudier son évolution dynamique à température finie. En ce qui concerne le calcul de la conductivité thermique, la dynamique moléculaire *ab initio* a été combinée à une approche basée sur la simulation de transitoires de température, l’AEMD (acronyme pour Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics), dont je décrirai le principe dans la troisième partie. Dans la quatrième partie, je parlerai des potentiels interatomiques dits “Machine-learning” qui ont pour vocation de conserver la prédictivité de la dynamique moléculaire *ab initio* tout en diminuant le temps de simulation, ce qui s’avère particulièrement crucial pour les études de conductivité thermique. Enfin je terminerai par le traitement quantique des variables nucléaires à l’aide de la méthode de l’intégrale fonctionnelle, mieux connue comme “Path Integral” en physique, qui permet de simuler la nature quantique des noyaux atomiques et leur évolution en fonction du temps. Dans le cadre de mon travail de thèse, j’ai utilisé cette approche pour étudier un défaut typique du matériau

susceptible d’entrer dans la catégorie des TLS (“Two Level Systems”) et de donner lieu à un phénomène de décohérence quantique.

## 2.1 La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est une méthode de simulation à l’échelle atomique bien connue et exploitée dans plusieurs domaines qui vont de la physique de matière condensée à la biochimie. Elle consiste à reproduire le mouvement des atomes à température finie, sur une échelle de temps donnée, afin de comprendre, à l’échelle atomique, la structure et la dynamique donnant ses propriétés à un matériau. Les simulations de dynamique moléculaire permettent autant de valider ou invalider une théorie que d’appuyer ou éclairer des résultats expérimentaux [59]. Dans cette partie je détaillerai d’abord le principe de la dynamique moléculaire, avant de discuter de l’emploi de thermostats permettant le contrôle de la température du système pour réaliser des simulations à température constante.

### 2.1.1 Principe

La dynamique moléculaire consiste à reproduire la dynamique d’un ensemble de  $N_{\text{at}}$  atomes aux positions  $\mathbf{R}_I$  ( $\{\mathbf{R}_I\}_{I=1}^{N_{\text{at}}}$ ). Pour cela, on utilise un algorithme itératif qui calcule les positions des atomes d’un pas initial à un pas final, en intégrant numériquement l’équation de Newton :

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = \mathbf{F}_I \quad (2.1)$$

où  $M_I$  est la masse de l’atome  $I$ ,  $\ddot{\mathbf{R}}_I$  son accélération et  $\mathbf{F}_I$  la somme des forces auxquelles il est soumis. Cette force totale dérive de l’énergie potentielle du système. Le point central de la dynamique moléculaire est la manière dont ces interactions entre les atomes ou, de manière équivalente, l’énergie potentielle du système, sont décrites. Une première approche consiste à donner une formule analytique à l’énergie potentielle  $V$ , par exemple sous la forme d’une somme d’interactions  $v$  entre paires d’atomes :

$$V(\mathbf{R}_{IJ}) = \frac{1}{2} \sum_{I,J} v(\mathbf{R}_{IJ}) \quad (2.2)$$

où  $\mathbf{R}_{IJ} = |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|$  est la distance entre les deux atomes  $I$  et  $J$ . Un cas typique est le potentiel de Lennard-Jones [60], qui est composé d’une partie attractive et d’une autre répulsive qui aboutissent à une distance d’équilibre entre les deux atomes. Des formes plus complexes, comprenant des termes à trois corps (voire plus) impliquant des triplets d’atomes permettent de décrire également les angles formés par les liaisons des atomes. C’est par exemple le cas des potentiels de Stillinger-Weber[61] ou Tersoff [62] développés pour le silicium, et qui permettent de reproduire la structure cristalline ( $sp^3$ ) du matériau. L’utilisation de telles descriptions, dits potentiels interatomiques empiriques, dans le cadre de simulations de dynamique moléculaire classique, n’est pas le choix qui a été fait dans le cadre de cette thèse. Deux autres approches pour décrire l’énergie potentielle ont été utilisées et sont détaillées ultérieurement dans ce chapitre. La première est le recours à la structure électronique explicite, calculée dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT pour “Density-Functional Theory”). Cette approche, dénommée dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD pour “Ab Initio Molecular Dynamics”) ou par premiers principes (FPMD pour “First-Principles Molecular Dynamics”), permet de décrire les matériaux avec un accord nettement plus quantitative

que la dynamique moléculaire classique. La seconde méthode repose sur l'utilisation d'approche d'intelligence artificielle pour développer des potentiels interatomiques entraînés sur des calculs FPMD (MLIP pour "Machine-Learning Interatomic Potentials"), dans le but de préserver le niveau quantitatif des descriptions tout en diminuant le temps de calcul.

Une fois les forces calculées par l'une des descriptions de l'énergie potentielle, l'équation 2.1 est intégrée, en utilisant par exemple l'algorithme de Verlet [60], ou la version dite *velocity Verlet*, qui procède en deux temps pour le calcul des vitesses  $\mathbf{v}_I$  :

$$\mathbf{v}_I \left( t + \frac{1}{2} \Delta t \right) = \mathbf{v}_I(t) + \frac{1}{2M_I} \mathbf{F}_I(t) \Delta t \quad (2.3)$$

$$\mathbf{R}_I(t + \Delta t) = \mathbf{R}_I(t) + \mathbf{v}_I(t) \Delta t + \frac{1}{2M_I} \mathbf{F}_I(t) \Delta t^2 \quad (2.4)$$

$$\mathbf{v}_I(t + \Delta t) = \mathbf{v}_I \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{1}{2M_I} \mathbf{F}_I(t + \Delta t) \Delta t \quad (2.5)$$

Le pas de temps  $\Delta t$  doit être choisi de manière à pouvoir décrire les vibrations atomiques, et il est donc de l'ordre de la femtoseconde, voir moins. Le choix du nombre d'itérations dépend de la durée du phénomène à décrire, mais il n'est pas inhabituel d'itérer sur des centaines de milliers de pas de temps (centaines de ps).

### 2.1.2 Contrôle de la température

L'ensemble "naturel" de la dynamique moléculaire est l'ensemble microcanonique  $(N, V, E)$ , dans lequel le nombre d'atomes  $N$ , le volume du système  $V$  et son énergie totale  $E$  sont fixés, mais pas sa température  $T$ . Dans tout processus thermique, où le rôle de la température est un facteur clé, il est nécessaire de contrôler la variable thermodynamique  $T$  et de se placer dans l'ensemble canonique  $(N, V, T)$ . Il peut être également intéressant de simuler l'évolution d'un système à pression  $P$  constante [63] (et souvent nulle) mais ce cas ne sera pas détaillé ici, vu que je n'y ai pas eu besoin d'y recourir pendant mes travaux de thèse.

D'un point de vue chronologique, en suivant le développement historique de la dynamique moléculaire, la première méthode de contrôle de la température est de redimensionner les vitesses ("velocity scaling") des particules du système. En effet, la température d'un système  $T$  est reliée à son énergie cinétique  $E_c$  par le théorème d'équipartition de l'énergie :

$$E_c = \frac{3}{2} N_{\text{at}} k_B T \quad (2.6)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Or l'énergie cinétique est donnée par les vitesses atomiques via :

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N_{\text{at}}} M_I \mathbf{v}_I^2 \quad (2.7)$$

Ainsi, pour atteindre une température cible  $T_0$ , on peut passer par le redimensionnement des vitesses par le facteur :

$$\lambda = \sqrt{\frac{T}{T_0}}. \quad (2.8)$$

Cette procédure permet donc de contrôler la température globale de l'ensemble de particules, mais ne reproduit pas la trajectoire d'un système dans l'ensemble canonique, et en particulier les échanges avec un bain thermique, la température étant

strictement fixée à la valeur cible par le redimensionnement.

Pour améliorer le contrôle de  $T$  de manière à garder le système dans un ensemble canonique (en moyenne), l'idée est d'ajouter des forces de frottement qui vont permettre de reproduire la bonne distribution des vitesses du système à une température  $T$  donnée, en accélérant ou ralentissant le mouvement des atomes. Cette idée a été initialement proposée par S. Nosé [64, 65, 66], et reprise plus tard par W. G. Hoover [67], pour donner lieu au thermostat qui porte leurs deux noms, Nosé-Hoover. Dans cette formulation, la variable de "rescaling" est une nouvelle variable dynamique avec ses équations du mouvement. Tout récemment, une réflexion à laquelle j'ai contribué [68] a été menée sur la différence entre le thermostat de Nosé et l'extension proposée par Hoover. Cela a abouti à montrer que l'expression originale des équations de Nosé comprend déjà tous les éléments contenus dans la dérivation de Hoover. En particulier, l'expression pour le degré de liberté  $\xi$  qui exprime l'action du thermostat apparaît tout naturellement lorsque les équations de Nosé sont exprimées par rapport à une évolution temporelle dans la variable temps "réelle" (à noter que l'expression de départ des équations de Nosé est typiquement donnée selon la variable temps "virtuelle").

Avec ce nouveau degré de liberté, les équations du mouvement pour les atomes deviennent :

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_{\mathbf{R}_I} V(\mathbf{R}_I) - M_I \dot{\xi} \dot{\mathbf{R}}_I \quad (2.9)$$

dans lequel on remarque un terme supplémentaire en  $\dot{\xi}$  qui traduit le frottement qui va freiner ou accélérer le mouvement des atomes. Ce coefficient évolue le long de la trajectoire comme indiqué dans l'équation 2.10, dans le but d'équilibrer l'énergie cinétique des atomes à l'instant  $t$  et l'énergie du réservoir de chaleur  $3N_{\text{at}} k_B T$  :

$$Q \ddot{\xi} = \left[ \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - (3N_{\text{at}} + 1) k_B T \right] \quad (2.10)$$

où  $Q$  est un paramètre (masse fictive du thermostat) qui contrôle le couplage avec le réservoir, et qui doit être étalonné de manière à ce que le couplage se fasse typiquement sur l'ordre de la ps.

## 2.2 La dynamique moléculaire *ab initio*

La dynamique moléculaire *ab initio* repose sur la description de la structure électronique calculée d'après la mécanique quantique, généralement selon la formulation en terme de densité électronique globale d'un système comme dans la théorie de la fonctionnelle de la densité. Je vais donc commencer par un résumé de celle-ci, avant de présenter deux schémas possibles, ceux de Born-Oppenheimer ou de Car-Parrinello. Enfin je terminerai par un paragraphe sur l'adiabaticité.

### 2.2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle densité (DFT) est une méthode *ab initio* très utilisée en chimie théorique et en science des matériaux. Elle permet de calculer la structure électronique de l'état fondamental d'une molécule ou d'un matériau en considérant sa densité électronique plutôt que les fonctions d'ondes électroniques.

**Principe** Cette théorie s'appuie sur les travaux de Thomas et Fermi sur l'état fondamental d'un gaz d'électrons [69, 70]. Dans le milieu des années 60, Hohenberg, Kohn et Sham posent les premières pierres de cette théorie quantique de l'état fondamental.

En 1964, Hohenberg et Kohn [71] montrent que la densité  $n(\mathbf{r})$  de l'état fondamental d'un gaz d'électrons dans un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}$  est unique, et l'énergie de cet état fondamental est :

$$E[n(\mathbf{r})] = F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

La fonctionnelle  $F_{\text{HK}}$  est universelle et indépendante du potentiel extérieur. De plus la valeur exacte de la densité  $n(\mathbf{r})$  est celle qui minimise l'énergie totale de l'état fondamental.

En 1965, Kohn et Sham [72] proposent une procédure permettant de minimiser et calculer l'énergie de l'état fondamental. Ils donnent une expression pour la fonctionnelle  $F_{\text{HK}}$  en considérant des électrons qui n'interagissent pas entre eux. Cette approximation est valable dans le cas où la densité varie très lentement. Avec cette approximation on peut réécrire la densité comme une somme des modules carrés des fonctions d'ondes monoélectroniques  $\psi_i$  :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i c_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.12)$$

Je porte à l'attention le fait que ces fonctions d'onde  $\psi_i(\mathbf{r})$  ne sont pas les orbitales du système, mais un ensemble général de fonctions dont l'unique contrainte est que la somme de leurs modules au carré soit égale à la densité  $n(\mathbf{r})$ . Cela permet de réécrire l'Eq. 2.11 sous la forme :

$$E[n(\mathbf{r})] = T_e[n(\mathbf{r})] + E_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

Le premier terme de l'Eq. 2.13 est l'énergie cinétique des électrons libres :

$$T_e[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i \int d^3r \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

Le second terme, de Hartree, décrit les interactions de Coulomb entre électrons, comme dans une interaction à deux corps (deux densités de charge):

$$E_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r' d^3r \frac{n(\mathbf{r}') n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \quad (2.15)$$

Le terme  $V_{\text{ext}}$ , dérivé de  $E_{\text{ext}}$ , tient compte du potentiel créé par les ions qui sont considérés comme "extérieur" au système électronique (quoique "non-extérieur" au système total composé d'électrons et noyaux atomiques):

$$E_{\text{ext}} = - \int n(\mathbf{r}) \sum_{I=1}^{N_{\text{at}}} \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} - \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.16)$$

Le terme  $E_{\text{XC}}$  est l'énergie d'échange, qui n'a pas d'analogue classique, et de corrélation où tous les effets à N corps confluent. Pour cette fonctionnelle, l'expression exacte reste inconnue.



Si on considère des fonctions d'ondes monoélectroniques, on peut dire que chaque électron voit un potentiel de champ moyen  $V_{\text{eff}}$  égal à :

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{H}} + V_{\text{XC}} + V_{\text{ext}} \quad (2.17)$$

avec :

$$V_{\text{XC}} = \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (2.18)$$

$$V_{\text{H}} = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.19)$$

et

$$V_{\text{ext}} = - \sum_I^{N_{\text{at}}} \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}. \quad (2.20)$$

Une fois ce potentiel calculé, on peut résoudre l'équation de Kohn-Sham (Eq. 2.21) pour obtenir l'énergie  $\epsilon_i$  (valeur propre) de chaque électron du système :

$$H_{\text{KS}}\psi_i = \left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}\right\}\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (2.21)$$

## Fonctionnelle d'échange et corrélation

$E_{\text{XC}}$  étant inconnue, la précision de la DFT dépend du choix de l'approximation faite pour cette fonctionnelle. Il existe plusieurs approximations de  $E_{\text{XC}}$ , allant de l'approximation de la densité locale (LDA pour "Local Density Approximation") jusqu'aux fonctionnelles hybrides [73]. Dans ce manuscrit je me concentrerai sur la LDA et l'approximation du gradient généralisé (GGA pour "Generalised Gradient Approximation").

Approximation de la densité locale :

La LDA est la forme la plus simple de fonctionnelle d'échange et corrélation, elle est valable pour un gaz uniforme d'électrons comme proposé par Kohn et Sham :

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{XC}}(n) d^3r \quad (2.22)$$

Cette fonctionnelle peut être obtenue par une paramétrisation par des simulations Monte Carlo quantiques [74, 75]. La LDA étant développée dans l'approximation d'un gaz uniforme d'électrons, elle donne de bons résultats pour des systèmes avec une faible variation de la densité électronique dans l'espace.

Approximation du gradient généralisé :

La GGA est une correction de la LDA. Les systèmes réels étant le plus souvent inhomogènes du point de vue de la densité électronique, cette correction consiste à prendre en compte la variation de la densité,  $\nabla n(\mathbf{r})$  :

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] = \int f^{\text{GGA}}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d^3r \quad (2.23)$$

La fonction  $f^{\text{GGA}}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$  peut prendre différentes formes, il existe donc différents types de fonctionnelles GGA ce qui laisse le choix aux utilisateurs en fonction de la nature du système et des propriétés qu'ils souhaitent modéliser. Dans ce travail j'ai utilisé la fonctionnelle BLYP dont la partie d'échange a été développée par Becke [76] et la partie corrélation par Lee, Parr et Yang [77]. Ce choix est motivé par l'expérience acquise dans l'équipe sur la description des matériaux désordonnés, pour lesquels de meilleures performances en terme d'accord avec les données expérimentales ont été obtenues. C'est le cas par exemple du  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  amorphe [78]. Je tiens à souligner que, fort de ce constat, je n'ai pas étudié la sensibilité des résultats obtenus dans cette thèse à d'autres choix pour la fonctionnelle GGA.



## Base d'ondes planes

Afin de résoudre l'équation de KS, il est nécessaire de choisir une base de fonctions dont la forme analytique est connue pour décomposer les fonctions d'ondes. Dans le cas où des conditions aux limites périodiques (PBC pour "Periodic Boundary Conditions") sont utilisées comme souvent dans la physique de la matière condensée, le choix des ondes planes est souvent judicieux. En effet l'application des PBC rend le potentiel de l'équation de KS périodique et les fonctions d'ondes deviennent des fonctions de Bloch :

$$\psi_i^k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\phi_i^k(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

avec  $\psi$  la fonction d'onde périodique,  $k$  le vecteur d'onde du réseau réciproque et  $\phi$  est une fonction que l'on peut décomposer sur une base d'ondes planes :

$$\phi_i^k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} C_i(\mathbf{G}). \quad (2.25)$$

Les coefficients  $C_i(\mathbf{G})$  sont les coefficients de Fourier. La fonction d'onde périodique s'écrit donc :

$$\psi_i^k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_i(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.26)$$

Le nombre de vecteurs du réseau réciproque doit être suffisamment grand pour assurer la convergence des fonctions d'ondes, mais pas trop élevé pour limiter le coût de calcul. Il est déterminé via une énergie dite de *cutoff* égale à :

$$E_{\text{cut}} = \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2, \quad (2.27)$$

qui correspond à un nombre d'ondes planes égale à :

$$N_{\text{OP}} = \frac{1}{2\pi} V_{\text{sys}} E_{\text{cut}}^{3/2}. \quad (2.28)$$

pour un système de volume  $V_{\text{sys}}$ . J'ai utilisé une énergie de *cutoff* de 70 Ry dans mes travaux, ce qui est une valeur que l'on peut s'autoriser au vu des moyens de calculs actuels pour avoir une bonne précision. En plus, compte tenu de la taille des systèmes que j'ai simulé, le seul point  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$  (point  $\Gamma$ ) est considéré car le système ne présente aucune périodicité intrinsèque, ce qui rend inutile l'échantillonnage dans la zone de Brillouin. La figure 2.1 illustre qu'avec cette valeur, la distance d'équilibre du dimère Si-N est bien convergée.

## Pseudopotentiels

Le nombre d'équations de Kohn-Sham à résoudre est proportionnel au nombre d'électrons dans le système, alors que les électrons de valence, chimiquement actifs, sont ceux qui nous intéressent, les électrons de cœur ne participant pas aux liaisons chimiques. Dans ce contexte, et pour réduire le temps de calcul, les pseudo-potentiels visent à remplacer les électrons du cœur par une fonction en mesure d'approximer le potentiel que ces électrons ressentent à courte distance, tout en devenant exacts pour des distances plus importantes. Le problème des électrons de cœur, qui ne participent pas aux liaisons chimiques, est donc supprimé et les électrons de valence seuls sont donc tenu dans le compte explicitement. Le principe des pseudo-potentiels est illustré sur la figure 2.2.

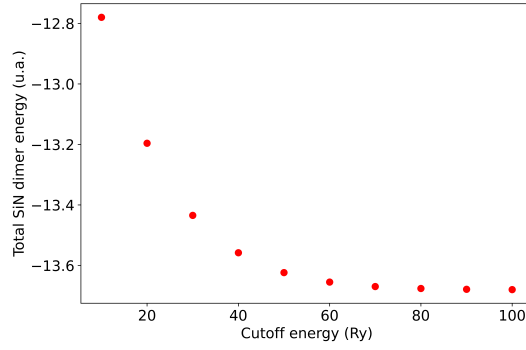


FIGURE 2.1 – Distance d’équilibre d’un dimère Si-N en fonction de l’énergie de *cutoff* fixant la taille de la base d’ondes planes.

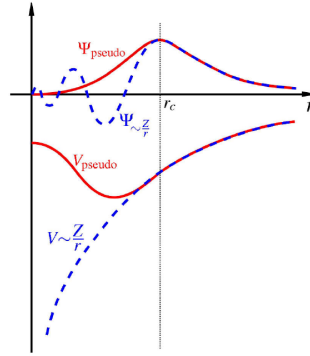


FIGURE 2.2 – Illustration du principe d’un pseudo potentiel : potentiel et fonction d’onde tout électrons en bleu, et pseudo-potential et pseudo-fonction d’onde en rouge. Ces derniers coïncident avec les potentiel et fonction d’onde tout électrons pour  $r > r_c$ .

Parmi les différents types de pseudo-potentiels, ceux dits *Norm conserving* ont pour propriété de conserver la norme des fonctions d’ondes :

$$\int_0^\infty |\psi^{\text{TE}}|^2 r^2 dr = \int_0^\infty |\psi^{\text{PP}}|^2 r^2 dr \quad (2.29)$$

où  $\psi^{\text{TE}}$  sont les fonctions d’onde tous électrons, et  $\psi^{\text{PP}}$  celles obtenues avec le pseudo-potentiels. Dans mes travaux de thèse, j’ai utilisé des pseudo-potentiels *Norm conserving* développés par Trouiller et Martins [79, 80] pour la fonction d’échange et corrélation BLYP.

### 2.2.2 Dynamique moléculaire Born-Oppenheimer versus dynamique moléculaire Car-Parrinello

A partir du calcul de l’énergie électronique totale obtenu par DFT, il nous faut une méthode permettant de mettre en œuvre le mouvement des ions par dynamique moléculaire. Ci-après je détaille les deux approches utilisées pendant ma thèse, la dynamique moléculaire Born-Oppenheimer (BOMD) et la dynamique moléculaire Car-Parrinello (CPMD).

**Dynamique moléculaire Born-Oppenheimer** Comme son nom l’indique, cette approche de dynamique moléculaire *ab initio* s’appuie sur l’approximation de Born-Oppenheimer [81], qui stipule que comme les électrons sont beaucoup plus légers, et

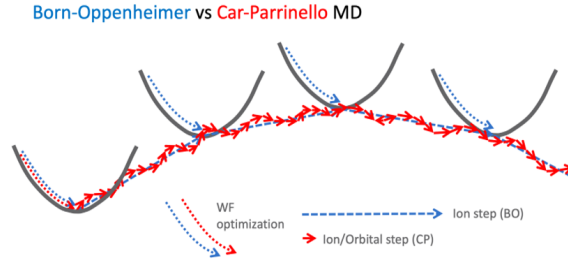


FIGURE 2.3 – Schéma comparant le fonctionnement des méthodes BOMD (en bleu) et CPMD (en rouge). En BOMD, la structure électronique est minimisée à chaque pas de temps, qui sont par contre plus grands qu'en CPMD, pour lequel la structure électronique n'est minimisée qu'au début, puis orbitales et ions évoluent au cours du temps.

donc plus rapides que les ions, leur mouvement s'adapte quasi instantanément au déplacement des ions. Ainsi en BOMD, la structure électronique est déterminée à positions des ions fixées (Eq. 2.30), puis les ions sont propagés dans le potentiel ainsi créé (Eq. 2.31).

$$H_e \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (2.30)$$

$$M_I \ddot{R}_I = -\nabla_I \min_{\Psi_0} \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle \quad (2.31)$$

avec  $\Psi_0$  la fonction d'onde de l'état fondamental électronique. A chaque pas de temps, le calcul de l'énergie potentiel et donc des forces interatomiques se fait en se replaçant dans l'état électronique fondamental. Cette étape est responsable du coût calculatoire de la méthode et demande une bonne convergence de la fonction d'onde entre deux pas de dynamique. Par contre, le pas de temps peut être comparable à celui utilisé en dynamique moléculaire classique ( $\Delta t \approx 1$  fs).

**Dynamique moléculaire Car-Parrinello** Proposé par Roberto Car et Michele Parrinello en 1985 [82], le principe de dynamique moléculaire qui porte leur nom s'appuie sur l'idée de faire évoluer, via des équations du mouvement couplées, à la fois les orbitales électroniques et les ions. Cette approche s'encadre toujours dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on continue donc de séparer les degrés de libertés électroniques et les degrés de libertés ioniques, puisque ces deux sous systèmes évoluent sur deux échelles de temps différentes. On considère les ions et les orbitales électroniques comme des variables classiques, en postulant que tant que les électrons restent *froids* et les ions *chauds* alors il n'y a pas d'échange d'énergie entre électrons et ions. Ceci permet de conserver le sous-système électronique le plus proche possible de la surface de Born-Oppenheimer. La description du mouvement des orbitales électroniques passe par l'attribution d'une masse fictive  $\mu$ . Ce paramètre doit être fixé de manière à donner une inertie au système électronique tout en lui imposant de ne pas s'éloigner du minimum de la surface de Born-Oppenheimer.

Ces différentes considérations se traduisent par le Lagrangien suivant :

$$\mathcal{L}_{CP} = \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 + \int \mu \dot{\Psi}_i^*(r) \dot{\Psi}_i(r) dr^3 - E(\{R_I\}, \{\psi_i\}) + \sum_{ij} \lambda_{ij} \int (\psi_i^*(r) \psi_j(r) dr^3 - \delta_{ij}) . \quad (2.32)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique des ions, le second donne l'énergie cinétique fictive du système électronique, le troisième terme est l'énergie de Kohn-Sham et le dernier terme est une contrainte imposant que les fonctions d'onde restent

l'orthonormales entre elles, avec  $\lambda_{ij}$  le multiplicateur de Lagrange associé. En utilisant l'équation d'Euler-Lagrange on en dérive les équations du mouvement suivantes pour les ions (Eq. 2.33) et pour le mouvement fictif des orbitales (Eq. 2.34).

$$M_I \ddot{R}_I = - \frac{\partial E(\{R_I\}, \{\psi_i\})}{\partial R_I} \quad (2.33)$$

$$\mu \ddot{\psi}_i = \frac{\partial E(\{R_I\}, \{\psi_i\})}{\partial \psi_i^*} + \sum_j \lambda_{ij} \psi_j(r) \quad (2.34)$$

La constante du mouvement est donnée par :

$$E^{\text{cons}} = T + V = \left[ \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 + \frac{1}{2} \mu \int \dot{\psi}_i^*(r) \dot{\psi}_i(r) dr^3 \right] + E_{KS}(\{R_I\}, \{\psi_i\}) \quad (2.35)$$

### 2.2.3 Adiabaticité en MD Car-Parrinello

Le bon déroulé de la méthode Car-Parrinello repose sur la séparation des degrés de libertés des ions et des orbitales électroniques. Afin de conserver cet état et prévenir tout échange d'énergie entre les deux sous systèmes, ils doivent tout deux évoluer sur des échelles fréquentielles différentes. Pastore et Smargiassi [83] ont montré que la dynamique des orbitales est faite d'oscillations de fréquence :

$$\omega_{ij} \propto \sqrt{\frac{(\epsilon_i - \epsilon_j)}{\mu}} \quad (2.36)$$

$\epsilon_i$  étant l'énergie du  $i^e$  état inoccupé, et  $\epsilon_j$  l'énergie du  $j^e$  état occupé. De l'Eq. 2.36 on en déduit que les plus petites oscillations sont de fréquence :

$$\omega_{\min} \propto \sqrt{\frac{E_{\text{gap}}}{\mu}} \quad (2.37)$$

où  $E_{\text{gap}}$  est la valeur de la bande interdite. On en déduit que la masse fictive  $\mu$  asso-

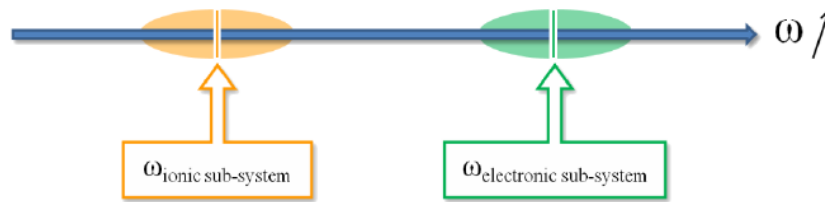


FIGURE 2.4 – Schéma de la séparation des fréquences d'oscillation entre les deux sous systèmes ionique et électronique en MD Car-Parrinello.

ciée à la propagation des orbitales  $\{\psi_i\}$  est un paramètre clé dans la conservation de l'adiabaticité en CPMD. En effet, si  $\mu$  est trop grande, cela déplacera le spectre vers les basses fréquences, le rapprochant des fréquences d'oscillations ioniques Fig. 2.4, et entraînant par la-même de grandes oscillations autour de la surface de BO. A l'opposé, si  $\mu$  est trop petit le temps de calcul se verra rallongé car cela forcera l'emploi d'un pas de temps d'intégration plus faible, et à l'extrême ( $\mu$  nulle) stoppera la propagation des orbitales. En résumé, la masse fictive est cruciale en MD Car-Parrinello et elle

est choisie comme un compromis entre l'écart que l'on peut autoriser à la surface de Born-Oppenheimer et le coût de calcul. Une analyse mathématique plus rigoureuse a été conduite par F. A. Bornemann and C. Schütte [84]. Leur théorème, qui est valable pour tout espace de Hilbert fini comme dans le cas du cutoff dans la base d'ondes planes, montre que

$$|\mathbf{R}_I^{\text{CPMD}} - \mathbf{R}_I^{\text{BO}}| < C\sqrt{\mu} \quad (2.38)$$

où  $C$  n'est qu'une constante pour la prise en compte des dimensions physiques. En pratique, si la masse fictive  $\mu$  est petite, la trajectoire CPMD  $\mathbf{R}_I^{\text{CPMD}}$  reste proche de celle de Born-Oppenheimer  $\mathbf{R}_I^{\text{BO}}$ . Dans mes travaux sur le nitrure de silicium amorphe, une masse fictive de 800 a.u. s'est avérée être un bon choix.

Afin d'assurer l'adiabaticité entre ions et orbitales, en 1991, Blöchl et Parrinello [85] ont proposé la même approche que Nosé pour le contrôle des degrés de libertés électroniques fictifs. Ils introduisent pour cela une variable virtuelle  $\eta$  associée à une masse fictive  $Q_e$  et un potentiel  $2E_e^{\text{cin}}$  qui est la valeur cible de l'énergie cinétique fictive des orbitales électroniques. Le Lagrangien correspondant est :

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_{\text{Nosé}} + \frac{1}{2}\mu \sum_i \eta^2 \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle + \frac{1}{2}Q_e \dot{\eta}^2 + 2E_e^{\text{cin}} \ln \eta + \sum_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle + \delta_{ij}) \quad (2.39)$$

Avec  $\mathcal{L}_{\text{Nosé}}$  :

$$\mathcal{L}_{\text{Nosé}} = \frac{1}{2} \sum_I M_I s^2 \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E^{\text{DFT}} + \frac{1}{2}Q \dot{s}^2 - (3N + 1)kT \ln(s) \quad (2.40)$$

ce qui aboutit au jeu d'équations du mouvement pour les orbitales et pour  $\eta$  :

$$\mu \ddot{\psi}_i = -\frac{\delta E^{\text{DFT}}}{\delta \psi_i^*} - \frac{\dot{\eta}}{\eta} \mu \dot{\psi}_i + \sum_j \lambda_{ij} \psi_j \quad (2.41)$$

$$Q_e \ddot{\eta} = \frac{2}{\eta} \left[ \eta^2 \sum_i \mu |\dot{\psi}_i|^2 - E_e^{\text{cin}} \right] \quad (2.42)$$

Blöchl et Parrinello proposent également une relation permettant d'estimer l'énergie cinétique fictive à donner au thermostat pour maintenir l'adiabaticité :

$$E_e^{\text{c,adia}} = 2k_B T \frac{\mu}{M} \sum_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.43)$$

où  $M$  est la masse moyenne des atomes du système.

Pour finir, je reviendrai plus tard dans le chapitre 3 sur les limites de l'approche Car-Parrinello à température élevée. L'effet sur la bande interdite, réduite ou peuplée de défauts, peut parfois rendre difficile de conserver l'adiabaticité, même avec un thermostat de Blöchl et Parrinello. La solution dans ce cas est d'utiliser la dynamique moléculaire Born-Oppenheimer pour ces plus hautes températures.

## 2.3 Dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre (AEMD)

Il existe plusieurs techniques permettant d'exploiter des trajectoires de dynamique moléculaire pour calculer la conductivité thermique. La méthode de Green-Kubo [86]

repose sur le calcul de la fonction d'autocorrélation du flux thermique calculé dans l'ensemble micro-canonique. L'intégrale de cette fonction doit être convergée, ce qui peut prendre du temps. Par ailleurs, il faut faire une moyenne d'une dizaine de calculs, la valeur de conductivité thermique variant beaucoup d'un calcul à l'autre. Une autre possibilité est d'utiliser la *Non-Equilibrium* MD [87] qui repose sur la création d'un gradient de température entre une zone chaude et une zone froide du système. Une fois le régime stationnaire atteint, ce qui peut prendre du temps également, alors le profil est exploité pour extraire la conductivité thermique de la pente du profil de température, en suivant la loi de Fourier. Ces deux méthodes ont un coût calculatoire trop élevé pour une utilisation en AIMD. Or l'emploi de potentiels interatomiques empiriques limite la prédictivité des calculs de conductivité thermique, comme on peut le voir sur la figure 2.5 dans le cas du silicium cristallin. Par rapport aux mesures (en noir), la tendance en fonction de la température est globalement toujours obtenue, mais un écart quasi d'un facteur 2 peut résulter du choix d'un potentiel interatomique en particulier (Tersoff). Le recours à l'AIMD permet de dépasser ce manque de prédic-

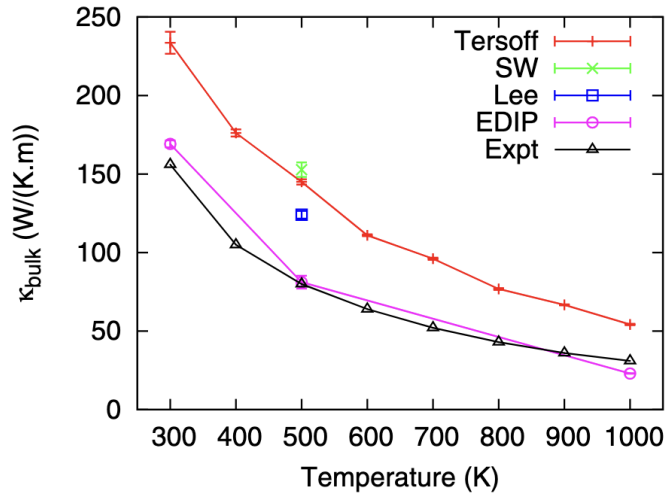


FIGURE 2.5 – Conductivité thermique du Si cristallin en fonction de la température, mesurée et obtenue avec différents potentiels interatomiques empiriques : Tersoff[62], Stillinger-Weber (SW) [61], Lee [88] et EDIP [89]. Figure extraite de [90].

tivité quantitative. Toutefois, son coût calculatoire étant élevé, il est indispensable que les trajectoires permettant de calculer la conductivité thermique soient les plus courtes possibles. C'est le cas avec la méthode AEMD ("Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics") [10], puisqu'elle est basée sur la simulation de transitoires thermiques, et ne requiert pas d'avoir stabilisé le système dans un état stationnaire. C'est donc cette méthode que j'ai utilisée pendant ma thèse pour déterminer les conductivités thermiques.

### 2.3.1 Principe

Dans l'optique de générer un transitoire thermique, l'AEMD consiste dans un premier temps à créer une situation hors-équilibre, en séparant le système en deux blocs portés à des températures différentes (Fig. 2.6). Le transport de chaleur se fera alors à une dimension ( $z$ ). Dans de telles conditions, l'équation de la chaleur s'écrit :

$$\frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T(z, t)}{\partial z^2} \quad (2.44)$$

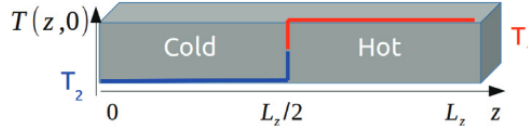


FIGURE 2.6 – Conditions initiales en AEMD, avec création d’un bloc froid à la température  $T_2$  et un bloc chaud à la température  $T_1$  [10].

où  $D$  est la diffusivité, qui est reliée à la conductivité thermique  $\kappa$ , la densité  $\rho$  et la capacité thermique  $C_v$  par la relation :

$$D = \frac{\kappa}{\rho C_v}. \quad (2.45)$$

Comme les variables de temps et d’espace sont indépendantes, on peut résoudre l’équation avec une solution de la forme  $T(z, t) = \zeta(z)\Theta(t)$ . On obtient alors un système à deux équations :

$$\dot{\Theta}(t) = \lambda D \Theta(t) \quad (2.46)$$

$$\ddot{\zeta}(z) = \lambda \zeta(z). \quad (2.47)$$

La solution de l’Eq. 2.46 est :

$$\Theta(t) = \Theta_0 e^{\lambda D t} \quad (2.48)$$

avec  $\lambda < 0$ , compatible avec une partie spatiale sous la forme :

$$\zeta(z) = A \cos(\alpha z) + B \sin(\alpha z) \quad (2.49)$$

avec  $\lambda = -\alpha^2$ . Comme on applique des conditions aux limites périodiques, cela implique que la température et sa dérivée, c’est-à-dire le flux de chaleur, sont égales en  $z = 0$  et  $z = L_z$  :

$$\zeta(0) = \zeta(L_z) \quad (2.50)$$

$$\zeta'(0) = \zeta'(L_z)$$

En utilisant la forme donnée dans l’Eq. 2.49, on aboutit au système de 2 équations :

$$A[1 - \cos(\alpha L_z)] - B \sin(\alpha L_z) = 0 \quad (2.51)$$

$$A \sin(\alpha L_z) + B[1 - \cos(\alpha L_z)] = 0$$

Cela implique que le déterminant égal à  $(1 - \cos(\alpha L_z))^2 + \sin^2(\alpha L_z)$  doit être nul, soit  $1 - \cos(\alpha L_z) = 0$ . La périodicité résulte donc dans la discrétisation des valeurs de  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{2\pi}{L_z} n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.52)$$

et par conséquent de celles de  $\lambda$  :

$$\lambda = -\frac{4\pi^2}{L_z^2} n^2 \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.53)$$

La solution est donc la série de Fourier :

$$T(z, t) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left[ A_n \cos\left(2n\pi \frac{z}{L_z}\right) + B_n \sin\left(2n\pi \frac{z}{L_z}\right) \right] e^{-n^2 t/\tau} \quad (2.54)$$

avec:

$$\tau = \frac{L_z^2}{4\pi^2} \frac{\rho C_v}{\kappa} \quad (2.55)$$

$A_0$  est la moyenne de la température du système :

$$A_0 = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (2.56)$$

et de part la parité du profil de température,  $A_n = 0$  pour  $n \neq 0$ . Il reste donc à déterminer le coefficient  $B_n$  à partir des conditions initiales de la figure 2.6. Il est non-nul pour les valeurs impaires de  $n$  et égal à :

$$B_n = \int_0^{L_z} T(z, 0) \sin\left(2n\pi \frac{z}{L_z}\right) dz = 2 \frac{(T_1 - T_2)}{\pi n} \quad (2.57)$$

On obtient donc la solution finale :

$$T(z, t) = T_{eq} + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{2(T_1 - T_2)}{\pi(2m+1)} \sin\left(2(2m+1)\pi \frac{z}{L_z}\right) e^{-(2m+1)^2 t/\tau} \quad (2.58)$$

avec  $T_{eq}$  la température d'équilibre atteinte au temps infini.

Le profil est donc une somme de sinusôides dont l'amplitude décroît exponentiellement avec le temps. Entre le premier ( $m = 1$ ) et le second ( $m = 2$ ) ordre, le  $\tau$  diminue d'un facteur 9, et on peut donc se limiter au premier terme de la somme :

$$T(z, t) = T_{eq} + \frac{2(T_1 - T_2)}{\pi} \sin\left(2\pi \frac{z}{L_z}\right) e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (2.59)$$

soit une sinusoïde dont l'amplitude décroît de manière exponentielle avec le temps. La figure 2.7 montre que le profil de température obtenu en dynamique moléculaire est effectivement sinusoïdal. Il s'agit dans cet exemple du cristal de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , avec des interactions modélisées par un potentiel interatomique de machine learning [44]. Deux thermostats locaux ont permis de créer le profil initial chaud/froid (en vert), pendant ce qu'on appellera la phase 1 de l'AEMD. Lors de la phase 2 qui suit, les thermostats sont arrêtés, et on voit ici à un moment donné que le profil de température est sinusoïdal (courbe ocre *fittée* par une sinusoïde en noir).

Afin de pouvoir exploiter ces simulations pour extraire la conductivité thermique, on doit donc obtenir le temps de décroissance  $\tau$ , les deux étant liés par la relation :

$$\kappa = \frac{L_z^2}{4\pi^2} \frac{\rho C_v}{\tau} \quad (2.60)$$

obtenue à partir l'Eq. 2.55 ( $C_v$  pouvant être facilement calculé à partir des trajectoires de dynamique moléculaire à partir d'un graphe de  $E_{\text{Tot}} = f(T)$ ). Dans ce but, on utilise la différence en température  $\Delta T(t)$  entre les blocs chaud et froid en fonction du temps :

$$\Delta T(t) = \frac{2}{L_z} \int_{L_z/2}^{L_z} T(t, z) dz - \frac{2}{L_z} \int_0^{L_z/2} T(t, z) dz \quad (2.61)$$

dont le terme prédominant (pour  $m = 0$ ) est :

$$\Delta T(t) = \frac{8}{\pi^2} (T_1 - T_2) e^{-t/\tau}. \quad (2.62)$$



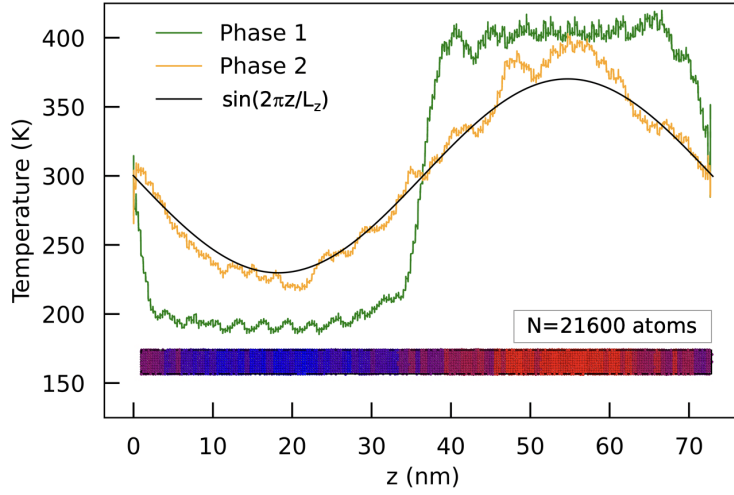


FIGURE 2.7 – Profil de température pendant la phase 1 et la phase 2 de l'AEMD. Cas d'un système de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  cristallin contenant environ 21000 atomes représenté en insert, les atomes étant colorés en fonction de la température par tranche d'environ 3 Å d'épaisseur suivant  $z$ . Extrait de [44].

La figure 2.8 montre cette différence en température calculée au cours de l'approche à l'équilibre, la température de chaque bloc étant calculée à partir des vitesses des atomes qui le compose. L'évolution de  $\Delta T$  est exponentielle, comme l'atteste le *fit* par  $Ae^{-t/\tau}$  qui se superpose parfaitement à la courbe. Cela permet d'extraire le temps de décroissance  $\tau$  et ainsi de remonter à la conductivité thermique  $\kappa$ .

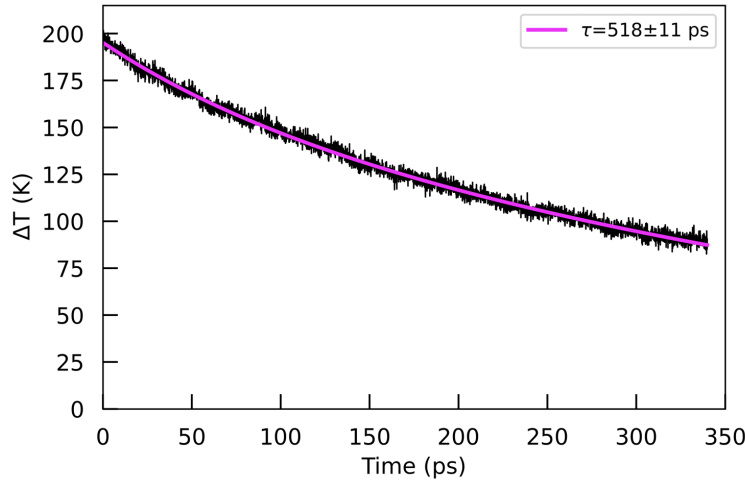


FIGURE 2.8 – Evolution de la différence de température  $\Delta T(t)$  entre les blocs chaud et froid pendant la phase 2 de l'AEMD pour le même système que sur la figure 2.7. La courbe en magenta est un *fit* par  $Ae^{-t/\tau}$ , dont on extrait une valeur de  $\tau$  indiquée en légende. L'erreur est l'incertitude extraite du *fit*. Extrait de [44].

### 2.3.2 Effets de taille

Comme les autres méthodes permettant de calculer la conductivité thermique d'un matériau, l'AEMD est sujette aux effets de taille [91], ce qui signifie que malgré l'application de conditions aux limites périodiques on n'a pas directement accès à la conductivité thermique du matériau massif, et qui si on augmente le nombre d'atomes (mé-

thode de Green-Kubo) ou la longueur du système (Non-Equilibrium MD et AEMD), la conductivité thermique change. Toutefois cette variation a une origine physique maintenant bien comprise dans le cas de l'AEMD, et qui permet d'accéder à des informations sur le transport thermique dans le matériau. Plus précisément en AEMD, la conductivité thermique augmente lorsque la longueur du système  $L_z$  dans la direction du transport thermique  $z$  augmente, jusqu'à atteindre un plateau (Fig. 2.9).

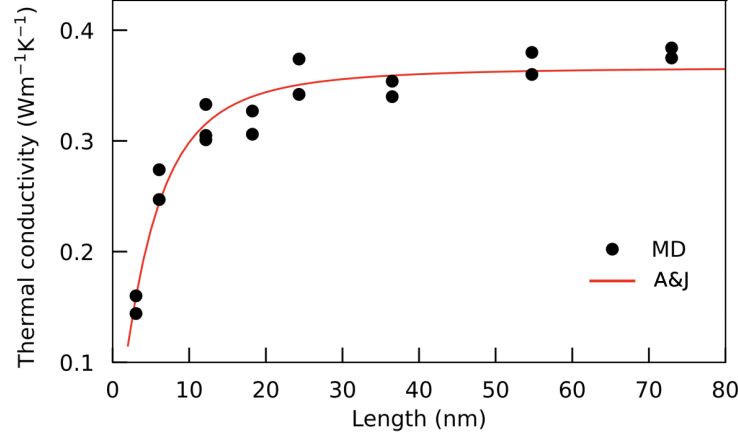


FIGURE 2.9 – Conductivité thermique du  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  cristallin obtenu par AEMD et représenté en fonction de la taille du système dans la direction du transport de chaleur (point noirs). En rouge, le modèle d'Alvarez et Jou (AJ) décrivant le régime de conduction mixte ballistique-diffusif ajusté sur le calcul AEMD. Extrait de [44].

Cette dépendance en longueur a été finement étudiée par Palla *et al* [19]. Tout d'abord, il a été montré que la conductivité thermique dépend de la période du signal chaud/froid appliqué, plutôt que de la longueur de la cellule de simulation, qui sont néanmoins dans la plupart des cas identiques. Cette dépendance en fonction de la longueur d'onde du signal suggère toutefois la présence d'effets non-locaux apparaissant lorsque la taille du système est petite devant les longueurs caractéristiques du phénomène physique, en l'occurrence les libres parcours moyens des phonons. Le transport thermique trouve en effet son origine dans des porteurs de chaleur, ou phonons dans le cas des cristaux. Selon la théorie cinétique, l'établissement de l'équilibre thermique s'opère par le biais de collisions. Ces collisions peuvent impliquer des diffusions phonon-phonon, ainsi que des diffusions de phonons par les défauts dans le matériau ou les surfaces et interfaces le cas échéant. En conséquence, le transfert thermique à travers un matériau est attribué, d'une part, à la contribution du mode de transport ballistique des phonons entre deux collisions et, d'autre part, au transport diffusif des phonons où les collisions dominent. Dans le cadre du transport ballistique, les phonons évoluent sans dispersion, leur évolution n'étant limitée que par la taille du cristal. La conductivité thermique ballistique s'accroît avec la taille du cristal dans la direction de propagation de la chaleur.

Cependant, dans le cadre du mode diffusif, le transport de chaleur est principalement déterminé par les collisions. Par conséquent, la conductivité thermique diffusive est fonction de la gamme des valeurs de libres parcours moyen des phonons existant dans le système. Dans un matériau donné, ces libres parcours peuvent couvrir une large gamme de valeurs (de 10 nm à 10  $\mu\text{m}$  par exemple dans le silicium [92], par exemple). Ainsi, dans le cadre de l'AEMD, pour une cellule de simulation de dimension  $L_z$  dans la direction du flux de chaleur, les phonons devant transporter la chaleur du bloc chaud vers le bloc froid peuvent se distinguer en deux catégories. La première catégorie inclut

les phonons dont les libres parcours moyens sont inférieurs à  $L_z$ . Ces phonons subissent des collisions, comme s'ils évoluaient dans un cristal infini. En revanche, les phonons dont les libres parcours moyens sont plus grands que  $L_z$  ne subissent pas de collisions dans la cellule et suivent une trajectoire balistique. Lorsque la taille de la cellule de simulation augmente, un nombre croissant de phonons deviennent diffusifs, jusqu'à ce que la taille dépasse le plus grand libre parcours moyen phonique du matériau. La conductivité thermique devient alors indépendante de la longueur de la cellule de simulation, et égale à la valeur à l'échelle macroscopique  $\kappa_{\text{bulk}}$ .

Ce mode de transport mixte diffusif-ballistique a été étudié par Alvarez et Jou [20], qui en ont établi un modèle analytique :

$$\kappa_{\text{AJ}}(L_z) = \kappa_{\text{bulk}} \frac{L_z^2}{2\pi^2 l^2} \left[ \sqrt{1 + 4 \left( \frac{\pi l}{L_z} \right)^2} - 1 \right] \quad (2.63)$$

où  $l$  est une longueur s'apparentant à la valeur moyenne des libres parcours des phonons. Ce modèle a été ajusté sur les résultats obtenus en AEMD sur la Fig. 2.9, et décrit parfaitement l'évolution observée. Ainsi, l'origine physique de la variation de conductivité thermique en fonction de la longueur du système dans la direction du transport thermique est établie, et permet d'estimer la gamme de libres parcours moyens dans le matériau, et donc indirectement les dimensions à partir desquelles une réduction de taille (épaisseur de film par exemple) à partir de laquelle la conductivité thermique sera réduite par rapport à la valeur macroscopique.

## 2.4 Potentiel interatomique “Machine learning” par “Gaussian Approximation Potential”

Les simulations basées sur une approche *ab initio* ont permis d'obtenir des résultats beaucoup plus quantitatifs et comparables à l'expérience, par exemple en terme de description de la structure des matériaux désordonnés [93]. Cela est dû à la prise en compte de la structure électronique dans le calcul de l'énergie potentielle, notamment par DFT. Cependant, à cause du fort coût de calcul nécessaire pour la DFT, les phénomènes présents à grandes échelles (supérieurs à 10 nm ou à 1500 atomes) ou à temps élevés (supérieurs à quelques centaines de ps) sont inaccessibles.

Un peu avant les années 2010, la communauté scientifique a commencé à développer des potentiels interatomiques à l'aide de *Machine Learning* (ML). L'objectif de ces potentiels est de lever les limitations de la DFT sans pour autant perdre la précision des méthodes de calcul *ab initio*, grâce à un entraînement sur des bases de données, notamment des résultats de calculs *ab initio*. Le ML est un sous-ensemble de l'IA (intelligence artificielle) qui vise la construction de systèmes ou logiciels (potentiels numériques dans le cas qui nous occupe) capables d'apprendre et de s'améliorer à partir des données qu'ils utilisent. Les premières approches de création de potentiels interatomiques à l'aide de techniques d'apprentissage automatique consistaient à utiliser des descripteurs symétriques locaux centrés sur l'atome couplés à une approche par réseaux de neurones, comme dans les travaux précurseurs de Behler et Parrinello en 2007 [34]. Puis sont apparues la régression par processus gaussien [94] ou la régression linéaire [95]. A l'heure actuelle l'approche MACE [38] basées sur des réseaux de neurones graphiques semble très prometteuse en terme de rapidité de calcul et de précision. Toutefois, au début de ma thèse, ces travaux n'ayant pas encore été publiés, la construction de *Gaussian Approximation Potentials* (GAP) basée sur la régression

par processus gaussien paraissait la plus prometteuse et c'est cette méthode que j'ai utilisée et que je présenterai donc dans ce qui suit.

Le ML consiste à faire apprendre certaines propriétés à un algorithme à partir de données d'entraînement. Dans notre cas, la propriété qui nous intéresse est la surface d'énergie potentiel (PES pour "Potential Energy Surface") du matériau d'intérêt. Le développement d'un tel potentiel se fait en 3 étapes : la construction d'une base de données d'entraînement, la reproduction des environnements atomiques et l'obtention de la surface d'énergie potentielle par régression (Fig. 2.10). La construction de la base de données sera présentée dans le chapitre 4. Dans ce qui suit, je présente les deux autres étapes concernant les environnements atomiques et l'obtention de la PES.

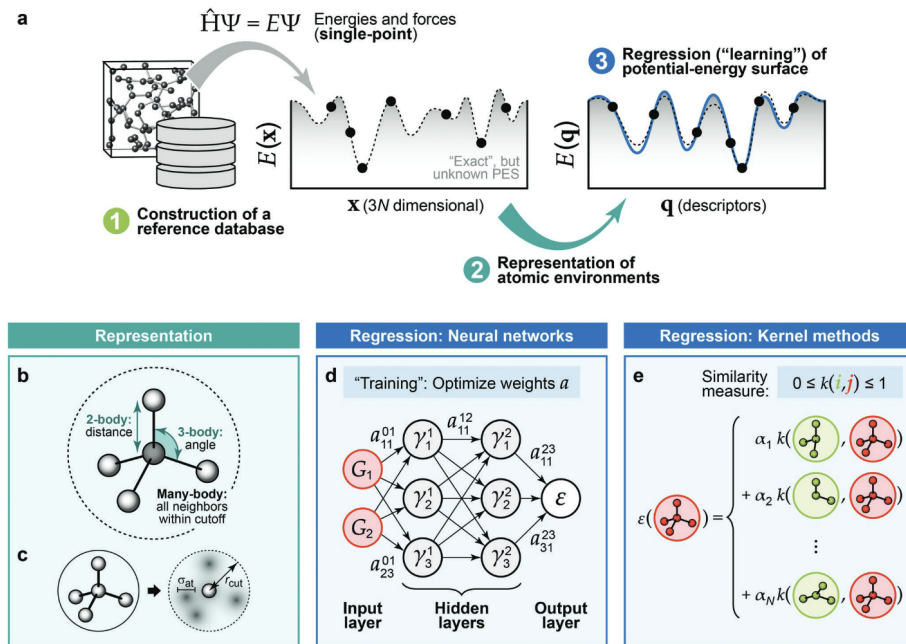


FIGURE 2.10 – (a) Résumé du processus d'entraînement d'un potentiel interatomique ML. (b) Différents types de descripteurs deux ou trois corps et (c) SOAP. (d) Méthodes de reproduction de la PES par réseaux de neurones (e) avec les kernels. Extrait de [96]

### 2.4.1 Représentation des environnements atomiques

Le point de départ est une description des molécules et matériaux par les coordonnées cartésiennes des atomes  $\{\mathbf{R}_I\}_{I=1}^{N_{\text{at}}}$ . Les coordonnées brutes ne sont pas utilisées directement mais transformées afin que le potentiel interatomique acquiert les propriétés de symétries de translation, rotation et permutation vis à vis des atomes de même espèce. On appelle ces transformations des descripteurs. Un exemple de descripteur est la distance entre deux atomes  $I$  et  $J$  :

$$R_{IJ} = |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J| \quad (2.64)$$

Avec ce descripteur, on peut obtenir un potentiel avec des interactions de paires tel que le potentiel de Lennard-Jones [60]. Ce genre de potentiel donne de bons modèles pour les gaz nobles, mais est insuffisant pour la plupart des autres systèmes. Une amélioration consiste à ajouter des interactions avec un nombre de corps croissant e.g. à 3 corps :

$$V = \sum_{IJ} V_2(R_{IJ}) + \sum_{IJK} V_3(R_{IJ}, R_{IK}, R_{JK}). \quad (2.65)$$

Le problème est qu'avec un nombre croissant de corps il est difficile de trouver des descripteurs qui permettent de garder la flexibilité et les propriétés de symétrie du potentiel.

La *Smooth Overlap of Atomic Position* (SOAP) [35] est une alternative pour résoudre cette difficulté et consiste à décrire l'énergie totale du système comme une somme des énergies atomiques dépendantes des environnements atomiques par le biais de la densité  $\rho^{a,I}$  définie par :

$$\rho^{a,I}(\mathbf{R}) = \sum_J \delta_{aa,J} \exp\left(\frac{|\mathbf{R} - \mathbf{R}_{IJ}|^2}{2\sigma_a^2}\right) f_{\text{cut}}(\mathbf{R}_{IJ}) \quad (2.66)$$

où la somme porte sur les atomes  $J$  de l'espèce  $a$  dans un rayon  $R_{\text{cut}}$  autour d'un atome  $I$ . Le paramètre  $\sigma_a$  a la dimension d'une distance et permet de conserver le caractère régulier et lisse du potentiel.  $f_{\text{cut}}$  est une fonction analytique de coupure qui devient zero au rayon de coupure et distances supérieures. Afin que ces densités de voisins soit invariantes par rotation, on les décompose sur la base orthonormée des fonctions radiales  $\mathcal{R}_n(R)$  et des harmoniques sphériques  $Y_l^m(\mathbf{R})$  :

$$\rho^{a,I}(\mathbf{R}) = \sum_{nlm} c_{nlm}^{I,a} \mathcal{R}_n(R) Y_l^m(\mathbf{R}) \quad (2.67)$$

avec

$$c_{nlm}^{I,a} = \int d\mathbf{R} \mathcal{R}_n^*(R) Y_l^m(\mathbf{R})^* \rho^{I,a}(\mathbf{R}). \quad (2.68)$$

Ces coefficients sont ensuite combinés pour définir le descripteur  $\mathbf{p}_i$  selon :

$$p_{nm'l}^{i,a,a'} = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \sum_m c_{nlm}^{i,a} * c_{n'lm}^{i,a'} \quad (2.69)$$

$$\mathbf{p}_i = \{p_{nn'l}^{i,a,a'}\} \quad (2.70)$$

Ce descripteur permet donc de qualifier les densités de voisins et d'avoir une description à  $N$  corps sans faire l'approximation d'une décomposition en terme d'interactions à  $N$  corps. Cela permet de conserver la flexibilité du potentiel tout en conservant les invariances de permutations, par translations et rotations.

On utilisera donc ces descripteurs  $\mathbf{p}_i$  dans la phase de reproduction de la surface d'énergie potentielle, que je présenterai dans la section suivante.

## 2.4.2 Reproduction de la surface d'énergie potentielle

Avant de détailler cette étape, faisons un point de vocabulaire des termes qui permettront de comprendre la méthode [97] :

- Covariance : Mesure de la corrélation entre deux valeurs  $y(x)$  et  $y(x')$  (voir définition ci-dessous).
- Hyperparamètre : Paramètre qui contrôle l'extrapolation du ML
- Kernel : Base de fonctions qui mesure la similarité entre deux points de la base de données, et qui prend en général des valeurs comprises en 0 et 1.
- Sur interpolation (pour "Overfitting") : Qualificatif pour une extrapolation correcte pour les points d'entrée mais produisant des erreurs pour des points hors de la base de données.
- "Sparse" : Qualificatif de la régression par processus gaussien lorsqu'elle ne prend qu'une partie des données d'entraînement pour la régression.

On considère une fonction  $y(x)$  régulière et lisse qu'on ne connaît pas, mais dont on a fait  $N$  observations en  $\mathbf{x}_n$ . Cet ensemble d'observations constitue la base de données (DB)  $\mathcal{D} = \{y_n; x_n\}_{n=1}^N$ . L'idée est d'approximer  $y(x)$  par l'estimateur  $\tilde{y}(x)$  :

$$\tilde{y}(x) = \sum_{m=1}^M c_m k(x, x_m) \quad (2.71)$$

qui se décompose donc dans la base de fonctions  $k(x, x_m)$  (les kernels) avec les coefficients  $c_m$ . Les  $\{x_m\}_{m=1}^M$  sont un ensemble de points de  $\mathcal{D}$  ( $N > M$ ). Le coeur du problème est donc de déterminer les coefficients  $c_m$ . Pour cela, on minimise la fonction de perte  $\mathcal{P}$  :

$$\mathcal{P} = \sum_{n=1}^N \frac{[y_n - \tilde{y}(x_n)]^2}{\sigma_n^2} + \mathfrak{R} \quad (2.72)$$

où  $\mathfrak{R}$  et  $\sigma_n$  ont pour rôles d'assurer la régularité de l'interpolation de la fonction  $\tilde{y}(x)$ ,  $\mathfrak{R}$  étant défini par :

$$\mathfrak{R} = \sum_{m,m'}^M c_m k(x_m, x_{m'}) c_{m'}. \quad (2.73)$$

Le premier terme de la fonction de perte  $\mathcal{P}$  permet d'ajuster les coefficients  $c_m$  de  $\tilde{y}(x)$  au plus proche de  $y(x)$ . Le second terme empêche ces coefficients de devenir trop grands et permet ainsi de conserver une fonction  $\tilde{y}(x)$  la plus lisse et régulière possible. Ce deuxième terme permet également d'éviter de tomber dans une situation de sur interpolation. On peut reformuler l'Eq. 2.72 avec des matrices et des vecteurs :

$$\mathcal{P} = (\mathbf{y} - \mathbf{K}_{NM}\mathbf{c})^T \mathbf{\Sigma}^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{K}_{NM}\mathbf{c}) + \mathbf{c}\mathbf{K}_{MM}\mathbf{c}^T \quad (2.74)$$

$$\nabla_{\mathbf{c}} \mathcal{P} = 0 \quad (2.75)$$

$\mathbf{\Sigma}$  est la matrice contenant les paramètres  $\sigma_n = \sigma$  et  $\mathbf{K}_{NM}$  la matrices des kernels. En dérivant par rapport à  $\mathbf{c}$ , on obtient l'expression :

$$\mathbf{c} = (\mathbf{K}_{MM} + \mathbf{K}_{MN}\mathbf{\Sigma}^{-1}\mathbf{K}_{NM})^{-1} \mathbf{K}_{MN}\mathbf{\Sigma}^{-1}\mathbf{y}. \quad (2.76)$$

Cette expression des coefficients est valable dans le cas d'une régression par processus gaussien dite "sparse" ( $N > M$ ). Si  $M = N$  (régression par processus gaussien complet) alors l'expression est différente, mais on utilise rarement ce cas particulier car le coût de calcul pour une grande base de données est trop important [97]. Une fois les coefficients déterminés, on peut calculer l'énergie totale du système selon la formule :

$$E = \sum_{ij}^N (\delta_{2b})^2 \sum_{m_{2b}}^M c_{m_{2b}} k(r_{ij}, r_{m_{2b}}) + \sum_i^N (\delta_{MB})^2 \sum_{m_{MB}}^M c_{m_{MB}} k(\rho_i, \rho_{m_{MB}}) \quad (2.77)$$

Pour les applications de cette méthode dans mon projet doctoral, j'ai utilisé le code QUIP (QUantum mechanics and Interatomic Potentials<sup>1</sup>) pour la régression [98]. Le code génère un fichier de sortie au format .xml. Ce fichier a un format qui est lisible par le code LAMMPS [99], que j'ai donc utilisé pour faire les simulations de dynamique moléculaire classique avec ce MLIP.

1. <https://github.com/libAtoms/QUIP>



## 2.5 Dynamique moléculaire quantique

Jusqu'ici les méthodes présentées, que ce soit l'AIMD qui permet d'avoir des descriptions quantitatives des propriétés des systèmes grâce à la prise en compte de la structure électronique, ou basée sur les potentiels interatomiques obtenus par ML pour garder l'aspect quantitatif des propriétés calculées tout en accédant à des échelles supérieures, décrivent des trajectoires classiques pour les atomes, qui sont considérés comme des variables cartésiennes  $\mathbf{R} = (x, y, z)$ . Ces variables ne permettent donc pas d'observer les effets quantiques sur les noyaux tel que l'effet tunnel ou encore les mécanismes d'échange de protons à des valeurs d'énergie inférieures à  $k_B T$  ( $T$  étant la température du système), qui sont pourtant la clé pour identifier les défauts TLS à très basse température, typique de tout dispositif quantique. Toutefois, des approches existent pour permettre de simuler les trajectoires quantiques des atomes, et je présenterai ci-après deux d'entre elles : la PIMD, pour "Path Integral Molecular Dynamics", et la C-PIMD pour "Centroid Path Integral Molecular Dynamics". Celles-ci reposent sur le passage d'une description des noyaux comme une particule localisée dans l'espace à une fonction d'onde plus ou moins délocalisée selon la nature quantique du phénomène étudié (Fig. 2.11).

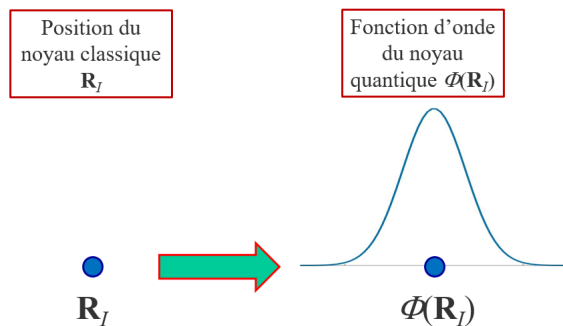


FIGURE 2.11 – Schéma de l'objectif de la dynamique moléculaire quantique : passer d'une représentation du noyau classique sous forme de point  $\mathbf{R} = (x, y, z)$  à une fonction d'onde nucléaire.

### 2.5.1 Path Integral Molecular Dynamics

La PIMD, repose sur la formulation de la mécanique quantique et statistique proposée par R. P. Feynmann qui utilise les intégrales de chemins [100]. Cette approche a été introduite par Marx et Parrinello en 1996, dans un contexte de transfert de protons [58, 101], dans le cadre de la dynamique moléculaire par premiers principes afin d'étendre la formulation quantique aux noyaux atomiques et de donner une formulation pour leur propagation dans le temps avec des équations du mouvement propres aux variables nucléaires, et formellement calculable comme des équations d'Euler-Lagrange en partant d'un Lagrangien de type Car-Parrinello. Dans cette approche, la fonction d'onde nucléaire de chaque atome est discrétisée en terme de répliques des positions atomiques classiques. Sans entrer dans les détails, pour lesquels une riche littérature est disponible, dans le cadre de cette méthode les atomes sont répliqués  $P$  fois et forment un ensemble de copies couplées les unes aux autres par des forces harmoniques. Cette harmonicité n'est pas un choix arbitraire, mais le résultat de la discrétisation de l'énergie cinétique "classique" des atomes. En considérant un grand nombre de copies on

converge vers une statistique quantique avec une fonction de partition[101] :

$$\mathcal{Z} = \lim_{P \rightarrow +\infty} \prod_{s=1}^P \prod_{I=1}^N \left[ \left( \frac{M_I P}{2\pi\beta} \right)^{3/2} \int \exp \left\{ -\beta \sum_{s=1}^P \left( \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} M_I \omega_P^2 (\mathbf{R}_I^s - \mathbf{R}_I^{s+1})^2 + \frac{1}{P} E_0(\mathbf{R}_I^s) \right) \right\} \right] \quad (2.78)$$

où  $\omega_P^2 = P/\beta^2$  avec  $\beta=1/k_B T$  et  $P$  le nombre de points de l'intégrale de chemin, voir le nombre de répliques (dites "beads") de l'ensemble des atomes  $N$  du système. On peut donc simuler des noyaux quantiques en considérant  $N \times P$  atomes classiques et, en vertu de cette discrétisation, on peut décliner ce formalisme dans le cadre de la CPMD. Pour ce faire, il faut modifier le Lagrangien Car-Parrinello de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{\text{PIMD}} = & \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \left\{ \sum_i \mu |\dot{\psi}_i^s|^2 - E[\psi_i^s, \mathbf{R}_I^s] + \sum_{i,j} [\Lambda_{ij} (\langle \psi_i^s | \psi_j^s \rangle - \delta_{ij})] \right\} \\ & + \sum_{s=1}^P \left\{ \sum_I \frac{M_I'^s}{2} (\dot{\mathbf{R}}_I^s)^2 - \sum_I \frac{M_I^s}{2} \omega_P^2 (\mathbf{R}_I^s - \mathbf{R}_I^{s+1})^2 \right\} \end{aligned} \quad (2.79)$$

où l'énergie potentielle pour chaque copie  $s$  est donnée par  $E[\psi_i^s, \mathbf{R}_I^s] = \langle \psi_0^s | H_e^{\text{KS}} | \psi_0^s \rangle$ . On note que dans la limite où  $P = 1$  on retrouve le formalisme CPMD (Eq. 2.32).

### 2.5.2 Centroid Path Integral Molecular Dynamics

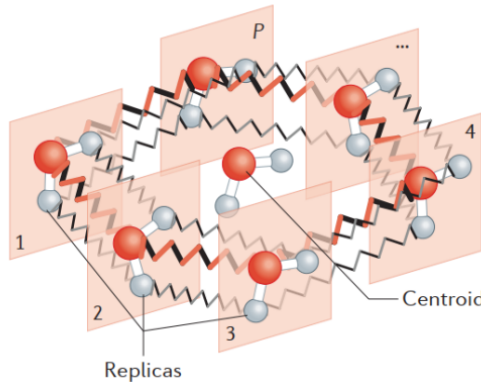


FIGURE 2.12 – Schéma de principe de la C-PIMD, dans lequel le centroïde et ses répliques, reliés par des forces harmoniques, représentent un chemin possible pour les noyaux[102].

La “Centroid Path Integral MD” (C-PIMD) [103] donne une approximation directe de la dynamique quantique des noyaux atomiques en utilisant une transformation des  $P$  coordonnées cartésiennes utilisées en PIMD. En pratique, les différentes répliques dont les coordonnées sont  $\mathbf{R}_I^{s'}$  sont remises à l'échelle par rapport à leur centroïde noté  $\mathbf{R}_I^c$ :

$$\mathbf{R}_I^c(t) = \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \mathbf{R}_I^s(t). \quad (2.80)$$

Une transformation en mode normal est ensuite faite, sous la forme d'une série de Fourier :

$$\mathbf{R}_I^s(t) = \sum_{s'=1}^P \mathbf{a}_I^{s'} \exp \left[ \frac{2\pi i (s-1)(s'-1)}{P} \right] \quad (2.81)$$



Les coefficients  $\{\mathbf{a}_I\}^{(s)}$  sont des nombres complexes. Les variables des modes normaux  $\{\mathbf{u}_I\}^{(s)}$  sont reliées aux coefficients de la série de Fourier par :

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_I^{(1)} &= \mathbf{a}_I^{(1)} \\ \mathbf{u}_I^{(P)} &= \mathbf{a}_I^{(\frac{P+2}{P})} \\ \mathbf{u}_I^{(2s-2)} &= \text{Re}(\mathbf{a}_I^{(s)}) \\ \mathbf{u}_I^{(2s-1)} &= \text{Im}(\mathbf{a}_I^{(s)}). \end{aligned} \quad (2.82)$$

On associe un ensemble de fréquences aux modes normaux  $\lambda^{(s)}$ , données par :

$$\lambda^{2s-1} = \lambda^{2s-2} = 2P \left[ 1 - \cos \left( \frac{2\pi(s-1)}{P} \right) \right]. \quad (2.83)$$

En utilisant la matrice de transformation unitaire  $\mathbf{U}$  on peut passer des coordonnées classiques  $\mathbf{R}_I^s$  aux modes normaux  $\mathbf{u}_I^s$  selon la relation :

$$\mathbf{R}_I^{(s)} = \sqrt{P} \sum_{s'=1}^P \mathbf{U}_{ss'}^T \mathbf{u}_I^{s'} \quad (2.84)$$

$$\mathbf{u}_I^{(s)} = \frac{1}{\sqrt{P}} \sum_{s'=1}^P \mathbf{U}_{ss'} \mathbf{R}_I^{s'} \quad (2.85)$$

Avec ces transformations, on obtient le Lagrangien C-PIMD exprimé en terme de modes normaux :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{\text{C-PIMD}} &= \sum_{s=1}^P \left\{ \frac{1}{2} \sum_I M_I'^s (\dot{\mathbf{u}}_I^{(s)})^2 - \frac{1}{2} \sum_I M_I^{(s)} \omega_p^2 (\mathbf{u}_I^{(s)})^2 \right\} \\ &+ \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \left\{ \frac{1}{2} \int \mu \psi_i^*(\mathbf{r}^{(s)}) \psi_i(\mathbf{r}^{(s)}) d^3r^{(s)} - \langle \psi_0^{(s)} | H_e^{\text{KS}} | \psi_0^{(s)} \rangle \right\} \\ &+ \sum_{ij} \Lambda_{ij}^{(s)} \left( \langle \psi_i^{(s)} | \psi_j^{(s)} \rangle - \delta_{ij} \right) \end{aligned} \quad (2.86)$$

où  $M_I^s = \lambda^s M_I$  et  $M_I'^{(s)} = \gamma M_I^s$ ,  $\gamma$  étant le paramètre qui assure la séparation entre les modes normaux et le centroïde. Les équations d'Euler-Lagrange pour le Lagrangien C-PIMD sont donc :

$$\begin{aligned} M_I'^{(1)} \ddot{\mathbf{u}}_I^{(1)} &= - \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_I^{(1)}} \frac{1}{P} \sum_I E(\{\psi_i^{(s)}\}, \{\mathbf{R}_I(u_I^{(s)}), \dots, u_I^{(P)}\})^{(s)} \\ &= - \frac{1}{P} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I^{(s)}} \sum_I E(\{\psi_i^{(s)}\}, \{\mathbf{R}_I^{(s)}\}) \end{aligned} \quad (2.87)$$

$$\begin{aligned} M_I'^{(1)} \ddot{\mathbf{u}}_I^{(s)} &= - \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_I^{(1)}} \frac{1}{P} \sum_I E(\{\psi_i^{(s)}\}, \{\mathbf{R}_I(u_I^{(s)}), \dots, u_I^{(P)}\})^{(s)} - M_I^s \omega_p^2 \mathbf{u}_I^s - M_I'^s \dot{\eta}_I^s \dot{\mathbf{u}}_I^s, \\ s &= 2, \dots, P \end{aligned} \quad (2.88)$$

$$\mu \ddot{\psi}_i^{(s)} = - \frac{\delta E(\{\psi_i^{(s)}\}, \{\mathbf{R}_I^{(s)}\})}{\delta \psi_i^{*(s)}} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j^{(s)} - \mu \dot{\psi}_i^{(s)} \dot{\xi}_1, \quad s = 1, \dots, P \quad (2.89)$$

et régissent l'évolution dynamique des ions et des électrons, les deux ensembles étant des objets quantiques. Dans cette méthode, pour contrôler température et adiabaticité

le long de la dynamique des variables lagrangiennes on utilise des chaines de thermostats de Nosé-Hoover [104] de longueur  $K$  couplés à tout les modes non centroïdes  $s = 2, \dots, P$ :

$$Q\ddot{\eta}_1 = - \left( M_I'^{(s)} (\mathbf{u}_I^{(s)})^2 - k_B T \right) - \dot{\eta}_1^s \dot{\eta}_2^s \quad (2.90)$$

$$Q\ddot{\eta}_{I,k} = - \left( Q(\dot{\eta}_{I,k-1}^{(s)})^2 - k_B T \right) - \dot{\eta}_k^{(s)} \dot{\eta}_{k+1}^{(s)} (1 - \delta_{kK}) \quad , k = 1, 2, \dots, K \quad (2.91)$$

$$Q^e \ddot{\xi}_1 = -2 \left( \mu \sum_i \langle \psi_i^s | \psi_i^s \rangle - E^e \right) - \dot{\xi}_1^s \dot{\xi}_2^s \quad (2.92)$$

$$Q^e \ddot{\xi}_l = - \left( Q(\dot{\xi}_{l-1}^{(s)})^2 - \frac{1}{\beta_e} \right) - \dot{\xi}_l^{(s)} \dot{\xi}_{l+1}^{(s)} (1 - \delta_{lL}) \quad , l = 1, 2, \dots, L \quad (2.93)$$

où  $Q_1^e = \frac{2E^e}{\omega_e^2}$ ,  $Q_l^e = \frac{1}{\beta_e \omega_e^2}$  et  $Q = \frac{\beta}{P}$ .

On utilise deux thermostats chaînés pour chaque degré de liberté des noyaux d'une copie  $s$ , tel que  $s = 2, \dots, P$ . Seul le mode centroïde ( $s = 1$ ) n'est pas thermostaté. Par contre, tous les modes normaux sont eux thermostatés par une chaine  $\eta_{I,k}^{(s)}$ . Au total il y a  $P$  thermostats pour les variables nucléaires, chacun porte  $L$  thermostats pour les orbitales électroniques, et  $3N(P-1)$  chaines de longueur  $K$  pour les composantes des noyaux. L'utilisation de ces chaines de thermostats pour les noyaux permet d'assurer l'ergodicité [105] de la PIMD. Les chaines de thermostats pour les orbitales permettent de garder, au moins sur une échelle de temps de quelques dizaines ou centaines de ps, l'adiabaticité entre les variables nucléaires et celles électroniques nécessaire au bon déroulé de la dynamique Car-Parinello.

# Chapitre 3

## Conductivité thermique du nitrure de silicium amorphe par dynamique moléculaire *ab initio*

### Sommaire

3.1	Modèles du SiN amorphe et analyse structurale . . . . .	38
3.1.1	Réglage du cycle thermique de fusion-trempe . . . . .	39
3.1.2	Analyse de la structure . . . . .	43
3.2	Calcul de la conductivité thermique . . . . .	47
3.2.1	Cas simple : AEMD appliquée au système de 340 atomes .	48
3.2.2	AEMD du système de 1020 atomes et passivation des liaisons pendantes . . . . .	50
3.2.3	Résultats : conductivité thermique en fonction de $L$ . . . .	54
3.3	Conclusion . . . . .	57

Dans ce chapitre, je présenterai les travaux que j’ai effectués par dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) pour calculer la conductivité thermique du SiN amorphe, et plus précisément sa dépendance en fonction de la taille. Tout d’abord, je commencerai par décrire la méthode aboutissant à la création de modèles structuraux du aSiN. Cela m’amènera à discuter des limites atteintes par la méthodologie Car-Parrinello, et comment elle a été combinée à l’approche Born-Oppenheimer. Je présenterai alors l’analyse structurale de l’amorphe de SiN. Ensuite j’appliquerai cette méthodologie pour générer des modèles de différentes tailles, et calculer leur conductivité thermique par dynamique d’approche à l’équilibre (AEMD), afin d’identifier d’éventuels effets à l’échelle nanométrique.

Ces travaux sur le aSiN par MD *ab initio* sont au cœur de mon projet de thèse et serviront pour le reste des travaux présentés dans ce manuscrit, que ce soit pour construire une base de données pour le développement d’un MLIP (Chap. 4) ou pour l’identification d’un défaut de type *two levels system* (Chap. 5).

### 3.1 Modèles du SiN amorphe et analyse structurale

La construction à l’échelle atomique d’un modèle d’amorphe est nettement plus complexe que pour un cristal, pour lequel il suffit de périodiser la maille élémentaire, éventuellement relaxée avec l’approche de simulation utilisée. Un amorphe est un matériau désordonné par essence, mais il ne suffit pas de disposer des atomes hors de

tout arrangement pour obtenir un système représentatif. Il y a en effet un ordre qui subsiste, local et même au-delà. Pour rendre compte de cette structuration, une approche largement utilisée, et inspirée des méthodes de synthèse expérimentales, est de simuler la fusion suivie de la trempe d'un modèle atomique. C'est cette approche qui a été utilisée dans deux travaux de la littérature publiés avant le début de ma thèse. Il s'agit des études de Jarolimek *et al* [106] et Hintzsche *et al* [107]. Le cycle thermique utilisé par ce dernier consiste à refroidir progressivement un système de 4000 à 2000 K pendant 80 ps, avant de le porter sans transition à température ambiante. Il nous a semblé que cette approche ne permettait pas aux atomes de se relaxer pour atteindre la structure d'amorphe, mais allait plutôt favoriser la création d'un liquide figé. C'est pourquoi dans ce qui suit, je présenterai le cycle thermique que j'ai suivi pour éviter cet écueil. A noter que ce cycle est beaucoup plus proche de celui qui a été utilisé par Jarolimek *et al*, qui ont toutefois exploité une très courte trajectoire finale à 300 K. La conséquence est que les analyses structurales sont beaucoup plus bruitées, et dans ce qui suit je m'attacherai également à éviter ce deuxième écueil.

### 3.1.1 Réglage du cycle thermique de fusion-trempe

L'objectif est d'utiliser la dynamique moléculaire pour simuler un cycle thermique qui va mener à la fusion du matériau, puis à sa trempe jusqu'à température ambiante. Cette méthode consiste à faire diffuser les atomes du système en se rapprochant de la température de fusion, avant de refroidir ni trop rapidement pour ne pas obtenir un liquide gelé, ni trop lentement pour éviter la cristallisation (la cristallisation étant en tous cas très ardue à atteindre sur une échelle de temps accessible à des simulation de dynamique moléculaire). Le cycle est appliqué à un modèle initial, composé d'atomes de Si et de N distribués dans une boîte dont les dimensions sont fixées de manière à ce que la densité du système soit égale à la valeur expérimentale :  $\rho = 2.98 \text{ g.cm}^3$  [107]. De plus, le système étant voué à l'étude d'un transport de chaleur dans une direction, sa forme est prise orthorombique, avec une section commune à toutes les tailles mais des longueurs variables suivant la direction  $z$ . Par ailleurs, les travaux antérieurs menés dans l'équipe ont montré que l'impact de la section perpendiculaire au transport de chaleur n'est par contre pas significatif, une plus grande section ayant l'avantage principale de réduire la barre d'erreur, toutefois au prix d'un nombre d'atomes et donc d'un coût en temps de calcul supérieur. Ces considérations ont donc conduit à choisir les dimensions reportées dans le tableau 3.1.

TABLE 3.1 – Dimensions suivant  $x$ ,  $y$  et  $z$  et nombre d'atomes  $N_{\text{at}}$  des cinq systèmes construits pour étudier la conductivité thermique du aSiN.

$L_x$ (Å)	10	10	10	10	10
$L_y$ (Å)	20	20	20	20	20
$L_z$ (Å)	15	20	40	60	80
$N_{\text{at}}$	252	340	680	1020	1360

Les systèmes sont représentés sur la figure 3.1. Ils ont donc été obtenus grâce à la simulation par dynamique moléculaire *ab initio* d'un cycle thermique de fusion-trempe, pour lequel les paramètres suivants ont été utilisés :

- un pas d'intégration  $\Delta t = 5$  u.a soit 0.12 fs
- un cutoff  $E_{\text{cut}} = 70$  Ry pour définir la base d'ondes planes
- une masse fictive  $\mu = 800$  u.a pour la dynamique des orbitales électroniques
- une fréquence du thermostat de Nosé-Hoover pour les ions de  $200 \text{ cm}^{-1}$

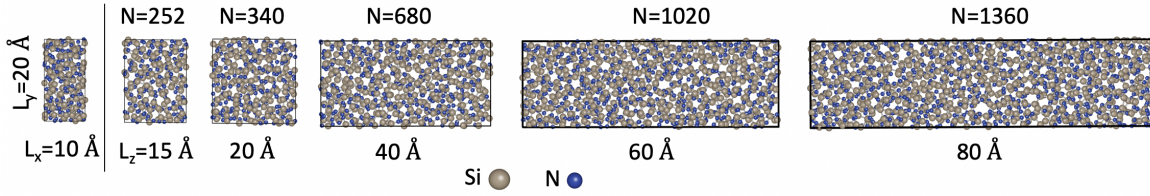


FIGURE 3.1 – Modèles des systèmes de aSiN comprenant entre  $N_{\text{at}} = 252$  et 1360 atomes. Les atomes de Si sont représentés en gris, et les atomes de N en bleu.

- une fréquence du thermostat de Nosé-Hoover pour l'énergie électronique fictive de  $1000 \text{ cm}^{-1}$

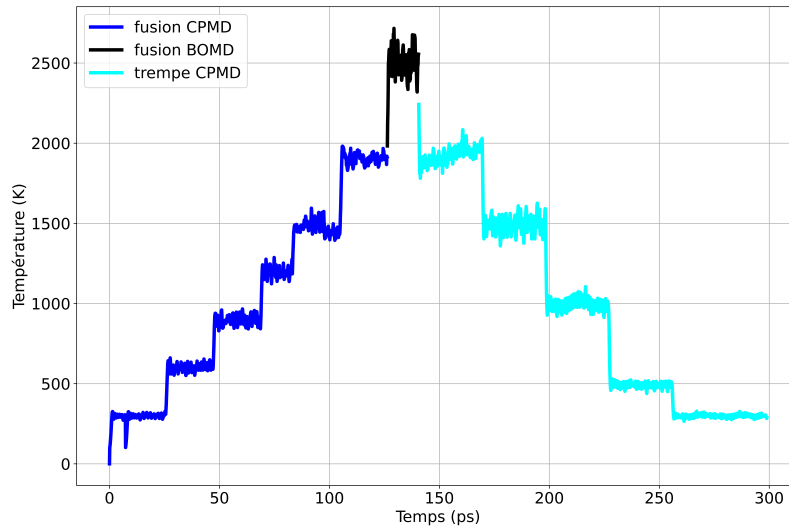


FIGURE 3.2 – Évolution de la température durant la rampe de montée en température (en bleu la partie en CPMD, en noir celle en BOMD) puis durant la trempe en CPMD (cyan).

La température est augmentée progressivement, par paliers d'au minimum quelques ps (Fig. 3.2) en contrôlant que la cinétique fictive des orbitales se passe bien, i. e. que l'adiabaticité est respectée. A chaque palier de température, la conservation de l'énergie totale du système et l'adiabaticité entre les sous-systèmes ionique et électronique sont contrôlés. Le contrôle de la conservation de l'énergie du système est effectué en calculant une déviation de l'énergie totale (hamiltonien) du système par rapport à l'instant  $t = 0$ . La fig. 3.3 montre ce contrôle pour le palier à 900 K pendant la phase d'échauffement du système. On considère que l'énergie est correctement conservée lorsque cette déviation n'excède pas (en pourcentage)  $10^{-4}$ . Le contrôle de l'adiabaticité peut être fait en comparant les températures ionique et électronique fictive qui peuvent être calculées à partir respectivement de l'énergie cinétique des ions et des orbitales. La figure 3.4 donne l'évolution de ces grandeurs lors de l'étape à 900 K : la température "fictive" associée à la dynamique des orbitales est bien inférieure à la température ionique. Dans ces conditions, la température est augmentée, en contrôlant en parallèle la diffusion des atomes. Cela peut être fait grâce au déplacement quadratique

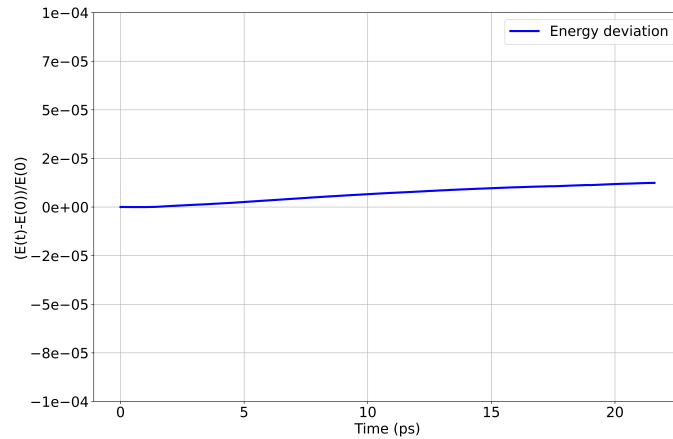


FIGURE 3.3 – Conservation de l'énergie du système à 900 K.

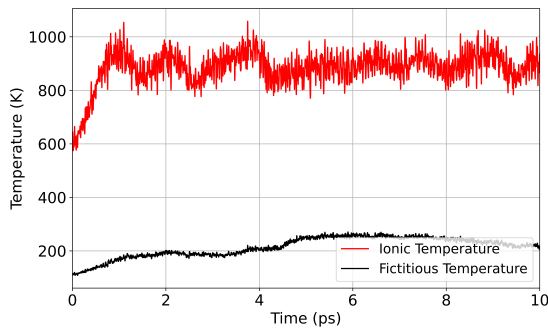


FIGURE 3.4 – Évolution de la température ionique et la température fictive des orbitales à 900 K.

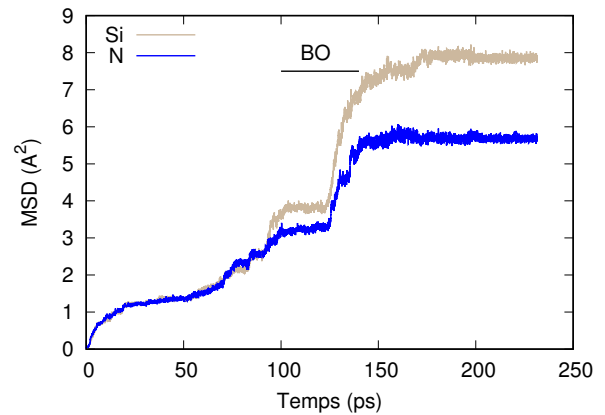


FIGURE 3.5 – Déplacement carré moyen (MSD) des atomes de Si et N pendant le cycle thermique.

moyen (MSD pour “Mean Square Displacement”) qui est défini par :

$$\text{MSD}(t) = \frac{1}{N_{\text{at}}} \sum_{I=1}^{N_{\text{at}}} \{R_I(0) - R_I(t)\}^2. \quad (3.1)$$

Cette grandeur est représentée pour l'un des systèmes sur la figure 3.5. Le MSD doit indiquer une diffusion suffisante par rapport aux positions initiales, permettant d'affirmer que la mémoire de cette configuration a été perdue. Dans la limite du temps infini, le MSD est relié au coefficient de diffusion par la relation :

$$D(t) = \frac{\text{MSD}}{6t} \quad (3.2)$$

Dans un liquide,  $D$  est de l'ordre de  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Pour que le MSD soit suffisant (sur la figure 3.5 entre 6 et  $8 \text{ Å}^2$ ), il a fallu dans le cas du SiN augmenter la température jusqu'à 2500 K (Fig. 3.2). Ceci est dû à la température de fusion élevée du matériau [107], qui fait qu'à 2000 K par exemple, le coefficient de diffusion  $D$  ne vaut que  $0.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Durant l'étape à 2500 K toutefois, des difficultés ont été rencontrées, puisqu'il n'était plus possible de contrôler la température fictive des orbitales, comme montré

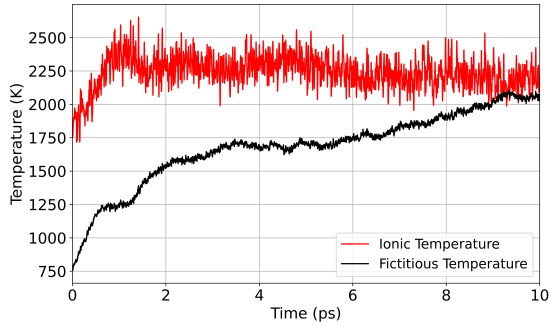


FIGURE 3.6 – Evolution de la température ionique et la température fictive des orbitales à 2500 K.

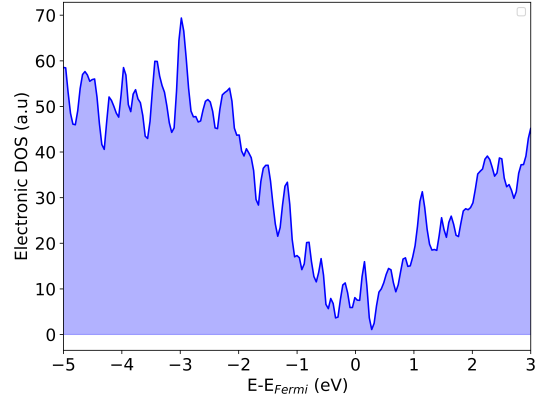


FIGURE 3.7 – Densité d'états électroniques du aSiN à 2500K. Un élargissement gaussien de 0.05 eV a été appliqué sur les états discrets calculés. L'origine en énergie a été positionnée sur le niveau de Fermi.

sur la Fig. 3.6. En effet, malgré le thermostat appliqué à l'énergie cinétique fictive, la température du sous-système électronique a continué à augmenter, causant ainsi la baisse de la température ionique due à la perte d'adiabaticité entre ces deux sous-systèmes. Cette perte d'adiabaticité est liée à la réduction de la bande interdite du SiN quand la température augmente, et qui aboutit à une quasi absence de “gap” sur la densité d'états électroniques représentée sur la figure 3.7. Pour poursuivre la dynamique aux températures élevées, il a donc été fallu abandonner l'approche Car-Parrinello et utiliser alternativement l'approche Born-Oppenheimer (voir la section 2.2.2). Rappelons que dans ce schéma méthodologique, la structure électronique est optimisée à chaque pas de temps. Les paramètres de la simulation BOMD sont donc le critère de convergence de cette optimisation, et le pas de temps de la dynamique des ions. Différents tests ont été réalisés pour ajuster ces paramètres, et sont reportés dans le tableau 3.2. On y retrouve que au plus le critère de convergence sur l'optimisation de la structure électronique est petit, au mieux l'énergie est conservée, sans toutefois jamais égaler la conservation d'une dynamique CP. Les pas de temps en dynamique BO, plus grands qu'en CP, ne permettent toutefois pas de diminuer le coût calculatoire qui est le plus faible en CP. Toutefois, dans le cas présent où on ne peut avoir recours à cette dernière, le choix de paramètres correspondant au test BO3 du tableau 3.2 a été fait car il offre le meilleur compromis entre la précision (conservation de l'énergie) et l'effort de calcul.

Après 15 ps à 2500 K en BOMD on a atteint un déplacement carré moyen de 6 et 8 Å<sup>2</sup> respectivement pour les N et les Si (Fig. 3.5). Il est à noter que les systèmes contenant 680, 1020 et 1360 atomes ont été chauffés jusqu'à 3000 K afin d'avoir une diffusion atomique plus importante.

Une fois que les atomes ont suffisamment diffusé, la phase de trempe débute. Pour les températures égales ou inférieures à 2000 K, la dynamique est de nouveau simulée en CPMD. Le système est refroidi par étapes assez longues, typiquement de 30 ps, à 2000, 1500, 1000, 500 et 300 K (Fig. 3.2), afin de laisser le temps aux atomes de se réorganiser et de ne pas produire à la fin un liquide figé. Le refroidissement du système de 2500 à 300 K a duré au total 150 ps, ce qui correspond à une vitesse de trempe

TABLE 3.2 – Tableau comparatif des différents tests effectués pour calibrer la dynamique Born-Oppenheimer (BO) et performance relative et en comparaison du calcul Car-Parrinello (CP). Cas d'un calcul parallélisé sur 168 CPUs.

Test	Convergence	$\Delta t$ (u.a)	Variation énergie/ps	Temps de calcul/ps (h)
BO1	$10^{-5}$	50	$6 \times 10^{-5}$	4.5
BO2	$2 \times 10^{-6}$	50	$2.4 \times 10^{-6}$	8.5
BO3	$2 \times 10^{-6}$	100	$7.5 \times 10^{-7}$	5.5
BO4	$2 \times 10^{-7}$	50	$6 \times 10^{-8}$	19.5
BO5	$2 \times 10^{-7}$	100	$5 \times 10^{-8}$	57
CP	-	5	$2 \times 10^{-9}$	4.2

de 14 K ps<sup>-1</sup>. Ces vitesses, quoique plus élevées que les vitesses expérimentales, sont toutefois suffisamment faibles pour produire un modèle d'amorphe en accord avec les mesures, lorsqu'elles sont connues [93]. Une étape finale de 50 ps à température ambiante termine le cycle thermique et permet de produire une trajectoire suffisamment longue pour obtenir une bonne statistique en vu de l'analyse de la structure du aSiN, que je présenterai dans la partie suivante.

### 3.1.2 Analyse de la structure

Pour valider les modèles, il faudrait idéalement comparer les facteurs de structure partiels avec des résultats d'expériences de diffraction de rayons X ou neutrons. Cependant, à notre connaissance, aucun résultat de ce type n'existe dans la littérature. A défaut, les comparaisons ont été faites avec les modèles de aSiN de la littérature obtenus également par dynamique moléculaire ab initio ([107] et [106]).

#### 3.1.2.1 Espace direct

Les fonctions de corrélation de paires (PCF pour "Pair Correlation Functions") sont un des outils permettant de caractériser la structure de matériaux. Elles sont définies par

$$g_{\alpha\beta}(R) = \frac{N_{\alpha\beta}(dR)}{N_{\text{at}} 4\pi\rho R^2 dR} \quad (3.3)$$

à partir du nombre  $N_{\alpha\beta}(dR)$  d'atomes d'espèce  $\beta$  dans une coquille d'épaisseur  $dR$  à la distance  $R$  d'atomes de l'espèce  $\alpha$ , où  $\rho$  est la densité totale égale à  $N_{\text{at}}/V$  avec  $V$  le volume du système (Fig. 3.8). Alors qu'on accède expérimentalement de manière indirecte aux PCFs, par transformée de Fourier des facteurs de structure obtenus par diffraction de rayons X ou neutrons, elles peuvent être directement obtenues en dynamique moléculaire à partir des coordonnées des atomes. En utilisant la trajectoire finale à 300 K, on obtient les PCFs partielles présentées sur la figure 3.9.

On note tout d'abord que les PCFs des systèmes de tailles différentes sont identiques. Ainsi, les différences dans les conductivités thermiques qui seront présentées dans la section 3.2 ne pourront pas être attribuées à des différences de structure. Ensuite, on remarque plusieurs pics, notamment un pic prédominant pour les liaisons Si-N, mais également un double pic dans le PCF Si-Si. Afin de comprendre mieux ce résultat, il convient de remarquer que les pics sont élargis, ce qui est caractéristique d'un matériau désordonné, à la différence d'un cristal où on obtiendrait des pics du type du type *delta de Dirac* aux distances compatibles avec la maille cristalline. Pour interpréter les pics élargis du aSiN à courte distance, les positions des maxima sont



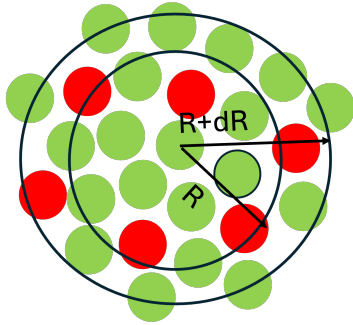


FIGURE 3.8 – Calcul des PCFs, qui permettent d’analyser l’environnement atomique en fonction de la distance.

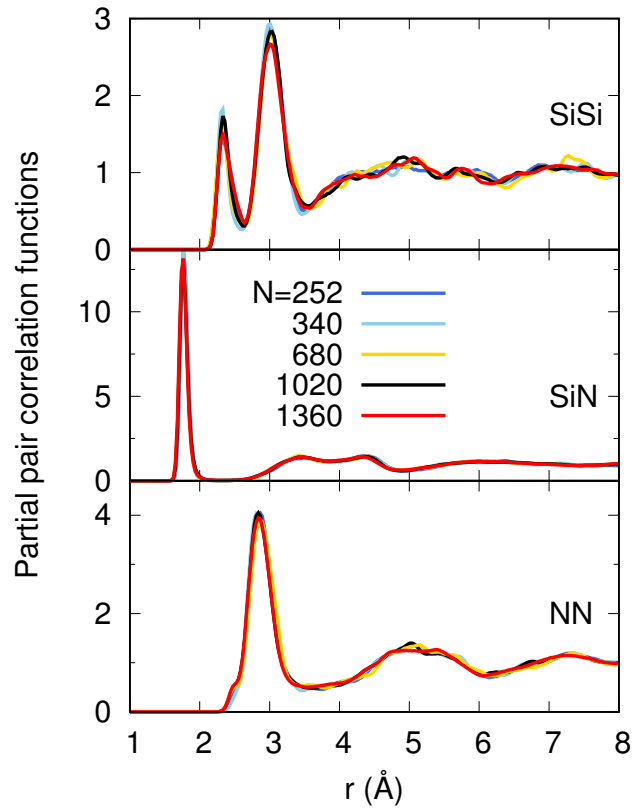


FIGURE 3.9 – PCFs partielles des systèmes de aSiN contenant 252, 340, 680, 1020 et 1360 atomes.

reportées dans le tableau 3.3 et comparées aux distances de coordination mesurées dans l’amorphe stœchiométrique ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

TABLE 3.3 – Distances de coordinations dans le SiN. La première ligne donne la référence dans le matériau stœchiométrique  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , le reste est pour le SiN (les 5 systèmes que j’ai créés et deux modèles de la littérature).

Système	Distances (Å)				
	Si-N	Si-Si		N-N	
	1 <sup>er</sup>	1 <sup>er</sup>	2 <sup>nd</sup>	1 <sup>er</sup>	2 <sup>nd</sup>
aSi <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Exp.[23]	1,73	...	3,01	...	3,00
aSiN, 252 at.	1.76	2.33	3.00	...	2.87
aSiN, 340 at.	1.76	2.33	3.00	...	2.87
aSiN, 680 at.	1.76	2.33	3.00	...	2.87
aSiN, 1020 at.	1.76	2.33	3.00	...	2.87
aSiN, 1360 at.	1.76	2.33	3.00	...	2.87
aSiN, [107]	1.75	2.38	3.02	...	2.89
aSiN, [106]	1.745	2.35	3.03	...	2.85

Dans le matériau stœchiométrique, les liaisons les plus courtes sont les Si-N, i. e. les Si ont des premiers voisins N et les N ont des premiers voisins Si, à une distance de 1,73 Å. Il n’y a pas de liaison homopolaire, i. e. pas de Si-Si ni de N-N premiers voisins, mais en seconds voisins, à une distance d’environ 3 Å. On retrouve à peu près la distance Si-N ci-dessus dans nos systèmes de SiN (1,76 vs 1,73 Å). Il n’y a pas non

plus de N-N premiers voisins, mais par contre un pic Si-Si premier voisin apparaît : l'excès de Si dans SiN par rapport à  $\text{Si}_3\text{N}_4$  engendre des liaisons homopolaires Si-Si dans la première sphère de coordination. Les atomes de Si ont donc des premiers voisins N à 1,76 Å et des premiers voisins Si à 2.33 Å alors que les atomes d'azote n'ont que des Si comme premiers voisins. Enfin, les distances de liaison sont similaires à celles qui ont été reportées pour les modèles produits par dynamique moléculaire dans les Réfs. [107] et [106].

Les coordinations des atomes, c'est-à-dire le nombre d'atomes présents dans la première sphère de coordination, peuvent être quantifiées à partir des PCFs par intégration des premiers pics suivant :

$$n_{\alpha\beta} = 4\pi\rho c_\beta \int_0^{R_{1^{\text{er}}\text{min}}} R^2 dR g_{\alpha\beta}(R), \quad (3.4)$$

avec  $c_\beta$  la fraction d'atomes de l'espèce  $\beta$ . Les résultats sont donnés dans le tableau 3.4.

TABLE 3.4 – Nombres de coordinations  $n_{\alpha\beta}$  dans le SiN (pour les 5 systèmes que j'ai créés et deux modèles de la littérature).

Système	Si-N	Si-Si	N-Si	N-N
252 at.	3.02	1.15	3.02	...
340	3.02	1.12	3.02	...
680	3.03	1.20	3.03	...
1020	3.03	1.18	3.03	...
1360	3.03	1.23	3.03	...
Ref. [107]	2.99	1.01	2.99	...
Ref. [106]	2.90	0.88	2.90	...

Les informations apportées sont que les N sont coordonnés à 3 Si, alors que les Si sont quand à eux coordonnés à 3 N et 1 Si en moyenne. Plus précisément, les coordinations des atomes de Si sont présentées sur la figure 3.10. Même si les siliciums sont

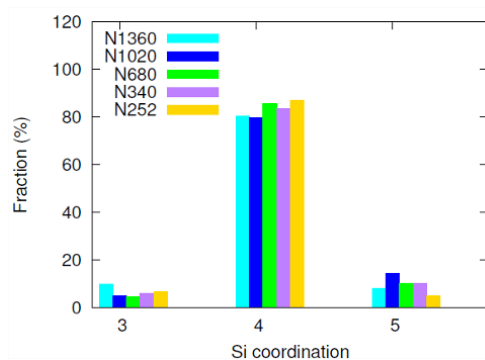


FIGURE 3.10 – Proportion de Si coordonnés 4 fois, sous-coordonnés et sur coordonnés pour tous les systèmes produits.

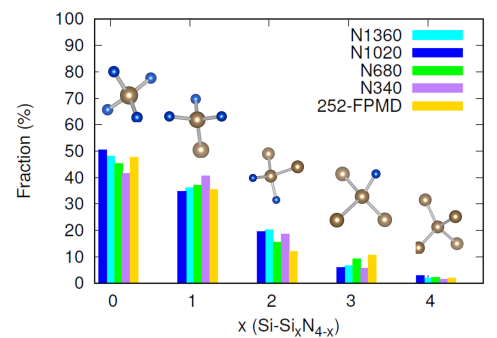


FIGURE 3.11 – Distribution des premiers voisins des Si coordonnés 4 fois pour tous les systèmes produits.

majoritairement coordonnés 4 fois (à plus de 80%), on trouve en plus petite proportion des Si coordonnés 3 et/ou 5 fois. Pour les Si majoritaires qui ont 4 voisins, la figure

3.11 présente le détail de l'environnement  $\text{Si-Si}_x\text{N}_{4-x}$  avec  $x = 0, \dots, 4$ , soit pour  $x = 0$  un Si relié à 4 N, pour  $x = 1$  un Si relié à 3 N et 1 Si, etc. Le motif le plus fréquent (40 à 50 % des cas) est celui du matériau stœchiométrique,  $\text{Si-N}_4$ . L'excès de Si dans la stœchiométrie d'étude se répartit dans le proche voisinage des Si qui pourront alors avoir un, deux, trois et même 4 voisins Si, avec des proportions progressivement de plus en plus petites. En particulier, il y a une proportion significative (environ un tiers) de configurations  $\text{Si-N}_3\text{Si}$ .

Enfin, notons que les nombres de coordinations de nos modèles sont très proches de ceux des modèles des Réfs. [107] et [106], les valeurs sensiblement plus basses obtenues par Jarolimek *et al.* [106] pouvant être attribuées à la présence d'hydrogène dans leur système. Dans ces travaux, l'hydrogène est introduit dès la formation du matériau, dans le but de passiver des liaisons pendantes, et en proportion liée aux données expérimentales. A cette approche, nous avons plutôt préféré une autre manière de faire : produire des modèles sans H, et le cas échéant si des liaisons pendantes sont obtenues, les passiver avec des H.

En plus de l'analyse sur les environnements atomiques locaux, une analyse des angles de liaisons a été menée afin d'encore mieux comprendre la structure du aSiN, à l'aide de l'expression :

$$f(\theta) = 16\pi^2 \int_0^{d_1} \int_0^{d_1} R_1^2 R_2^2 g_1(R_1) g_2(R_2) g_3(R_1, R_2, \theta) dR_1 dR_2 \quad (3.5)$$

Le résultat est présenté sur la figure 3.12.

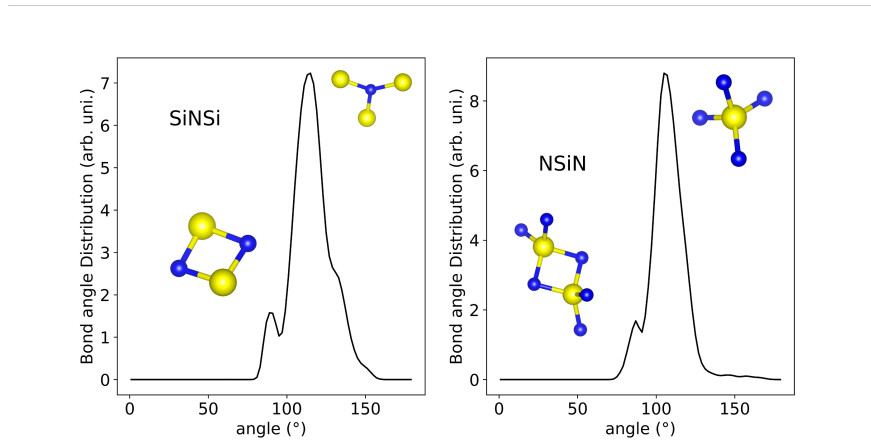


FIGURE 3.12 – Distribution des angles Si-N-Si (à gauche) et N-Si-N (à droite) dans le système de aSiN contenant 252 atomes. Des représentations des configurations associées sont également reportées, les atomes de Si étant représentés en jaune et les N en bleu.

La distribution des angles Si-N-Si comporte un pic principal à  $120^\circ$ , qui correspond à la configuration où l'azote est coordonné avec 3 Si en hybridation  $sp^2$ . Un second pic à  $90^\circ$  correspond à la configuration représentée dans laquelle les atomes s'organisent en carré, avec des Si ou des N sur les angles opposés. Lorsque les N sont disposés ainsi, cela entraîne une distorsion des angles formés avec l'autre Si d'environ  $15^\circ$ , qui correspond à l'écart avec l'angle de  $120^\circ$  formé habituellement avec les Si divisé par 2. C'est ce qui cause l'épaule visible autour de  $130-145^\circ$ . Pour les angles N-Si-N, un pic principal à environ  $110^\circ$  correspond aux tétraèdres dans lesquels le Si est coordonné 4 fois en hybridation  $sp^3$ . Un autre pic autour de  $90^\circ$  apparaît en proportion

nettement plus faible. Comme pour la distribution des angles Si-N-Si, il est associé à un arrangement en carré, occupant chacun les angles opposés du quadrilatère. On appelle ces configurations des tétraèdres *edge sharing*.

### 3.1.2.2 Espace réciproque

En complément de l'analyse dans l'espace direct, les facteurs de structures donnent des informations sur l'existence d'un ordre au-delà des plus proches voisins. Cela se manifeste par l'apparition d'un pic aux petits vecteurs d'onde  $k$  (autour de  $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ ), appelé "*First sharp diffraction peak*" (FSPD) [108, 109]. Dans le formalisme de Bhatia et Thornton [110], les facteurs de structure permettent d'établir des corrélations concentration-concentration (CC), nombre-concentration (NC) et nombre-nombre (NN). Ces facteurs de structure sont construits comme des combinaisons linéaires des facteurs de structure partiels de Faber-Ziman  $S_{\alpha\beta}$  [111] :

$$S_{CC}(k) = c_\alpha c_\beta \{1 + c_\alpha c_\beta [(S_{\alpha\alpha}(k) - S_{\alpha\beta}) + (S_{\beta\beta}(k) - S_{\alpha\beta})],\} \quad (3.6)$$

$$S_{NC}(k) = c_\alpha c_\beta [c_\alpha (S_{\alpha\alpha}(k) - S_{\alpha\beta}(k)) - c_\beta (S_{\beta\beta}(k) - S_{\alpha\beta}(k))], \quad (3.7)$$

$$S_{NN}(k) = c_\alpha c_\alpha S_{\alpha\alpha}(k) + 2c_\alpha c_\beta S_{\alpha\beta}(k) + c_\beta c_\beta S_{\beta\beta}(k), \quad (3.8)$$

avec  $c_\alpha$  et  $c_\beta$  les concentrations de l'espèce  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement.  $S_{NN}(k)$  est indicatif des effets globaux de toutes les espèces du matériau, et similaire au facteur de structure total par diffraction des neutrons, là où les facteurs de structures  $S_{CC}(k)$  et  $S_{NC}(k)$  sont plus descriptifs des effets sur la structure de chaque élément chimique. On note sur la figure 3.13 l'absence de pics à  $k$  petit, ce qui signifie qu'il n'y a pas de trace d'ordre à moyenne distance dans aSiN. On note également que nos données sont nettement moins bruitées que dans la Réf. [106], ce qui peut être attribué à la longueur de la trajectoire à 300 K que nous avons exploitée, et qui est bien plus longue que dans les travaux de Jarolimek *et al.*

Les travaux que je viens de présenter et portant sur la construction de modèles de SiN amorphe par AIMD et l'analyse de leur structure ont été publiés dans l'article intitulé "Atomic structure of amorphous SiN: Combining Car–Parrinello and Born–Oppenheimer first-principles molecular dynamics", par A. Lambrecht, C. Masobrio, M. Boero, G. Ori et E. Martin, dans la revue *Computational Materials Science* en 2022.

## 3.2 Calcul de la conductivité thermique

Cinq modèles de aSiN de longueur différente ayant été créés, et leur structure ayant été analysée et apparaissant identique malgré la simulation d'une trajectoire propre à chacun, l'étape suivante est de calculer leur conductivité thermique. C'est l'objet de cette partie. Le calcul est fait grâce à la simulation d'un transitoire de chaleur selon l'approche AEMD présentée dans la section 2.3. Je commencerai par exposer un premier cas d'application de l'AEMD pour le système contenant 340 atomes, avant de présenter un cas plus délicat rencontré avec le système de 1020 atomes, et qui a demandé de passiver des liaisons pendantes présentes dans la structure. Enfin, je synthétiserai l'ensemble des résultats obtenus sur tous les modèles de aSiN et les discuterai.

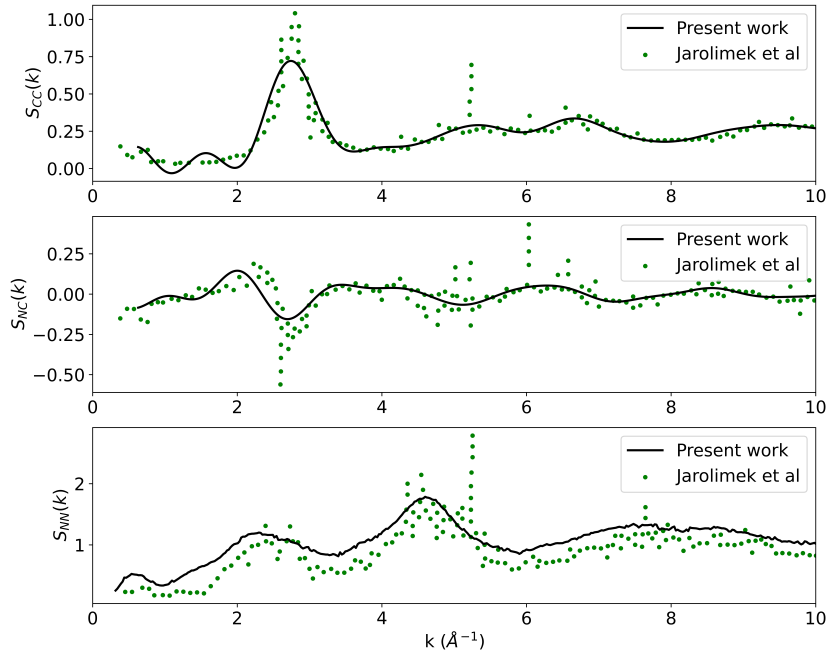


FIGURE 3.13 – Facteurs de structure de Bhatia-Thornton, pour le modèle de aSiN contenant 252 atomes, et comparaison aux calculs de la Réf. [106].

### 3.2.1 Cas simple : AEMD appliquée au système de 340 atomes

La dynamique d'approche à l'équilibre ou AEMD se base sur la simulation d'un régime transitoire. Il faut donc d'abord mettre le système hors-équilibre, ce qui est fait en créant un bloc chaud et un bloc froid. Concrètement, on part d'un système soigneusement équilibré à température ambiante (fin de la trajectoire de trempe de la partie 3.1.1) et on applique des thermostats de Nosé-Hoover locaux, c'est-à-dire avec des consignes différentes suivant la position des atomes le long de l'axe  $z$  sur lequel on va créer un transport de chaleur : une consigne  $T_1 = 400$  K pour le bloc 1 contenant les atomes situés entre  $z = 0$  et  $L_z/2$  et une consigne  $T_2 = 200$  K pour le bloc 2 allant de  $z = L_z/2$  à  $L_z$ . Ces valeurs sont choisies d'une part pour que la température moyenne soit de 300K, puisque l'on souhaite connaître la conductivité thermique à température ambiante. D'autre part, si la différence initiale en température  $\Delta T_0$  est trop petite, le transitoire se fera très court avant que  $\Delta T$  soit à de petites valeurs noyées dans le bruit inhérent aux fluctuations de température dans des systèmes de petite taille. Ainsi, les travaux antérieurs de l'équipe ont montré qu'une valeur de  $\Delta T_0 = 200$  K telle qu'elle est utilisée ici est optimale pour observer une phase 2 exploitable. Par ailleurs, il avait été montré dans le cas d'un autre matériau amorphe ( $\text{GeTe}_4$ ) qu'il n'y a pas d'effet de  $\Delta T_0$  sur le résultat mis à part une réduction de la barre d'erreur à  $\Delta T_0 = 200$  K plutôt que 100 ou 50 K [12].

La figure 3.14 présente la température de chacun des blocs au cours du temps, pour le système contenant 340 atomes.

Nous observons que les deux blocs sont formés très rapidement, en moins d'une picoseconde. En prolongeant un peu l'étape, typiquement pour atteindre 5 à 10 ps, on permet au profil de s'équilibrer et d'atteindre la forme présentée sur la figure 3.15. Pour un système de grande taille équilibré pendant une durée importante, le profil

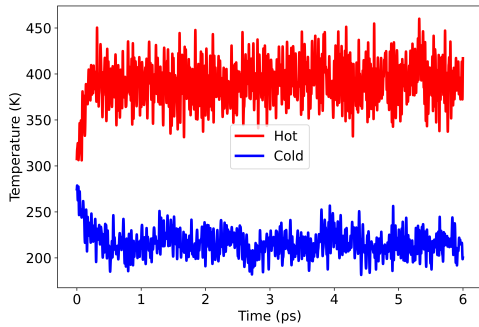


FIGURE 3.14 – Evolution des températures des blocs chaud (en rouge) et froid (en bleu) pendant la phase 1. aSiN, 340 atomes.

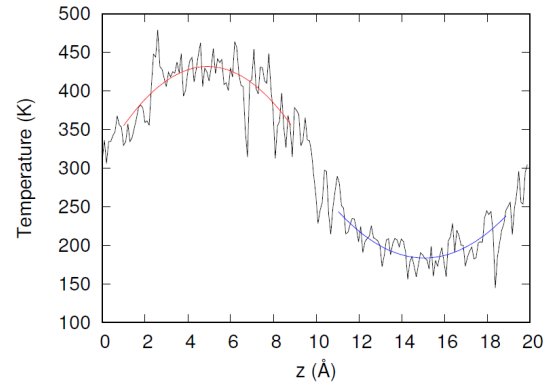


FIGURE 3.15 – Profil de température (courbe noire) dans la direction  $z$ , moyenné sur toute la durée de la phase 1. Le profil a la forme de deux tronçons de paraboles raccordées, comme en attestent les ajustements indiqués en rouge et bleu. aSiN, 340 atomes.

serait carré (400-200K) mais à cette petite taille ( $L_z = 2$  nm), il est formé de deux tronçons de paraboles raccordées. La forme exacte du profil dans la phase 1 importe peu, l'essentiel étant qu'une situation hors-équilibre soit créée préalablement à la phase 2.

L'on peut arrêter ensuite les thermostats sur chaque bloc (on est donc dans l'ensemble microcanonique) pour observer le retour à l'équilibre du système pendant la phase 2. Celui-ci se traduit par un réchauffement du bloc froid et un refroidissement du bloc chaud, comme le montrent les trajectoires de leur température présentées sur la figure 3.16. La figure 3.18 présente la différence de température entre les blocs chaud et

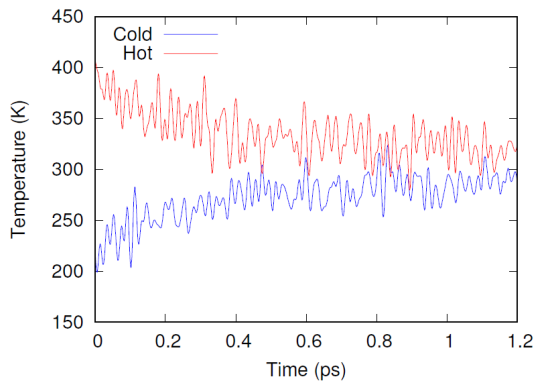


FIGURE 3.16 – Evolution des températures des blocs chaud (en rouge) et froid (en bleu) pendant la phase 2. aSiN, 340 atomes.

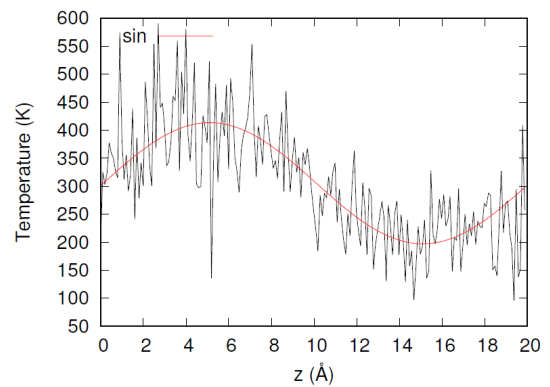


FIGURE 3.17 – Profil de température (courbe noire) dans la direction  $z$ , moyenné sur toute la durée de la phase 2. Le profil a la forme d'une sinusoïde comme en atteste l'ajustement en rouge. aSiN, 340 atomes.

froid en fonction du temps. La variation linéaire sur ce graphe semi-logarithmique atteste que l'évolution est décroissante exponentiellement comme dans l'équation 2.62. L'ajustement de cette courbe permet donc d'extraire le temps de décroissance  $\tau$  et donc de remonter à la conductivité thermique en utilisant l'équation 2.60. Le profil

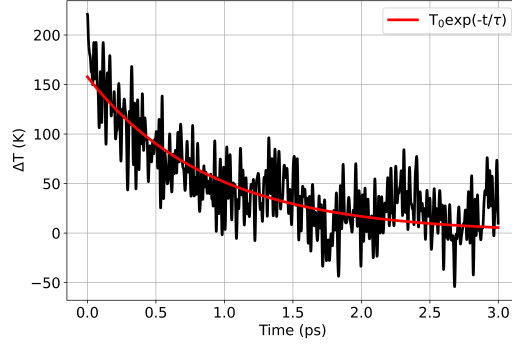


FIGURE 3.18 – Différence de température  $\Delta T(t)$  entre les blocs chaud et froid en fonction du temps pendant la phase 2 (courbe en noir) et ajustement par une fonction  $e^{-t/\tau}$  (courbe en rouge) pour extraire le temps de décroissance  $\tau$ . aSiN, 340 atomes.

de température, présenté sur la figure 3.17 prend une forme sinusoïdale pendant la phase 2, comme la solution de l'équation de la chaleur le montrait (Eq. 2.58). Il est à noter que l'on a utilisé ici le profil moyenné sur toute la phase 2, et non un profil instantané qui serait encore plus bruité, dû à la petite taille du système. On décorrèle ainsi la vérification que le profil a bien une forme sinusoïdale le long de la direction du transport de chaleur, et l'extraction du temps de décroissance qui est faite via le suivi de  $\Delta T(t)$  et donc une moyenne de température sur des blocs entiers.

### 3.2.2 AEMD du système de 1020 atomes et passivation des liaisons pendantes

La procédure AEMD présentée dans le paragraphe précédent est appliquée systématiquement aux systèmes modèles de aSiN de différentes tailles. Le cas du système à 1020 atomes mérite toutefois plus d'attention. Pendant la phase 1, l'utilisation des thermostats locaux produit rapidement les blocs chaud et froid, comme on peut le voir sur la figure 3.19. Les trajectoires sont moins bruitées que pour le système plus petit

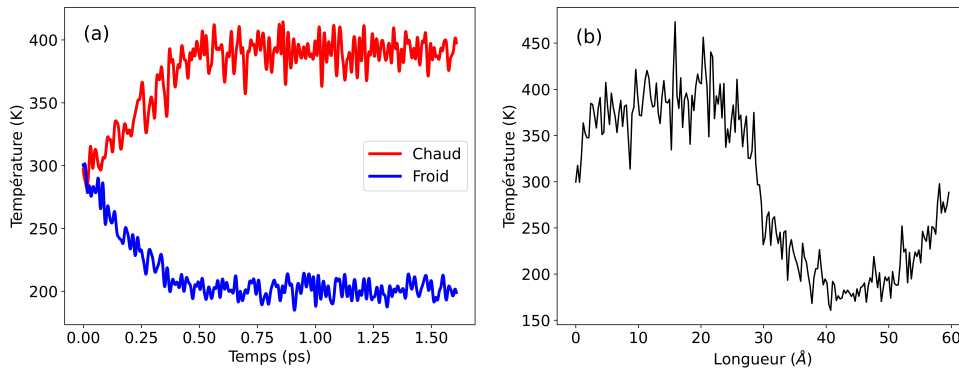


FIGURE 3.19 – (a) Evolution des températures des blocs chaud (en rouge) et froid (en bleu) pendant la phase 1. (b) Profil de température (courbe noire) dans la direction  $z$ , moyenné sur toute la durée de la phase 1. aSiN, 1020 atomes.

(340 atomes, Fig. 3.19), les moyennes étant faites sur un plus grand nombre d'atomes. Le profil de température est un peu plus proche de la forme carrée dans ce système plus grand (Fig. 3.19). Ces évolutions sont plutôt positives.



Toutefois, en arrêtant les thermostats pour observer le retour à l'équilibre du système, on observe que le bloc chaud se refroidit plus que le bloc froid ne se réchauffe (Fig. 3.20). La température totale du système diminue donc, ainsi qu'on peut le voir

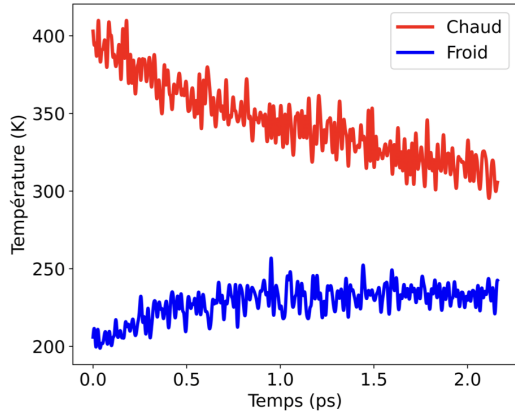


FIGURE 3.20 – Evolution de la température des blocs chaud et froid pendant la phase 2. aSiN, 1020 atomes.

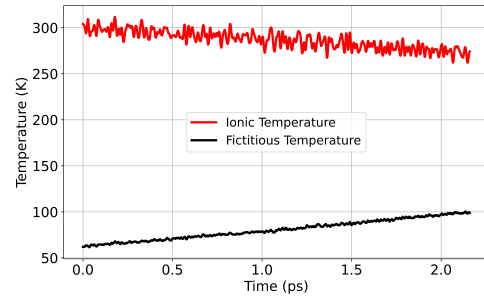


FIGURE 3.21 – Evolution des températures ionique (totale) et électronique fictive lors de la phase 2 de l'AEMD. aSiN, 1020 atomes.

sur la figure 3.21. Ce comportement est problématique, car toute l'exploitation permettant de relier le temps du transitoire thermique à la conductivité thermique repose sur l'hypothèse que le système est à température constante, sans échange thermique qui produirait une modification de sa température globale. Une telle diminution de la température ionique (totale) a déjà été observée lorsque j'ai créé les structures de aSiN, lors de l'étape à haute température (Fig. 3.6). Elle était associée à une augmentation de la température électronique fictive, et à une perte d'adiabaticité liée à la fermeture de la bande interdite du matériau. J'ai donc regardé le comportement de la température fictive des orbitales dans le cas présent, et on peut voir sur la figure 3.21 qu'elle augmente de manière monotone pendant que la température ionique diminue, même si les deux températures ne deviennent pas égales comme c'était le cas sur la figure 3.6. Dans ce cas précédent, la solution avait été de recourir à l'approche de Born-Oppenheimer plutôt qu'à celle de Car-Parrinello. Dans le cas présent, ce n'est toutefois pas possible car il est indispensable de se conformer au fondement de l'AEMD, l'équation de Fourier de la chaleur en l'absence de dissipation d'énergie. Or lors de la minisation de la structure électronique qui est faite à chaque pas de temps en BOMD, on perd cette condition.

L'alternative est donc de résoudre ce problème d'augmentation de la température fictive pour pouvoir continuer à simuler la dynamique moléculaire avec la méthode de Car et Parrinello. Dans ce but, j'ai calculé la densité d'états électroniques du système à 1020 atomes (Fig. 3.22). Une bande interdite apparaît plus nettement que sur la figure 3.7, mais elle est caractérisée par des états dont les plus bas sont peuplés, comme en atteste la position du niveau de Fermi au milieu du *gap*. En se référant à la littérature [112], l'hypothèse est faite que ces états pourraient provenir de liaisons pendantes d'atomes de Si, qui sont connues pour produire des états au milieu de la bande interdite du aSiN. Cette situation est intimement liée à la stoechiométrie du matériau. En effet l'excès de Si, et donc la présence de liaisons homopolaires Si-Si, transparaît sur la bande interdite du matériau qui ressemble à celle du silicium ( $\approx 1.1$  eV) là où le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a lui un *gap* ( $\approx 4,7$  eV).

Afin de régler ce problème, la première option est de faire à nouveau diffuser les atomes pour les amener à se réarranger sans liaison pendante. La deuxième possibilité



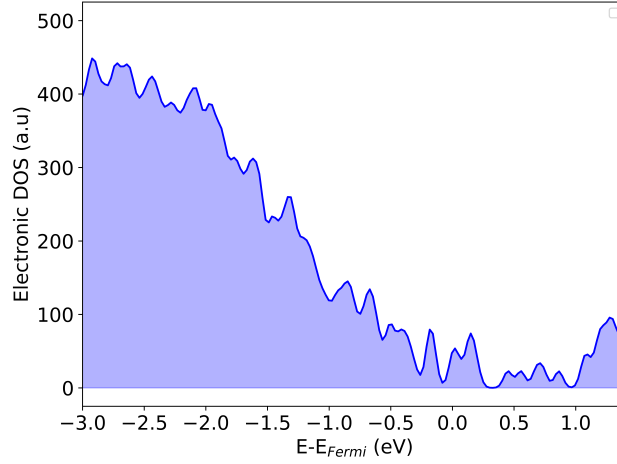


FIGURE 3.22 – Densité d'états électroniques du modèle de aSiN contenant 1020 atomes à 300 K, avec un élargissement gaussien de 0.05 eV. L'origine en énergie a été positionnée sur le niveau de Fermi.

est d'identifier les liaisons pendantes pour les passiver avec des atomes d'hydrogène. En ce qui concerne la première option, j'ai tenté de relaxer le système vers son minimum d'énergie, mais les déplacements d'atomes n'ont visiblement pas été suffisants car le problème persistait. Je n'ai pas refait un cycle thermique à plus haute température à cause du coût en temps de calcul spécialement pour les systèmes contenant beaucoup d'atomes comme le modèle à 1020 atomes. Je me suis plutôt focalisé sur la deuxième option, et j'ai cherché à identifier des liaisons pendantes. Une première inspection visuelle du système ne s'est pas révélée suffisante. Alternativement, j'ai essayé de déterminer si les états électroniques dans la bande interdite étaient localisés, et si oui, au niveau de quels atomes ils l'étaient.

Pour cela, j'ai déterminé le ratio de participation inversé (IPR pour *Inverse Participation Ratio*) défini par :

$$\text{IPR}(i) = \frac{\sum_{n,j} (\psi_{n,j}^i)^4}{\left(\sum_{n,j} |\psi_{n,j}^i|^2\right)^2}, \quad (3.9)$$

avec  $n$  et  $j$  les indices reliés respectivement aux atomes et leurs orbitales,  $\psi$  est la fonction d'onde et  $i$ , l'état qu'elle décrit. Au plus l'IPR est élevé, au plus l'état est localisé. La figure 3.23 montre le résultat obtenu : les états sont nettement plus localisés au niveau de Fermi est au-delà. Pour chacun des états électroniques ci-dessus, j'ai ensuite identifié sur quels atomes la fonction d'onde était localisée, ce qui m'a permis de repérer deux atomes de Si sous-coordonnés. Des hydrogènes ont été placés à distance d'interaction dans les liaisons pendantes correspondantes. Après relaxation, les atomes d'hydrogènes se sont liés au Si, et on peut voir une configuration atomique correspondante dans l'insert de la figure 3.24. Le système a ensuite été porté à température ambiante, et on observe que la densité d'états électronique présente une bande interdite beaucoup plus "propre" (Fig. 3.24).

Après cette passivation des liaisons pendantes, les deux phases de l'AEMD ont été simulées (en CPMD), et on peut voir sur la figure 3.25.a que le problème a été résolu : les températures des blocs chaud et froid tendent vers 300 K, en quelques ps. Le profil de température a bien une forme sinusoïdale (Fig. 3.25.b), de période égale à

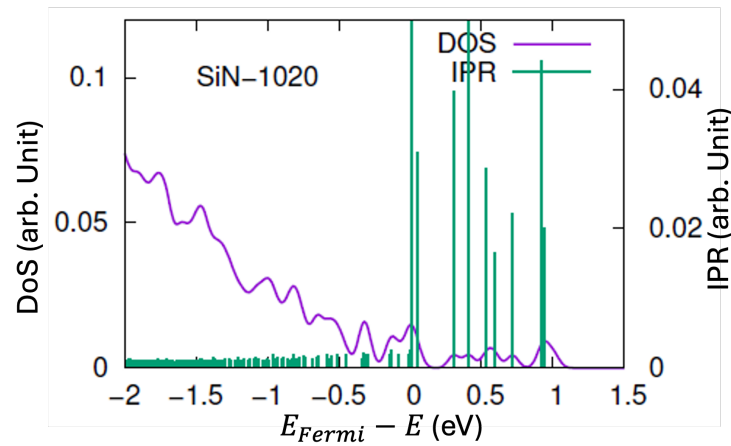


FIGURE 3.23 – IPR superposé à la densité d'états électroniques. Une valeur élevée de l'IPR indique un état localisé. aSiN, 1020 atomes.

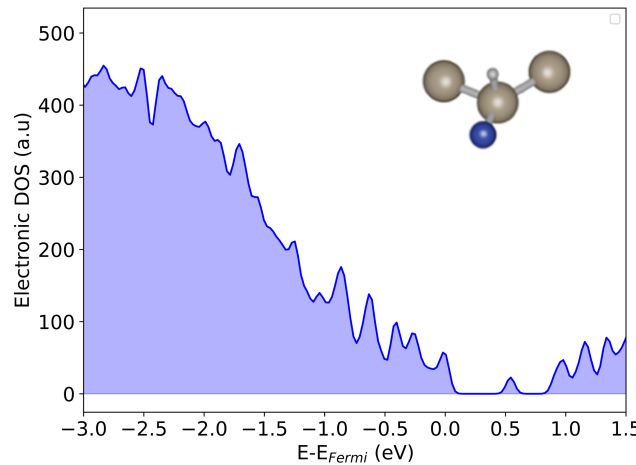


FIGURE 3.24 – Densité d'état électronique du système avec 2 hydrogènes avec un élargissement gaussien de 0.05 eV. Densité d'états électroniques après passivation de deux liaisons pendantes : aSiN-H contenant 1022 atomes. Calcul à 300 K, avec un élargissement gaussien de 0.05 eV. L'origine en énergie a été positionnée sur le niveau de Fermi. En insert : voisinage d'un des atomes de Si passivé, les atomes de Si sont en marron clair, le N en bleu, et l'H est une petite sphère blanche.

la longueur du système. La différence en température suit une décroissance exponentielle (Fig. 3.25.c). Toutes les conditions sont donc réunies pour pouvoir exploiter le temps de décroissance  $\tau$  afin d'obtenir la conductivité thermique de ce système. On notera qu'avec cet ajout d'hydrogène, comme il est en faible concentration (0.2 %), la conductivité thermique du matériau ne devrait pas être impactée [113].

En conclusion, il a fallu un traitement spécifique pour ce système de grande taille. On peut raisonnablement penser que ces liaisons pendantes sont apparues d'une part car à même proportion de liaisons pendantes, il y a plus de risques d'en observer dans des systèmes de plus grande taille (pour un système de 250 atomes, 0,2 % correspond à moins d'un atome). D'autre part, pour les plus grands systèmes, le coût calculatoire par ps de trajectoire étant très élevé, la durée de la trempe a été réduite ( $\approx 60$  ps), ce qui a probablement empêché les atomes de se réorganiser en comblant toutes les liaisons.

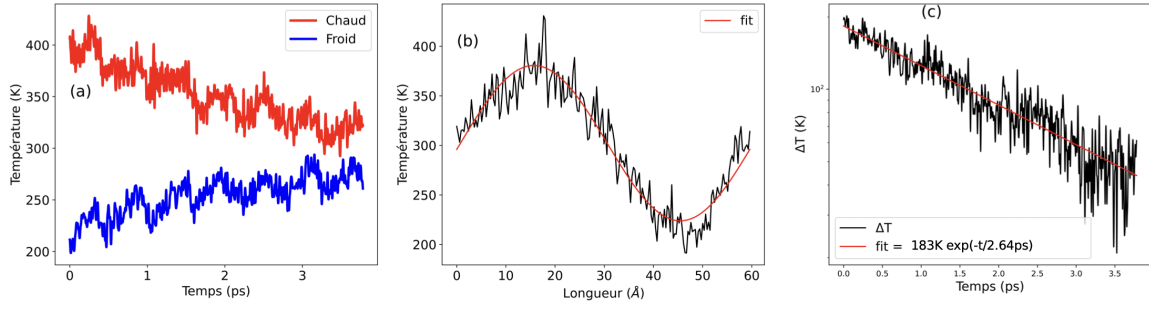


FIGURE 3.25 – (a) Evolution de la température des blocs chaud (en rouge) et froid (en bleu) pendant la phase 2. (b) Température moyenne des blocs chaud et froid pendant la phase 2 (en noir), et ajustement par une sinusoïde (en rouge). (c) Décroissance de la différence de température entre les blocs chaud et froid en fonction du temps (en noir) et ajustement par  $\Delta T(t) = \Delta T_0 \exp(-t/\tau)$ .

### 3.2.3 Résultats : conductivité thermique en fonction de $L$

Une fois résolus les problèmes avec les systèmes de grande taille, l'AEMD a été appliquée systématiquement pour obtenir la conductivité thermique de chacun des cinq systèmes. D'autre part, pour chacun des systèmes, plusieurs AEMD successives sont faites les unes à la suite des autres dans le but d'estimer la variation statistique du calcul comme illustré sur la figure 3.26 : après une première phase 1 d'environ 6 ps, une phase 2 permet d'obtenir un premier temps de décroissance  $\tau_1$  ; en parallèle, la première phase 1 est prolongée jusqu'à environ 12 ps, ce qui permet d'explorer un point de départ décorrélé du premier pour faire une deuxième phase 2 et obtenir  $\tau_2$ , et pareil avec une troisième AEMD pour obtenir  $\tau_3$ . Le recours à cette méthodologie

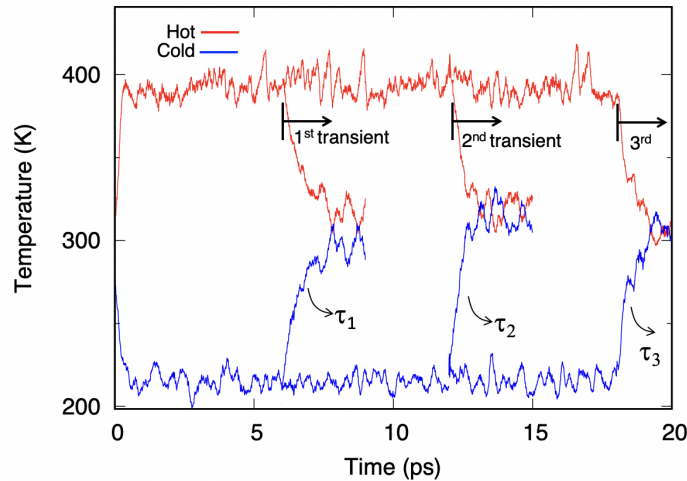


FIGURE 3.26 – Températures des blocs chaud et froid pendant trois AEMD successives. aSiN, 680 atomes.

est nécessaire car comme il s'agit de phénomènes transitoires, on ne peut pas utiliser les approches standards consistant à échantillonner des intervalles plus ou moins longs d'une trajectoire en régime stationnaire. Pour les systèmes contenant 252, 340 et 680 atomes, c'est ainsi six AEMD qui ont été simulées pour compenser l'effet des fluctuations dues petit nombre d'atomes. Pour les systèmes plus grands, la balance entre le

coût calculatoire et l'estimation des erreurs a mené à simuler deux AEMD pour le système contenant 1020 atomes, et une seule pour celui qui en contient 1360, vu qu'à 1020 la variation entre les deux calculs était très petite.

Les temps de retour à l'équilibre  $\tau$  ainsi extraits sont ensuite utilisés pour calculer la conductivité thermique  $\kappa$  selon la formule présentée précédemment (Eq. 2.60):

$$\kappa = \frac{L_z^2}{4\pi^2} \frac{\rho C_v}{\tau} \quad (3.10)$$

Une dernière étape consiste à déterminer la chaleur spécifique  $C_v$  du matériau. A ces températures élevées relativement aux effets quantiques (et vu qu'ils ne sont pas pris en compte dans les trajectoires simulées dans cette partie), on peut s'attendre à ce que  $C_v$  soit de l'ordre de  $C_v^{\text{DP}} = 3N_{\text{at}}k_B$  (valeur de Dulong et Petit). Afin de le vérifier, l'énergie totale a été tracée en fonction de la température pour le système contenant 252 atomes (Fig. 3.27). La variation est linéaire sur une grande plage de température,

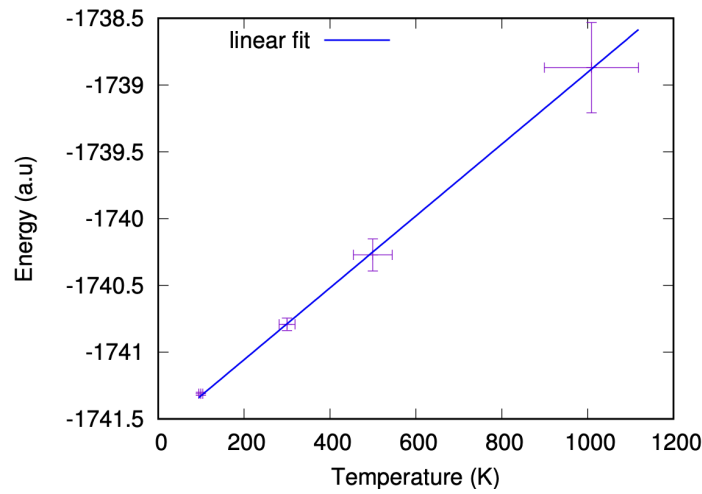


FIGURE 3.27 – Energie totale en fonction de la température (en violet), et ajustement par une loi linéaire (en bleu). aSiN, 252 atomes.

et égale à  $C_v = \gamma C_v^{\text{DP}}$  avec  $\gamma=1.12$ .

Les résultats des différentes AEMD sont présentés sur la figure 3.28 en fonction de la taille du système dans la direction du transport thermique ( $L_z$ ). Les petits points violets sont les résultats des AEMD successives, qui ont été utilisés pour calculer les valeurs moyennes et écarts types présentés en rouge. Les valeurs moyennes et erreurs sont également reportées dans le tableau 3.5. On constate tout d'abord que la

TABLE 3.5 – Conductivités thermiques moyennes du aSiN calculées par AEMD.

$N_{\text{at}}$	252	340	680	1020	1360
$L_z$ (Å)	15	20	40	60	80
$\kappa$ (W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	0.41	0.79	1.17	1.59	1.86
Erreur (W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	0.12	0.20	0.14	0.01	—

barre d'erreur, importante pour les petits systèmes, diminue progressivement lorsque le nombre d'atomes augmente, la moyenne des températures de chaque bloc étant faite sur des systèmes plus gros. Ensuite, on obtient une dépendance de la conductivité thermique en fonction de la taille du système dans la direction du transport de chaleur : la conductivité thermique augmente quand  $L_z$  augmente. D'autre part, la saturation

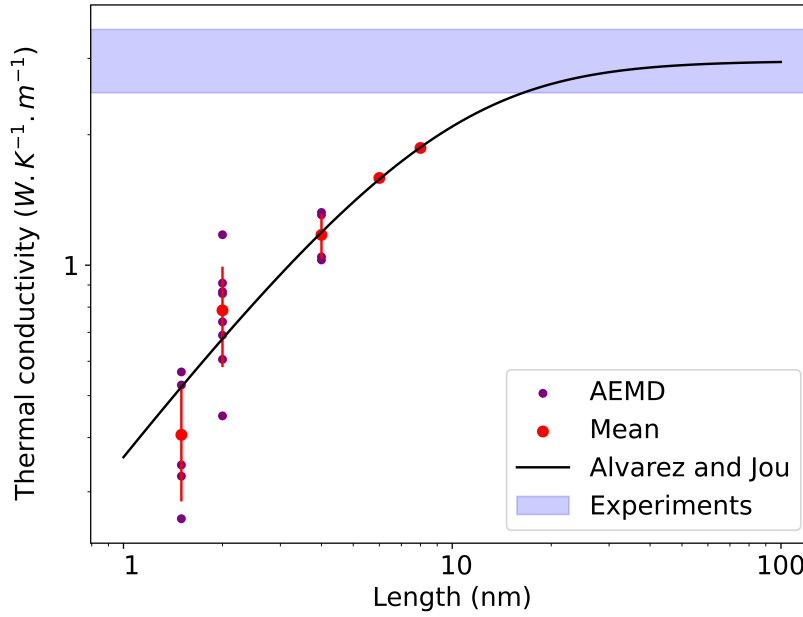


FIGURE 3.28 – Conductivité thermique du aSiN en fonction de la longueur  $L_z$  du système dans la direction de propagation de la chaleur calculés par AEMD (points) et extrapolation par la loi d’Alvarez et Jou (ligne).

de la courbe  $\kappa(L_z)$  n’est pas observée même à la taille la plus grande ( $L_z = 8$  nm). À cette longueur, la conductivité thermique est inférieure aux valeurs expérimentales reportées dans la littérature, et entre  $2.3$  et  $3.5$   $\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$  [31, 30]. La variation de  $\kappa(L_z)$  suit toutefois la loi d’Alvarez et Jou [20] (Eq. 2.63) qui décrit les effets à petite taille sur la conductivité thermique. La loi est donc utilisée pour extrapoler les résultats que j’ai obtenu à 8 nm et en dessous (ligne noire sur la figure 3.28), ce qui résulte en une conductivité thermique macroscopique égale à  $2.96 \pm 0.58$   $\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$  (voir Tab. 3.6). Cette valeur est en très bon accord avec les valeurs expérimentales citées

TABLE 3.6 – Paramètres de l’extrapolation par la loi d’Alvarez et Jou des conductivités thermiques du aSiN.

$l$ (nm)	$\kappa_{\text{bulk}}$ ( $\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$ )
$2.45 \pm 0.74$	$2.96 \pm 0.58$

ci-dessus, et représentées par une zone en bleu sur la figure 3.28. On note également que les effets de taille, c’est-à-dire la variation de  $\kappa$  en fonction de  $L_z$ , sont présents jusqu’à une longueur d’environ 20 nm (définie ici par l’intersection de la courbe avec la plage de valeurs expérimentales).

La figure 3.29 présente ces mêmes résultats sur un graphe reportant également les valeurs obtenues pour d’autres amorphes avec la même approche [13, 15, 16]. On constate que le comportement de la conductivité thermique du SiN amorphe s’apparente à celui qui avait été observé dans les amorphes de  $\text{GeTe}_4$  et de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  : les courbes  $\kappa(L_z)$  ne saturent pas dans la gamme des tailles accessibles par AEMD, elles suivent la loi d’Alvarez et Jou, ce qui permet d’extrapoler une saturation des courbes vers 20 à 40 nm. Or la loi d’Alvarez et Jou a été développée pour décrire le régime mixte diffusif-ballistique à petite taille des phonons. Dans les amorphes, la notion de phonon n’est pas valide, mais possède un analogue vibrationnel se propageant, et appelé

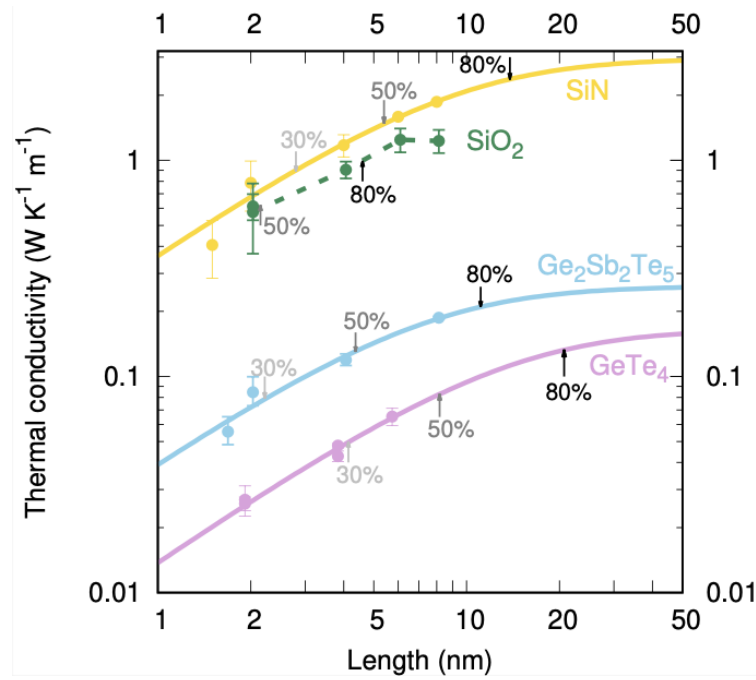


FIGURE 3.29 – Conductivité thermique en fonction de la longueur du aSiN comparée à celles des amorphes de GeTe<sub>4</sub>, Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> et aSiO<sub>2</sub> obtenues avec la même approche [114].

propagon d’après la nomenclature d’Allen et Feldman [3] ou mode de propagation intrabande de paquet d’onde par Simoncelli et al. [115]. La présence de modes thermiques propagatifs pourrait donc expliquer les résultats obtenus par AEMD sur la conductivité thermique du SiN amorphe. L’hypothèse de l’existence de ces modes avait déjà été faite dans le cas du GeTe<sub>4</sub> et du Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (GST) amorphes, mais on pouvait se demander si la nature de ces matériaux désordonnés en faisait des cas particuliers. En effet, le GST est notamment connu comme matériaux à changement de phase avec des propriétés qui seraient liées à la présence de liaisons chimiques particulières appelées *metavalent bonds* [116]. Le résultat sur le SiN amorphe laisse entrevoir la possibilité que ces modes propagatifs soient une propriété plus générale des amorphes. A l’opposé, la conductivité thermique du SiO<sub>2</sub> amorphe sature à 6 nm, à la valeur macroscopique, ce qui pourrait être le signe soit de libres parcours moyens beaucoup plus petits des propagons dans ce matériau, soit d’autres modes de transport de la chaleur.

Déterminer la variation  $\kappa(L_z)$  permet également d’estimer la réduction de conductivité thermique par rapport à la valeur macroscopique dans un système dont on réduit la taille (comme dans une couche mince). Sur la figure 3.29, j’ai indiqué à quelle longueur la conductivité thermique est réduite à 80, 50 et 30 % de sa valeur macroscopique. Cela permet notamment d’estimer que le aSiN présente une conductivité thermique équivalente à celle de la silice “massive” pour une longueur/épaisseur d’environ 5 nm.

### 3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, j’ai commencé par présenter la création de modèles de nitrure de silicium amorphe non-stœchiométrique. Pour cela, j’ai simulé un cycle thermique de fusion/trempe par AIMD, majoritairement en suivant l’approche Car-Parrinello, mais également en utilisant l’approche Born-Oppenheimer à haute température pour pallier à la perte d’adiabaticité causée par la fermeture de la bande interdite du matériau.

Durant le cycle thermique, la température de 2500 K a due être atteinte pour permettre une bonne diffusion atomique, avant d'effectuer une longue trempe jusqu'à 300 K amenant à la structure amorphe du SiN.

L'analyse de la structure des modèles ainsi créés a révélé que l'excès de Si par rapport à la composition stœchiométrique ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) fait que le voisinage moyen des atomes de Si est composé de 3 N et d'1 Si, tandis que le voisinage des N présente le même arrangement atomique que dans le matériau stœchiométrique (3 Si). Par ailleurs, les liaisons Si-Si premiers voisins sont plus longues que les Si-N. En inspectant plus finement le voisinage des Si, il a été observé qu'ils étaient pour moitié coordonnés à 4 N, comme dans le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , puis en grande proportion (30 à 40 %) à 3 N et 1 Si, le reste étant réparti sur des configurations où le Si est lié avec 2, 3 voire 4 Si. Le calcul des facteurs de structures de Bhatia-Thornton a montré qu'il n'y a pas de trace d'ordre à moyenne distance dans aSiN. La structure des modèles obtenus est en très bon accord avec les autres modèles déjà existants dans la littérature.

La procédure ci-dessus a été appliquée pour créer cinq systèmes différant par leur taille suivant  $z$ , de 1.5 à 8 nm. Les deux plus grands systèmes contiennent respectivement 1020 et 1360 atomes, et se situent donc à l'état de l'art en matière de taille traitée par AIMD. Dans certains systèmes, des liaisons pendantes associées à des niveaux d'énergie dans la bande interdite ont été identifiées, et passivée par des atomes d'hydrogène. La conductivité thermique des cinq systèmes a été calculée en simulant des transitoires de température (méthode AEMD).

Le résultat de ces calculs montre une dépendance en taille de la conductivité thermique, qui n'atteint pas la valeur du matériau massif même pour le plus grand système ( $L_z=8$  nm). L'évolution de  $\kappa(L_z)$  suit la loi d'Alvarez et Jou, et permet d'extrapoler les résultats pour obtenir une conductivité thermique macroscopique en excellent accord avec les mesures publiées dans la littérature.

Pour aller au-delà, et confirmer la saturation de la conductivité thermique sans recourir à une extrapolation, il faudrait étudier des systèmes plus grands, inaccessibles en *ab initio*. C'est pour cela que dans le chapitre suivant, je présenterai mes travaux visant à développer un MLIP qui conserverait la même prédictivité quantitative tout en accélérant les simulations.

# Chapitre 4

## Potentiel interatomique ML pour le aSiN : Développement et application

### Sommaire

4.1	Construction de la base de données . . . . .	60
4.2	Paramétrisation de l'apprentissage machine . . . . .	63
4.2.1	Correction de la sur-interpolation . . . . .	63
4.2.2	Minimisation des erreurs . . . . .	66
4.3	Dynamique moléculaire avec le MLIP . . . . .	66
4.3.1	Premier résultat du MLIP . . . . .	67
4.3.2	Apprentissage itératif . . . . .	68
4.3.3	Premier cycle thermique . . . . .	69
4.4	Structure du aSiN modélisé par apprentissage machine . . . . .	71
4.4.1	Structure du aSiN obtenue avec le MLIP1 . . . . .	71
4.4.2	MLIP2 et analyse de la structure du aSiN généré . . . . .	72
4.4.3	Diffusion des Si et N décrits par MLIP . . . . .	74
4.4.4	Temps d'équilibration à haute température . . . . .	74
4.4.5	Impact du taux de trempe . . . . .	77
4.4.6	Conclusion sur la structure des amorphes par MLIP . . . . .	78
4.5	Conductivité thermique du aSiN par MLIP . . . . .	79
4.5.1	Résultats . . . . .	79
4.5.2	Discussion . . . . .	82
4.6	Conclusion . . . . .	85

Ce chapitre est consacré au développement d'un MLIP pour le nitrure de silicium amorphe non-stœchiométrique (aSiN). Je commencerai par présenter les différentes bases de données que j'ai construites pour l'apprentissage et le test du MLIP. Suite à cela j'exposerai la démarche m'ayant amenée au choix des paramètres d'interpolation de la surface d'énergie potentielle pour la méthode GAP. Je montrerai ensuite comment la méthode d'apprentissage itératif m'a permis de stabiliser le potentiel obtenu. J'aborderai ensuite l'utilisation du MLIP pour la simulation de trajectoires de fusion/-trempe et la comparaison de la structure obtenue avec celle qui a été présentée dans le chapitre 3, obtenue par AIMD. Enfin, j'appliquerai l'approche AEMD pour calculer la conductivité thermique en ciblant l'observation de la saturation des courbes  $\kappa(L)$ .



## 4.1 Construction de la base de données

La base de données (DB pour “Data Base”) est la pierre angulaire de tout développement d’un MLIP. La qualité et la variété des informations présentes dans celle-ci donnent au MLIP sa précision et sa capacité à correctement décrire différentes phase d’un matériau. De manière générale, les informations contenues dans la DB sont des énergies, forces interatomiques et viriels associés à des configurations atomiques. Pour pouvoir décrire la structure du aSiN, et donc simuler un cycle de fusion/trempe, le MLIP va devoir être entraîné pour reproduire aussi la phase liquide, et les états intermédiaires entre le liquide et l’amorphe. Pour cela, la DB doit être construite à partir de configurations atomiques de ces différents états (amorphe, liquide, intermédiaire). J’ai extrait ces configurations des trajectoires simulées en AIMD pour créer les systèmes de aSiN présentés dans le chapitre précédent. Avec les 5 trajectoires réalisées pour étudier la dépendance en taille de la conductivité thermique, j’ai à ma disposition une grande banque de données. J’ai toutefois choisi de me restreindre à la trajectoire du système à 252 atomes. Ce choix est motivé par le fait que les énergies, forces et viriels de chaque configuration sont systématiquement recalculés par DFT avec une plus grande précision. Le coût calculatoire serait donc beaucoup plus élevé pour les systèmes plus grands. J’ai ainsi utilisé un cutoff pour les ondes planes de 100 Ry et un critère de convergence de  $10^{-6}$  pour la minimisation de la structure électronique, contre 70 Ry et  $10^{-5}$  lors de la dynamique CPMD. Les configurations atomiques sont extraites de la trajectoire avec un pas d’échantillonnage suffisant pour qu’elles soient décorréliées.

Dans ces DBs, je distinguerai ainsi trois types de configurations :

- les configurations amorphes à 300 et 500 K,
- les configurations de la trempe, de 1000 à 2500 K,
- et les configurations liquides, de 3000 à 5000 K.

Il est important de ne pas traiter toutes les configurations de la même manière. En effet les configurations extraites de la phase liquide sont plus variées que celle de la phase amorphe ou de la trempe, puisque les atomes diffusent plus à haute température. Elles nécessiteront donc des paramètres spécifiques pour leurs kernels. Le tableau 4.1 récapitule l’ensemble des DBs que j’ai construites durant ma thèse. Dans la DB n°1,

TABLE 4.1 – Détail des configurations incluses dans les différentes bases de données construites pour développer le MLIP du aSiN.

N° Base de données	1	2	3	4
$N_{\text{at}}$	252	100	252	252&340
Nb. confs. amorphes	80	100	240	260
Nb. confs. trempe	80	100	259	369
Nb. confs. liquides	...	160	251	257
Nb total de confs.	160	360	750	886

on compte peu de configurations, seulement 160, extraites des trajectoires du système de 252 atomes à 300, 500, 1000, 1500, 2000 et 2500 K. Ce choix a été fait car, au début de ma thèse, il n’existait pas de version parallélisée du code GAP. Cette contrainte m’empêchait d’utiliser des DBs trop conséquentes car la mémoire des nœuds disponibles sur le cluster de calcul à Strasbourg n’était pas suffisante, et qu’alternativement le temps limite de calcul sur les nœuds du calculateur national Jean-Zay de l’IDRIS, sur lequel le code a aussi été installé, ne permettait pas de faire l’interpolation de la surface d’énergie potentielle. Il est à noter qu’il n’y a pas de configurations dites

liquides dans cette DB, ce qui constitue un point faible.

Par ailleurs, les MLIPs présentés dans la littérature ont très souvent dans leur DB des configurations extraites de cellules cubiques. Les configurations que j'ai à ma disposition sont toutes issues de cellules orthorhombiques, conçues comme telles pour le transport thermique dans une direction. Par exemple le système à 252 atomes a des dimensions de  $10 \times 15 \times 20 \text{ \AA}^3$ . Afin de déterminer si la forme des cellules de simulation a un impact sur l'algorithme d'obtention du MLIP, j'ai créé un système amorphe de SiN de 100 atomes dans une boîte cubique de  $10 \times 10 \times 10 \text{ \AA}^3$ .

Le cycle de fusion/trempe subi par ce système est présenté sur la figure 4.1. Le système a été obtenu par BOMD, avec un pas d'intégration de 100 u.a. et un critère de convergence de  $2 \times 10^{-6}$ . La configuration initiale a été portée jusqu'à 5000 K en 70 ps, avant d'être refroidie rapidement jusqu'à 300 K, avec une durée de trempe d'environ 50 ps. Des configurations liquides sont donc disponibles pour cette nouvelle DB. La trempe est volontairement assez rapide, dans l'idée de générer des configurations qui ne soient pas aussi relaxées qu'avec une trempe plus longue, pour avoir des configurations d'apprentissage s'éloignant de l'optimum. La figure 4.2 montre la structure qui résulte du cycle thermique suivi par ce système ainsi que ses propriétés de coordinations présentées dans le tab. 4.2. La structure est donc très proche de celle des cinq systèmes créés pour l'étude de la conductivité thermique dans le chapitre précédent.

La DB n°2 est exclusivement constituée de configurations issues de ce système. Plus

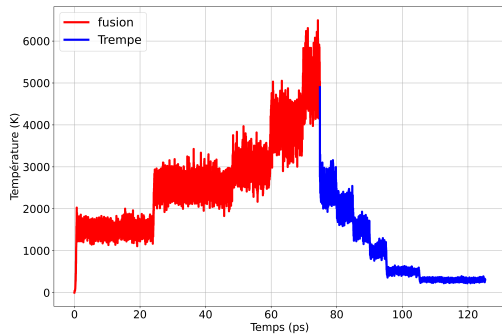


FIGURE 4.1 – Cycle thermique utilisé pour créer un système cubique de aSiN à 100 atomes.

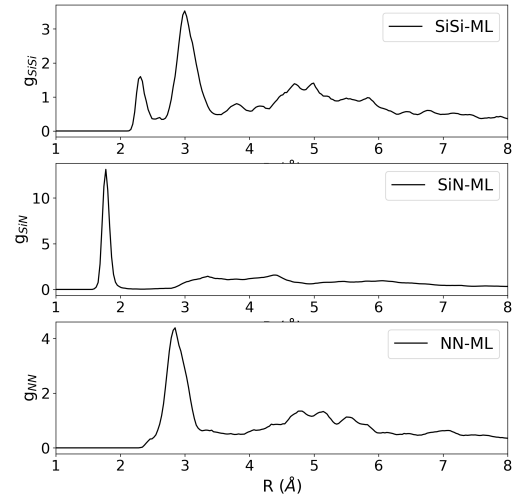


FIGURE 4.2 – Fonctions de corrélation de paires dans le nouveau système cubique de aSiN contenant 100 atomes.

TABLE 4.2 – Distance  $R$  et nombre de coordinations  $N$  des paires d'atomes dans le système cubique de aSiN contenant 100 atomes.

$R_{\text{SiSi}}$ (Å)	$R_{\text{SiN}}$ (Å)	$R_{\text{NN}}$ (Å)	$N_{\text{SiSi}}$	$N_{\text{SiN}}$	$N_{\text{NN}}$
2.31	1.77	...	1.04	3.04	0.00

précisément, elle contient 360 configurations extraites de la phase amorphe (300 K), de la trempe (2000 K) et du liquide (3000 et 5000 K). L'utilisation de cette DB m'a permis de progresser dans la résolution de certains problèmes liés aux paramètres d'interpolation du MLIP, dont je parlerai dans les sections suivantes.

Une fois cette étape franchie, je suis revenu à des configurations à 252 atomes pour les DB n° 3 et 4. Afin d'ajouter des configurations de la phase liquide dans ces nouvelles DB, j'ai généré deux trajectoires supplémentaires, à 3000 et 5000 K. Cela donne l'opportunité aux atomes de Si et de N de diffuser d'avantage, et apporte plus de variétés aux DB. Ces trajectoires ont été obtenues par BOMD avec un pas de temps  $\Delta t = 100$  u.a (2.4 fs) et un critère de convergence pour la densité électronique de l'état fondamental de  $10^{-5}$ . La figure 4.3 montre les déplacements carrés moyens (MSD) à 3000 et 5000 K, qui correspondent à des coefficients de diffusion aux alentours de  $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à 3000 K et  $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à 5000 K, des valeurs caractéristiques de l'état liquide ( $>10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

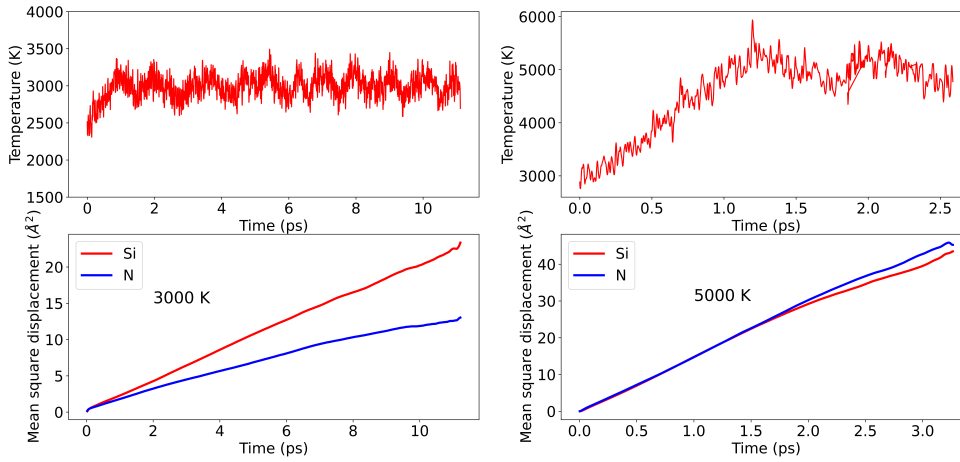


FIGURE 4.3 – Évolution de la température du système et du coefficient de diffusion pendant les étapes à 3000 et 5000 K.

Dans la DB n°3, j'ai plus que doublé le nombre de configurations pour chaque catégorie (amorphe, liquide, trempe) par rapport à la DB n°2. Cette base de données plus grande a été exploitable en recourant à la version parallélisée de GAP [117]. J'ai également ajouté les viriels, là où les DBs précédentes ne contenaient que les énergies et forces. En effet, l'apprentissage est plus facile s'il y a dans la DB des dérivées de l'énergie [97]. Les forces étant dérivées de l'énergie et les viriels dépendants eux-mêmes des forces, cela donne d'avantage d'indications sur la courbure de la surface d'énergie potentielle. L'augmentation du nombre de configurations et l'ajout des viriels à la base de données n°3 a permis une nette amélioration des résultats par rapport aux DB n°1 et 2.

Des progrès ont encore été réalisés grâce à la DB n°4. Dans ce cas, le nombre de configurations amorphes et liquides est resté quasiment le même, mais l'accent a été mis sur le nombre de configurations de la phase de trempe du matériau. En effet durant cette phase, différentes températures sont prises par le système, ce qui donne une bonne diversité à la DB. D'autre part, en plus des configurations du système à 252 atomes, j'ai ajouté quelques configurations du système de 340 atomes à 300 et 2000 K. Le tableau 4.3 résume le nombre d'énergies, forces et viriels dans la DB n°4.

Les différentes DB ont été séparées en deux DB, une pour l'entraînement du potentiel, l'autre pour le tester. La répartition des configurations dans ces deux DBs a été faite en utilisant 75 % des configurations pour l'entraînement du potentiel, tandis

que les 25 % restant servent pour tester le potentiel obtenu. Afin de ne pas avoir des configurations trop similaires dans ces deux DBs, j’ai sélectionné une configuration sur 4 pour la base de test. Cela donne les compositions de DB d’entraînement et de test présentées dans le tableau 4.4.

## 4.2 Paramétrisation de l’apprentissage machine

Une fois la DB développée, il faut régler les paramètres qui permettent de faire l’interpolation de la PES. Il y a deux écueils dans lesquels il ne faut pas tomber. Le premier est la sur-interpolation, qui va conduire à un MLIP qui sera très bon pour les configurations sur lesquelles il a été entraîné mais de mauvaise qualité en-dehors de celles-là. Le second écueil est la sous-interpolation, qui se traduit par des erreurs trop grandes, quelques soient les configurations. Dans les sections qui suivent je montre comment échapper à ces deux problèmes.

### 4.2.1 Correction de la sur-interpolation

Un des problèmes avec mes premières tentatives de développement d’un MLIP pour aSiN a été la sur-interpolation. En effet, malgré les faibles valeurs d’erreur absolue moyenne ou d’erreurs quadratiques moyennes (MAE pour “Mean Absolute Errors”, RMSE ” Root Mean Square Errors ” ) :

$$\text{MAE} = \frac{\sum_{n=1}^{N_{\text{conf}}} |E_n^{\text{DFT}} - E_n^{\text{MLIP}}|}{N_{\text{conf}}} \quad (4.1)$$

du MLIP sur la DB d’entraînement, celui-ci produisait des erreurs systématiquement 10 fois plus grandes sur les configurations de la base de test (Fig. 4.4). C’est la signature d’un potentiel sur-interpolé, qui reproduit très bien les situations qu’il a apprises, mais n’est pas performant quand on s’en éloigne. Comme évoqué dans la section 2.4, la solution consiste à augmenter la valeur des  $\sigma$  des kernels. Le paramètre  $\sigma_E$  (régularisateur pour les énergies) utilisé pour le cas de la figure 4.4 était fixé à 0.001 eV. Une augmentation de ce paramètre à 0.003 eV n’a pas permis de régler ce problème lors de ces travaux sur la DB n°2.

En regardant plus précisément les erreurs du MLIP sur les DB d’entraînement et de test, je me suis rendu compte que la sur-interpolation n’était présente que sur les

TABLE 4.3 – Nombres de données en énergie, force et viriels de la DB n°4.

Type de configuration	Energies	Forces	Viriels
300 K - $N_{\text{at}}=252$	200	50400	1200
300 K - $N_{\text{at}}=340$	15	5100	90
500 K - $N_{\text{at}}=252$	40	10080	240
1000 K - $N_{\text{at}}=252$	50	12600	300
1500 K - $N_{\text{at}}=252$	60	15120	360
2000 K - $N_{\text{at}}=252$	199	50148	1194
2000 K - $N_{\text{at}}=340$	20	6800	120
2500 K - $N_{\text{at}}=252$	40	10080	240
3000 K - $N_{\text{at}}=252$	159	40068	954
5000 K - $N_{\text{at}}=252$	98	24696	588

TABLE 4.4 – Répartition du nombre de configurations  $N_{\text{conf}}$  dans les DBs d’entraînement et test, pour la DB 4.

DB	Amorphe	Trempe	Liquide
Entraînement	194	276	192
Test	66	93	65

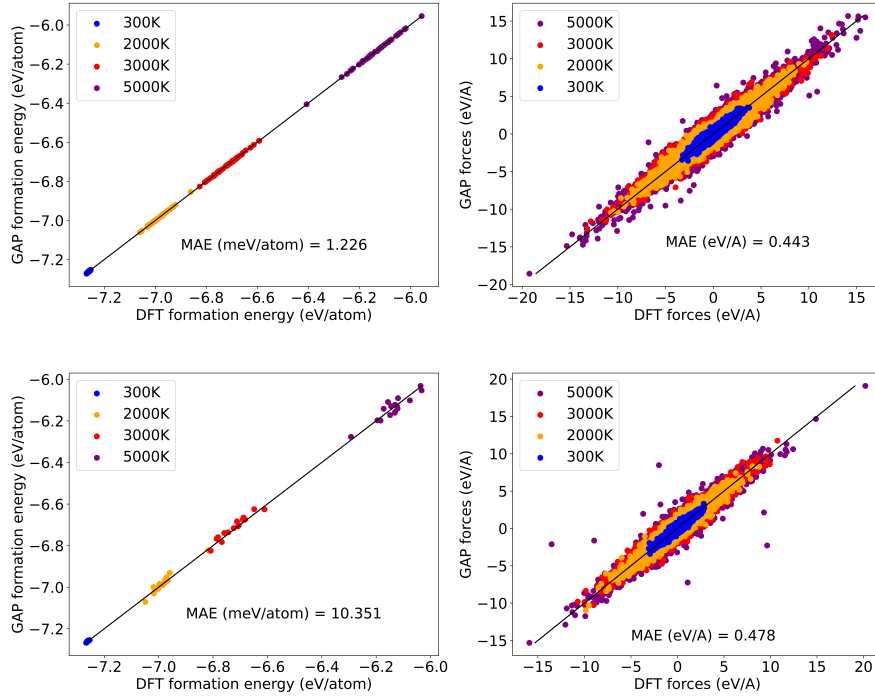


FIGURE 4.4 – Energies (à gauche) et forces (à droite) prédites par le MLIP par rapport à la référence en DFT. En haut, configurations d’entraînement, en bas, configurations de test. DB n°2.

configurations du type liquide. Afin de remédier à cette situation, j’ai décidé de régler les paramètres  $\sigma_E$  des kernels indépendamment pour chaque type de configuration (amorphe, trempe et liquide). J’ai fait ces ajustements sur la DB n°3. Sur la figure 4.5, on peut constater l’ampleur de ce phénomène, avec des erreurs sur les énergies des configurations liquides de la DB de test quasiment 25 fois supérieures à celles de la DB d’entraînement.

En ajustant manuellement ce paramètre, je suis arrivé à une valeur de  $\sigma_E = 0.02$  eV qui permet un bon compromis entre les erreurs produites par le MLIP d’une part, et l’écart entre les erreurs sur la DB d’entraînement et de test d’autre part. En effet, les résultats de la figure 4.6 correspondent à des MAE quasi identiques pour les énergies (11.3 meV/atom vs 11.8 meV/atom), avec une bonne corrélation entre les énergies prédites par le MLIP et la référence en DFT.

En appliquant ce protocole aux autres types de configurations, j’ai trouvé un optimum des  $\sigma_E$  égal à 0.005 eV pour les configurations amorphes, 0.01 eV pour les configurations de la trempe et, comme vu précédemment, 0.02 eV pour les configurations du type liquide.

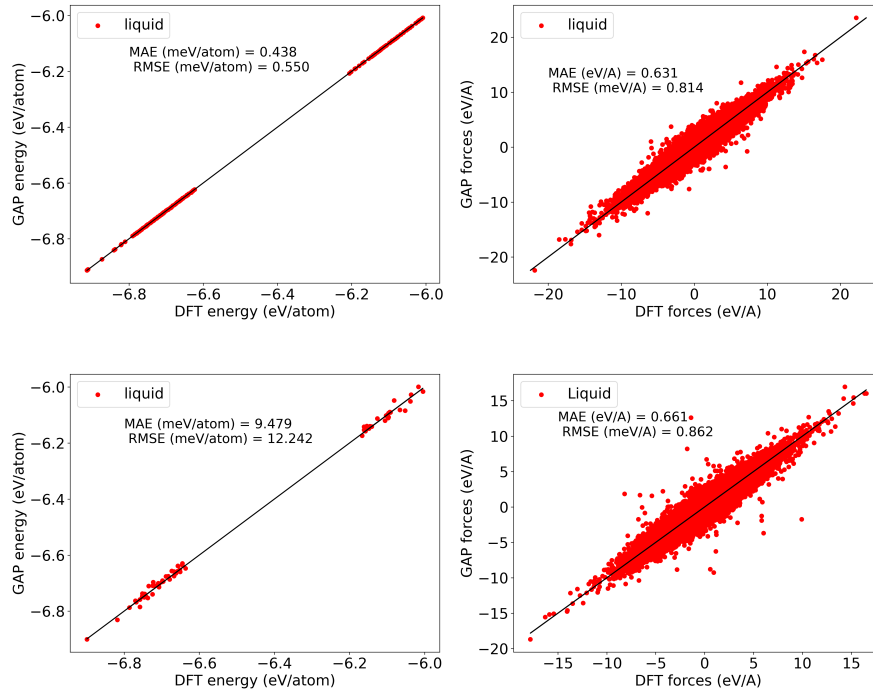


FIGURE 4.5 – Energies (à gauche) et forces (à droite) prédites par le MLIP par rapport à la référence en DFT. En haut, configurations d’entraînement, en bas, configurations de test. Configurations liquides de la DB n°3, avec un  $\sigma_E = 0.001$  eV.

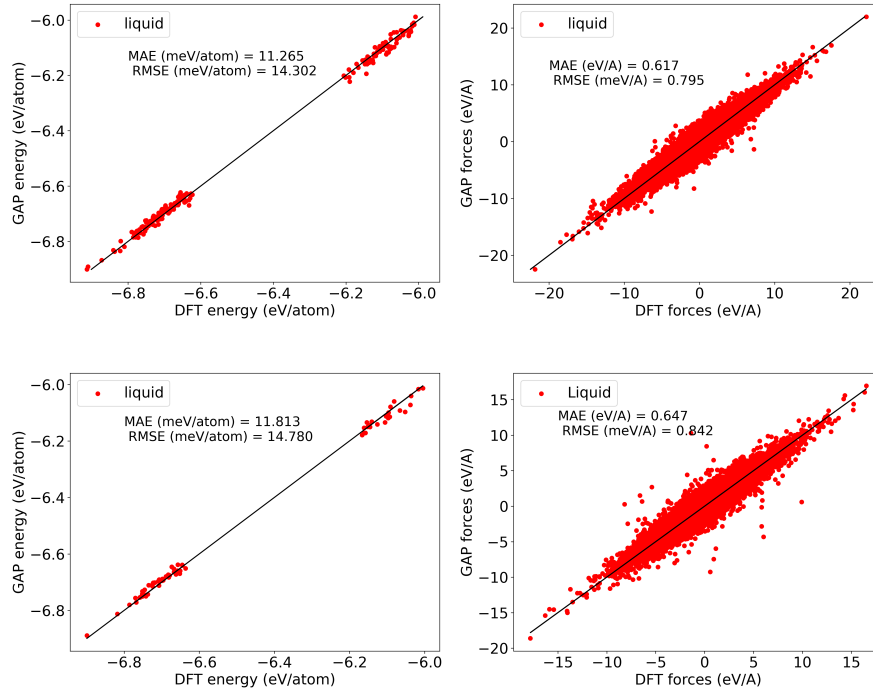


FIGURE 4.6 – Energies (à gauche) et forces (à droite) prédites par le MLIP par rapport à la référence en DFT. En haut, configurations d’entraînement, en bas, configurations de test. Configurations liquides de la DB n°3, avec un  $\sigma_E = 0.02$  eV.

## 4.2.2 Minimisation des erreurs

Les problématiques de sur-interpolation étant dorénavant éliminées, j'ai pu me concentrer sur le choix des paramètres des descripteurs pour l'entraînement du MLIP. Il existe dans la littérature des stratégies pour les régler "automatiquement", par optimisation bayésienne [118]. Cependant, je n'ai pas pu appliquer cette procédure, car la DB que j'utilise est trop grande et nécessite trop de mémoire pour les noeuds que j'ai pu utiliser. Le réglage des paramètres a donc du être fait manuellement. Certains des paramètres peuvent être fixés en s'inspirant de ce que l'on a compris des propriétés structurales du matériau (voir Chap. 3). C'est le cas des rayons de coupure  $R_{\text{cut}}$  des descripteurs à 2 corps et du SOAP, qui a été fixé à 5.5 Å, avec une distance de transition de 1 Å. Ces valeurs permettent de décrire l'environnement atomique jusqu'aux seconds voisins. Un autre paramètre qui peut être fixé est le  $\sigma_a$  du SOAP, en suivant les préconisations de la littérature faite par élément chimique, soit  $\sigma_a = 0.5$  Å [97].

Les paramètres restants ont été optimisés "à la main" en réalisant de nombreux tests pour permettre de minimiser les erreurs sur l'énergie et les forces du MLIP.

Ces paramètres ont permis d'obtenir des MAE de 4.42 meV/atome sur les énergies de

TABLE 4.5 – Hyperparamètres des descripteurs et kernels utilisés pour l'interpolation de la PES.

Hyperparamètres des descripteurs	Valeurs
$R_{\text{cut}}$ (2 body) (Å)	5.5
$\Delta R_{\text{cut}}$ (Å)	1.0
Sparse points (2 body)	50
$\delta$ (eV)	7.06
$R_{\text{cut}}$ (SOAP) (Å)	5.5
$\Delta R_{\text{cut}}$ (Å)	1.0
$\delta$ (eV)	0.97
$n, l$	10, 8
Sparse points SOAP (amorphe, trempe, liquide)	2500, 2500, 2500
$\sigma_{\text{atomes}}$ (Å)	0.5
Paramètres des kernels	Valeurs
Exposant du Kernel	4
$\sigma_E$ (amorphe, trempe, liquide)	0.005, 0.01, 0.02
$\sigma_F$ (amorphe, trempe, liquide)	0.2, 0.2, 0.15
$\sigma_V$ (amorphe, trempe, liquide)	0.2, 0.2, 0.2

la DB de test et de 0.34 eV/Å sur les composantes des forces (Fig. 4.7). On considère qu'un bon potentiel a une MAE(Énergie) < 5 meV/atome et une MAE(Forces)  $\leq 0.3$  eV/Å. Les erreurs de ce potentiel sont donc conformes aux standards de la littérature, et j'ai donc ensuite commencé à l'utiliser pour simuler des trajectoires en dynamique moléculaire.

## 4.3 Dynamique moléculaire avec le MLIP

Avoir de faibles erreurs sur les configurations de tests est une première étape de validation importante d'un MLIP, mais il est évidemment indispensable de vérifier si, en l'utilisant en dynamique moléculaire, on retrouve des propriétés physiques que l'on



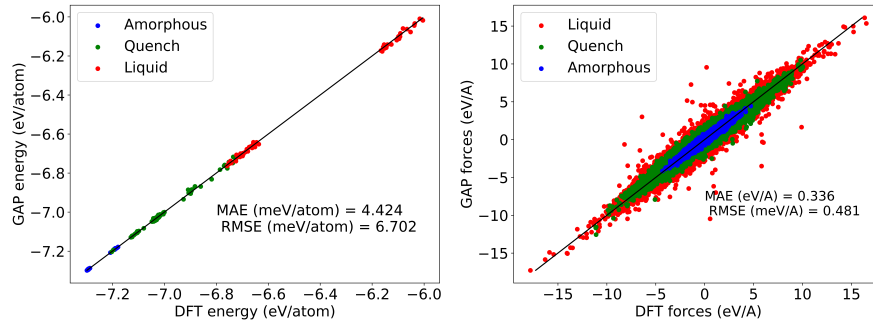


FIGURE 4.7 – Energies (à gauche) et forces (à droite) prédites par le MLIP par rapport à la référence en DFT. Configurations de test de la DB n°4, avec les paramètres du tableau 4.5.

cherche à reproduire [119]. En l'occurrence dans notre cas, il s'agit de la structure de l'amorphe dans un premier temps, puis de la conductivité thermique jusqu'à 1360 atomes dans un second temps.

### 4.3.1 Premier résultat du MLIP

Pour le premier test en MD du potentiel présenté dans la section précédente, j'ai décidé de simuler une dynamique à température constante  $T = 300$  K et un pas d'intégration de 1 fs pour le système de 252 atomes que j'avais généré en AIMD. Après seulement 0.3 ps de simulation, la température du système a commencé à augmenter, tandis que l'énergie totale du système s'effondrait (Fig. 4.8), montrant une forte instabilité du MLIP. La figure 4.9 montre la structure atomique à la fin de la simulation. J'avais déjà observé un tel comportement avec le MLIP généré avec la DB n°2, c'est-à-

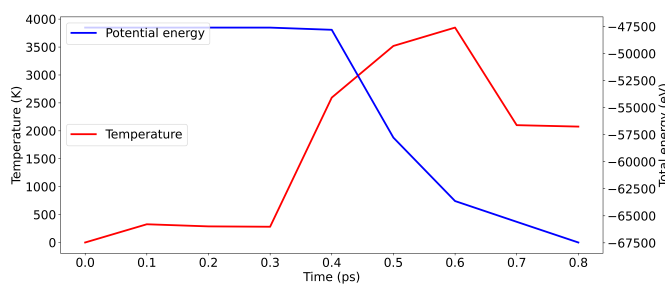


FIGURE 4.8 – Energie totale et température lors du premier test en MD avec le MLIP .

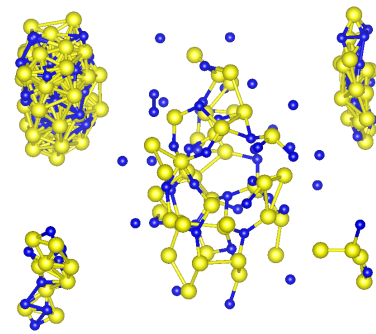


FIGURE 4.9 – Structure à la fin de la simulation ci-contre. Atomes de Si en jaune, atomes de N en bleu.

dire la température qui augmente et la formation de clusters similaires à ceux présentés sur la figure 4.9. J'avais attribué ce comportement au fait que le potentiel était sur-interpolé. J'avais alors ajouté ces clusters à la base de données, régénéré un MLIP, et été capable de simuler une trajectoire complète de fusion/trempe longue d'une nano-seconde (cf Fig. 4.10). Devant le succès de cette stratégie sur la DB n°2, j'ai décidé de l'appliquer également à la DB n°4.



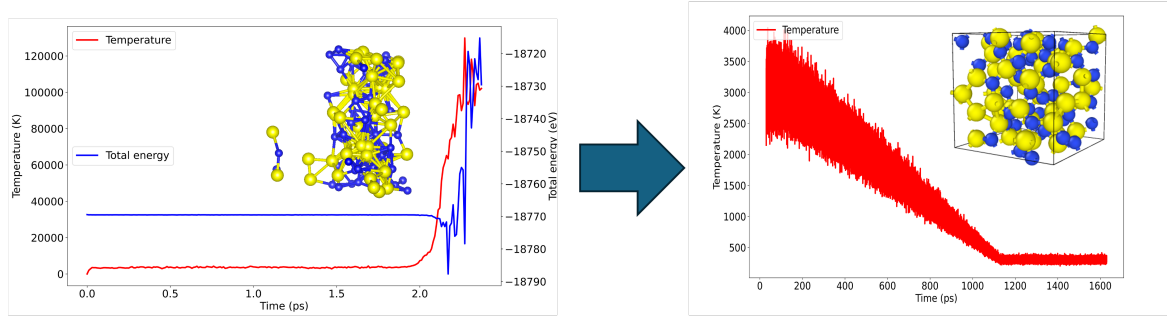


FIGURE 4.10 – Simulation de MD avec le MLIP développé avec la DB n°2 avant (à gauche) et après (à droite) l'ajout du cluster à la DB.

### 4.3.2 Apprentissage itératif

La stratégie présentée dans la section précédente s'appelle l'apprentissage itératif et a été proposée par V. Deringer *et al* [37] et reprise par D. Milardovich *et al* [45]. Elle consiste à mettre à jour la base données d'entraînement après avoir testé le potentiel en MD, en ajoutant des configurations décorréliées de celles qui sont déjà présentes dans la DB d'entraînement. Les objectifs de cette méthode sont de permettre au MLIP d'élargir son domaine de validité, afin qu'il ait la précision que l'on souhaite, ou alors comme dans mon cas, de permettre de le stabiliser pour pouvoir effectuer une trajectoire complète de MD.

Le protocole que j'ai utilisé pour stabiliser le MLIP est celui décrit sur la figure 4.11. Après chaque phase d'entraînement et génération d'un MLIP, j'effectue une simulation de MD. Suite à cette simulation, j'extrait quelques configurations issues de la fin de la trajectoire pour les ajouter à la DB d'entraînement, puis je réentraîne un nouveau potentiel. Il est intéressant de constater qu'au fur et à mesure des itérations, les confi-

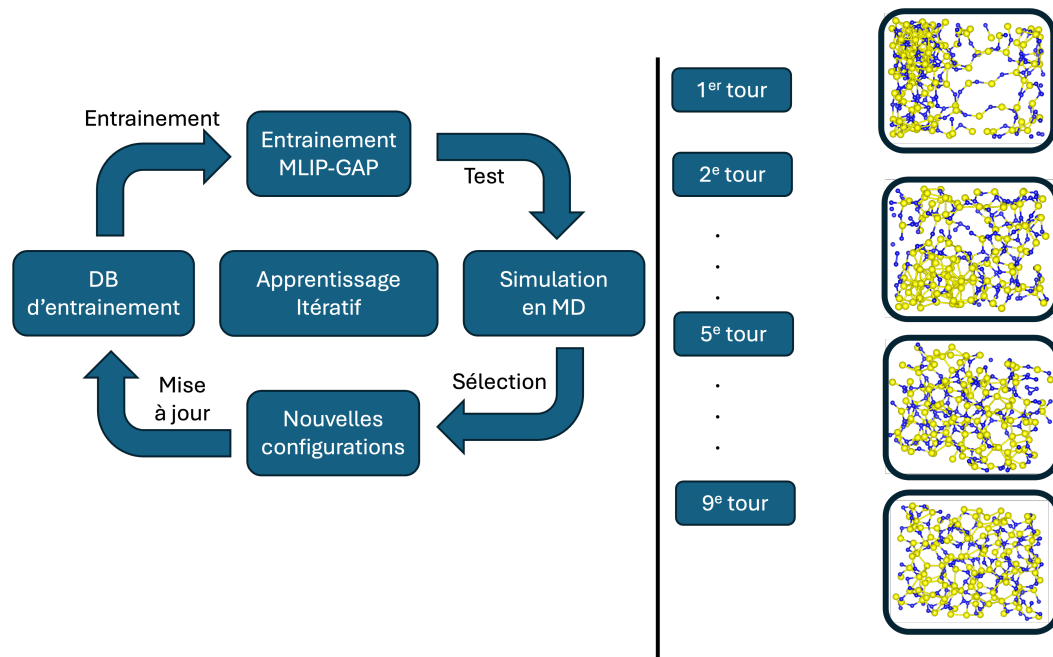


FIGURE 4.11 – Schéma de principe de l'apprentissage itératif utilisé pour enrichir la DB du MLIP et le stabiliser.

gurations ajoutées à la DB sont de plus en plus stables (Fig. 4.12), avec une énergie de plus en plus proche de celle des configurations d'amorphes initialement présentes

dans la DB. Après 9 tours d'apprentissage itératif, j'ai été capable de stabiliser com-

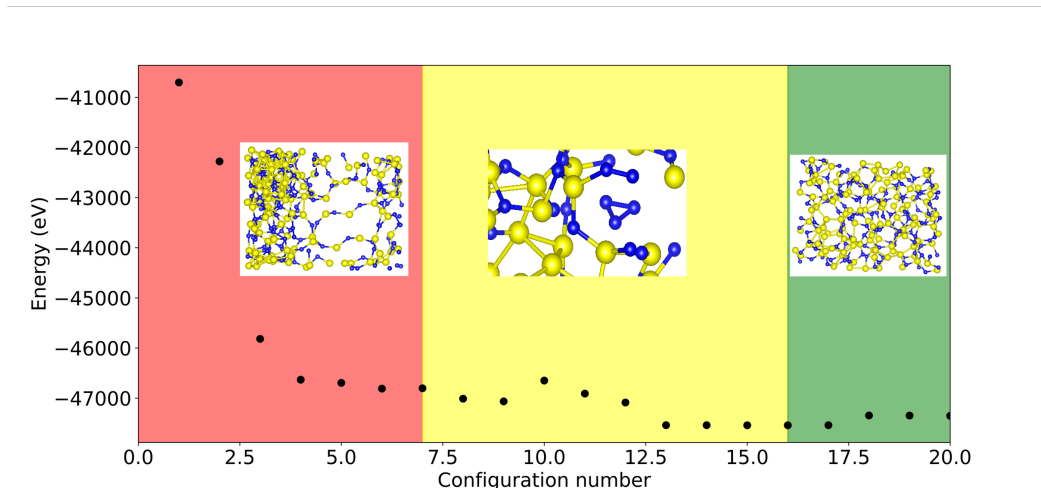


FIGURE 4.12 – Évolution de l'énergie, calculée en DFT, des configurations ajoutées à la DB pendant l'apprentissage itératif.

plètement le potentiel. Au cours de ces 9 tours, j'ai ajouté trois nouveaux types de configurations : des configurations constituées de clusters d'atomes très proches les uns des autres, des configurations avec des liaisons homopolaires N-N qui n'existent pas dans le matériau, comme on l'a vu dans les calculs par dynamique moléculaire *ab initio*, et des configurations contenant des domaines avec une forte densité de Si, qui n'avaient pas non plus été observées en AIMD. Au final, 30 configurations ont été ajoutées à la DB d'entraînement, réparties en 20 configurations de clusters et contenant des liaisons N-N, et 10 configurations avec des agrégats de Si.

Pour l'apprentissage de ces configurations, j'ai utilisé les mêmes paramètres pour les descripteurs qu'indiqué dans le tableau 4.5, à l'exception du  $\sigma$  et du nombre de "sparse points" spécifiques que je résume dans le tableau 4.6. J'ai choisi de fixer le nombre de sparse points au maximum pour les configurations de type cluster afin que le potentiel apprenne bien de ces configurations. Pour ce qui est de leurs  $\sigma$ , j'ai pris des valeurs plus grandes que pour les autres types de configurations, car celle-ci couvrent un large intervalle d'énergies. Finalement, j'ai obtenu un MLIP fonctionnel, avec les

TABLE 4.6 – Paramètres  $\sigma$  des énergies, forces et viriels et nombre de sparse points pour les configurations ajoutées pendant l'apprentissage itératif.

Type de configuration	Paramètre	Valeur
Clusters et liaisons NN	$\sigma_E, \sigma_F, \sigma_V$	0.06, 0.5, 0.5
	Sparse points (SOAP)	2500
Agrégats de Si	$\sigma_E, \sigma_F, \sigma_V$	0.01, 0.2, 0.2
	Sparse points (SOAP)	1000

performances sur la base d'entraînement et celle de test présentées sur la figure 4.13.

### 4.3.3 Premier cycle thermique

Avec le MLIP issu de l'apprentissage itératif, j'ai tenté d'effectuer un cycle thermique de fusion/trempe. Je suis parti de la configuration du système de 252 atomes à la fin de la trempe en AIMD. J'ai ensuite augmenté la température par paliers de

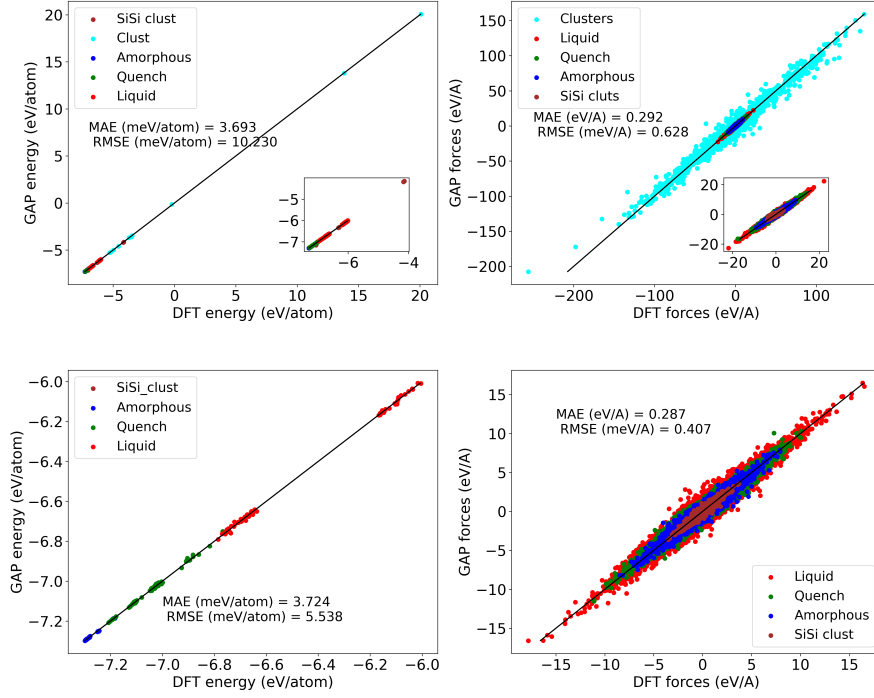


FIGURE 4.13 – Energies (à gauche) et forces (à droite) prédites par le MLIP par rapport à la référence en DFT. En haut, configurations d’entraînement, en bas, configurations de test. DB n°4 après l’apprentissage itératif.

300 K jusqu’à 3000 K, en 60 ps au total. Suite à cette phase de chauffe du système, j’ai ensuite procédé au refroidissement par une trempe longue de 250 ps (Fig. 4.14). Les paliers de températures utilisés sont similaires à ceux de la trempe en AIMD, afin de pouvoir comparer une structure générée en MLIP dans des conditions semblables à celles utilisées en AIMD.

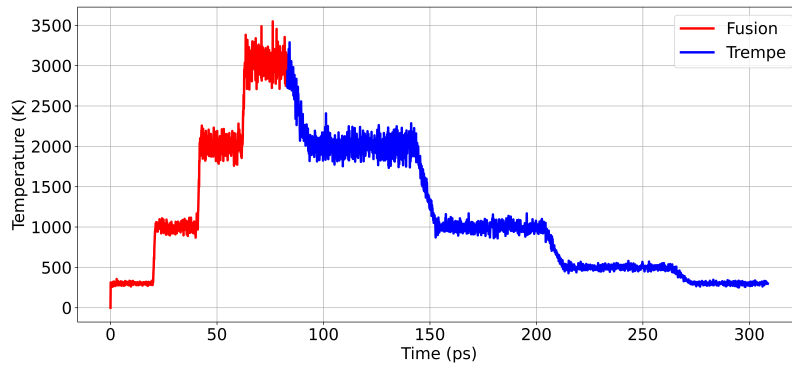


FIGURE 4.14 – Température au cours de la fusion/trempe simulée avec le MLIP stabilisé par apprentissage itératif. aSiN, 252 atomes.

Le cycle thermique a pu être mené à son terme, sans rencontrer d’autres difficultés. A ce point, je dispose donc d’une version du MLIP pouvant d’être utilisée sur une gamme de températures allant jusqu’à 3000 K. Dans les sections suivantes, je présenterai mes différentes tentatives pour valider ce MLIP vis-à-vis des propriétés structurales et thermiques qu’il produit.

## 4.4 Structure du aSiN modélisé par apprentissage machine

### 4.4.1 Structure du aSiN obtenue avec le MLIP1

Pour caractériser la structure de l'amorphe généré avec le potentiel de la section 4.3.3 que j'appellerai MLIP1, j'ai commencé par calculer les fonctions de corrélation de paires (PCFs) et je les ai comparées à celles de la structure obtenue par AIMD. Le résultat est donné sur la figure 4.15. On retrouve bien les mêmes caractéristiques, avec

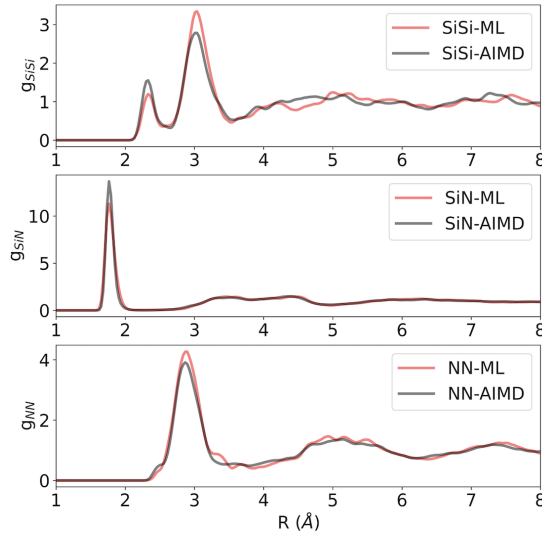


FIGURE 4.15 – Comparaison des PCF du aSiN simulé par AIMD (noir) et avec le MLIP1 (rouge).

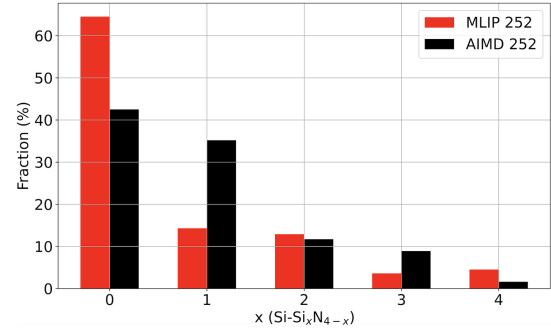


FIGURE 4.16 – Distribution des premiers voisins des Si coordonnés 4 fois.  $x=0$  correspond à un atome de Si coordonné à 4 atomes de N,  $x=1$  à un atome de Si coordonné à 3 atomes de N et un atome de Si, etc.

une absence de premiers voisins N-N, et un pic de premiers voisins Si-Si à une distance un peu plus élevée que celui des premiers Si-N. Les pics des différents PCFs sont aux mêmes positions, ce qui signifie que les distances de coordination sont identiques. Elles sont données dans le tableau 4.7. Des différences apparaissent toutefois au niveau des

TABLE 4.7 – Distances de coordination et nombre de premiers voisins par paires d'atomes.

Schéma	$R_{SiSi}$ (Å)	$R_{SiN}$ (Å)	$R_{NN}$ (Å)	$N_{SiSi}$	$N_{SiN}$	$N_{NN}$
AIMD	2.33	1.76	...	1.15	3.02	0
MLIP1	2.33	1.76	...	0.83	3.10	0

amplitudes, et donc des nombres de coordination, qui sont reportés également dans le tableau 4.7. Cette différence est minime dans le cas des paires Si-N, le système généré avec le MLIP1 ayant plus d'atomes de Si coordonnés avec des N que celui qui avait été obtenu par AIMD ( $N_{SiN}=3.10$  vs 3.02). Par contre, le nombre de liaisons homopolaires Si-Si passe à  $N_{SiSi}=0.83$  contre 1.15, soit une réduction de presque 30 %, ce qui est significatif.

En analysant les arrangements atomiques locaux, et en particulier la distribution des voisins des atomes de Si coordonnés 4 fois (Fig. 4.16), on peut constater qu'il y a beaucoup plus de tétraèdres Si-N<sub>4</sub> ( $x = 0$  sur le graphe, 65 vs 42 %), ce qui le rend plus ressemblant à la structure du matériau stœchiométrique Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Par ailleurs,

alors qu'en AIMD on avait vu qu'environ un tiers des atomes de Si avait un voisin Si, ici les configurations Si-SiN<sub>3</sub> ( $x = 1$  sur le graphe) sont descendues à 15 %. Les écarts sur les compositions plus élevées en Si ( $x = 2, 3, 4$ , soit Si-Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Si-Si<sub>3</sub>N et Si-Si<sub>4</sub>) sont moins importants. Les différences obtenues dans la structure m'ont semblé suffisamment prononcées pour ne pas considérer que le MLIP1 était abouti à ce stade.

#### 4.4.2 MLIP2 et analyse de la structure du aSiN généré

Afin d'améliorer le MLIP pour en faire une version n°2, l'apprentissage de l'environnement a été renforcé en ajoutant un descripteur à 3 corps. le nombre de sparse points a également été augmenté pour que le MLIP puisse interpoler la PES en ayant un maximum de configurations (dont les environnements Si-Si<sub>x</sub>N<sub>4-x</sub>). Les nouveaux paramètres sont donnés dans le tableau 4.8.

Une fois le MLIP2 ainsi généré, un cycle thermique a été réalisé avec les mêmes étapes

TABLE 4.8 – Tableau des nouveaux paramètres pour les descripteurs utilisés pour le MLIP2

Hyperparamètres descripteurs	Valeurs
$R_{cut}$ (2 corps) (Å)	5.5
$\Delta R_{cut}$ (Å)	1.0
Sparse points (2 corps)	100
$\delta_{2b}$ (eV)	7.06
$R_{cut}$ (3 corps) (Å)	4.0
$\Delta R_{cut}$ (Å)	1.0
Sparse points (3 corps)	100
$\delta_{3b}$ (eV)	3.0
$R_{cut}$ (SOAP) (Å)	5.5
$\Delta R_{cut}$ (Å)	1.0
$\delta_{SOAP}$ (eV)	0.97
n,l	10,8
Sparse points SOAP (amorphe, trempe, liquide)	9500, 7500, 3000
Sparse points SOAP (clusters, agrégats de Si)	2500, 1000
$\sigma_{atomes}$ (Å)	0.5

pour la montée en température de 300 à 3000 K en 60 ps, mais avec une trempe encore plus longue et qui a duré environ 400 ps, ce qui correspond à une variation de 6 K/ps.

Les fonctions de corrélation de paires de l'amorphe obtenu sont présentées sur la figure 4.17. Les distances de liaisons sont restées sensiblement les mêmes, soit 2.35 Å pour les liaisons Si-Si et 1.76 Å pour les liaisons Si-N (Tab. 4.9). Les nombres de coordination sont meilleurs qu'avec le précédent MLIP, avec notamment davantage de liaisons Si-Si (1.08 contre 0.83). En revanche, en regardant plus finement les arrangements atomiques des atomes de Si coordonnés 4 fois (Fig. 4.19), on se rend compte que le système a une grande majorité de tétraèdres de Si-N<sub>4</sub>.

L'augmentation du nombre de sparse points et l'ajout d'un descripteur à 3 corps a donc permis d'améliorer la structure du matériau, mais à ce stade des différences persistent dans la structure, comme mis en évidence par l'analyse de l'environnement des Si coordonnés 4 fois.

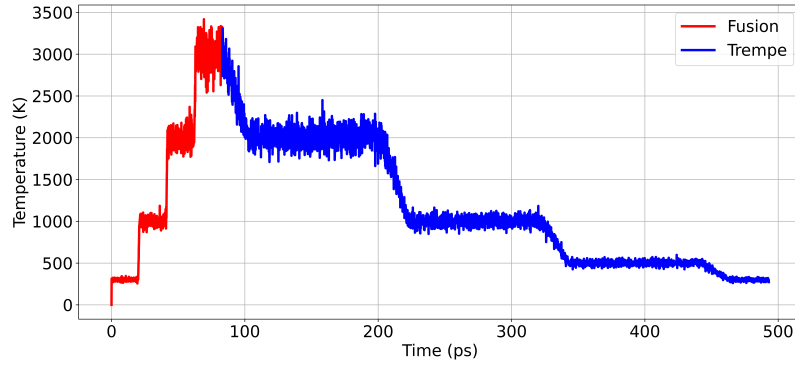


FIGURE 4.17 – Cycle thermique utilisé avec le MLIP2.

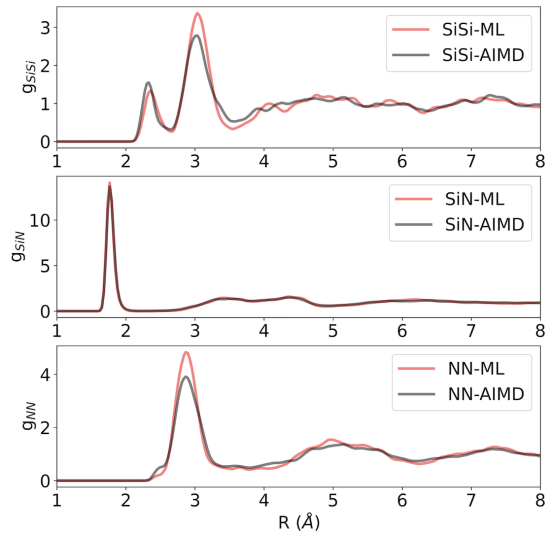


FIGURE 4.18 – Comparaison des PCFs du aSiN simulé par AIMD (noir) et avec le MLIP2 (rouge).

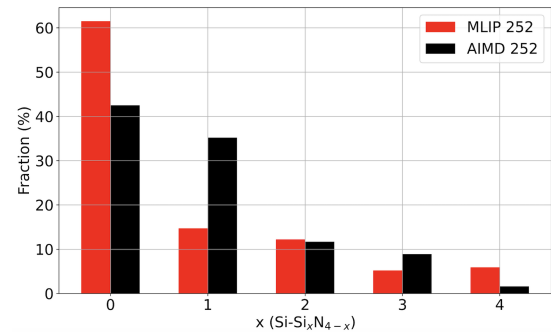


FIGURE 4.19 – Distribution des premiers voisins des Si coordonnés 4 fois obtenue avec le MLIP2.

TABLE 4.9 – Distances de coordination et nombre de premiers voisins par paires d’atomes pour les MLIP 1 et 2

Schéma	$R_{\text{SiSi}}$ (Å)	$R_{\text{SiN}}$ (Å)	$R_{\text{NN}}$ (Å)	$N_{\text{SiSi}}$	$N_{\text{SiN}}$	$N_{\text{NN}}$
AIMD	2.33	1.76	...	1.15	3.02	0
MLIP1	2.33	1.76	...	0.83	3.10	0
MLIP2	2.35	1.76	...	1.08	3.03	0

#### 4.4.3 Diffusion des Si et N décrits par MLIP

Lors de la création des amorphes par fusion/trempe, un paramètre clé est la diffusion des atomes à la plus haute température, puisque cette étape permet aux atomes de quitter leur configuration initiale et d’en explorer suffisamment d’autres avant d’être progressivement refroidis. Pour voir s’il y avait une différence entre la diffusion des atomes à haute température dans les deux schémas (AIMD et MLIP2), j’ai comparé le déplacement carré moyen (MSD) des atomes à  $T=2500$  K (Figs. 4.20 et 4.21). Pour

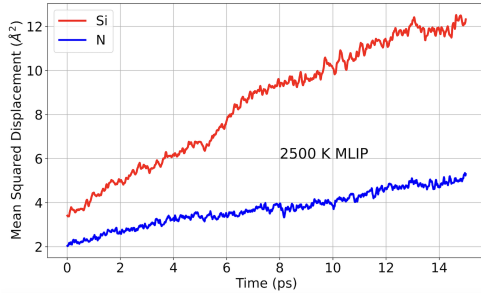


FIGURE 4.20 – Déplacement carré moyen des atomes de Si (en rouge) et de N (en bleu) lors de la trajectoire à 2500 K avec le MLIP2.

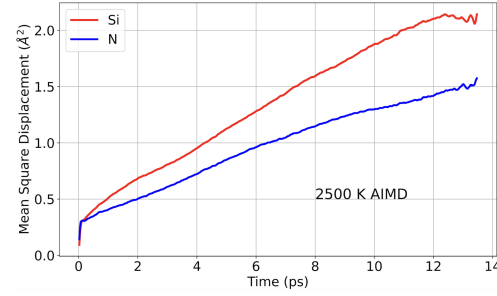


FIGURE 4.21 – Déplacement carré moyen des atomes de Si (en rouge) et de N (en bleu) lors de la trajectoire à 2500 K en AIMD.

une même durée, le MSD obtenus avec le MLIP est plus élevé ( $12 \text{ Å}^2$  pour le Si et  $5 \text{ Å}^2$  pour le N) qu’en AIMD ( $2 \text{ Å}^2$  pour le Si et  $1.5 \text{ Å}^2$  pour le N). Les atomes diffusent donc plus avec le MLIP, en particulier les atomes de Si. Les coefficients de diffusion atomique  $D$  correspondant sont en moyenne de  $D_{\text{MLIP}} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  contre  $D_{\text{AIMD}} = 2.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , soit un facteur 5 entre les deux. La température maximale du cycle thermique utilisé avec le MLIP2 a alors été ajustée pour que le coefficient de diffusion soit comparable à celui de l’AIMD à 2500 K. Le résultat est qu’à 2000 K avec le MLIP les atomes diffusent autant qu’à 2500 K en AIMD. Cette température sera désormais la borne haute des cycles thermiques simulés avec le MLIP.

#### 4.4.4 Temps d’équilibration à haute température

Pour le premier test de fusion/trempe avec cette nouvelle température maximale, la durée de l’étape à 2000 K a été fixée à 15 ps, soit la même valeur qu’utilisée en AIMD. Pour cette étude, j’ai choisi de considérer le système à 340 atomes généré en AIMD comme configuration initiale. La phase de montée en température a duré 105 ps, tandis que la trempe jusqu’à 300 K s’est faite en 150 ps, soit un taux de refroidissement de  $11 \text{ K ps}^{-1}$ . La figure 4.22 présente les fonctions de corrélation de paires sur l’amorphe ainsi créé, et la comparaison avec le calcul fait sur le système de même taille généré en AIMD. L’exploitation de ces PCFs donne les distances et nombres de coordinations



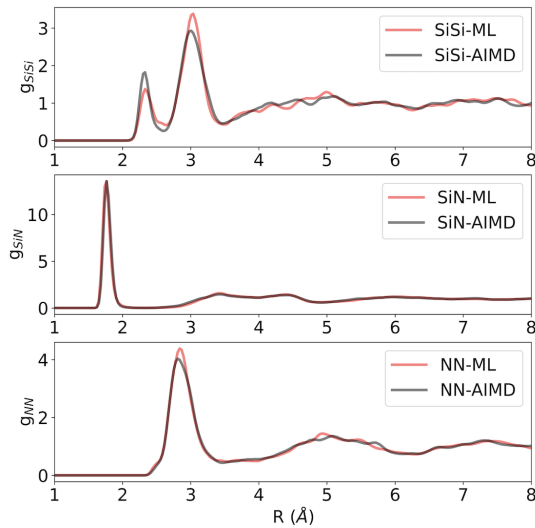


FIGURE 4.22 – Comparaison des PCFs du aSiN simulé par AIMD (noir) et avec le MLIP2 (rouge). 340 atomes, cycle thermique plafonné à 2000 K avec le MLIP.

TABLE 4.10 – Distances de liaisons et nombre de coordinations par paires. 340 atomes, MLIP2 avec un cycle plafonné à 2000 K vs AIMD.

Système	$R_{SiSi}$ (Å)	$R_{SiN}$ (Å)	$R_{NN}$ (Å)	$N_{SiSi}$	$N_{SiN}$	$N_{NN}$
AIMD	2.33	1.76	...	1.12	3.02	0
MLIP2, $T_{\max}=2000$ K	2.33	1.76	...	1.09	3.06	0

reportés dans le tableau 4.10. L'accord avec les caractéristiques du système généré en AIMD est très bon. La figure 4.23 présente le détail des coordinations des atomes de Si ayant 4 premiers voisins. On observe un meilleur accord que lorsqu'un cycle thermique à 2500 K avait été utilisé, avec une diminution des configurations Si-N<sub>4</sub> de 60 à 50%, et une augmentation de la proportion de Si-SiN<sub>3</sub> de 15 à plus de 30 %.

Cependant, lorsque ce cycle thermique a été appliqué pour générer d'autres systèmes à plus grande taille pour l'étude de la conductivité thermique  $\kappa(L)$ , j'ai observé des zones plus denses en Si que d'autres, signe d'une inhomogénéité du matériau qui n'existe pas dans le système généré par AIMD. Afin de quantifier cet effet, j'ai analysé la trajectoire à 300 K d'un amorphe contenant 1360 atomes. Dans cette démarche, la distribution des espèces a été analysée en divisant la cellule en deux le long de la direction  $y$ , puis en 8 le long de la direction  $z$  (voir le schéma Fig. 4.25). L'objectif est de montrer qu'il y a, dans des volumes ainsi délimités de  $10 \times 10 \times 10 \text{ Å}^3$ , des zones ayant une plus forte densité de Si.

On peut constater sur la figure 4.25 que quand  $y < L_y/2$ , les nombres d'atomes de Si et N dans chaque sous-volume sont très proches les uns des autres, tandis que quand  $y > L_y/2$ , il y a une différence plus prononcée entre le nombre de Si ou de N par rapport au nombre moyen (en noir) et l'un par rapport à l'autre. Par ailleurs, on constate une périodicité entre les zones plus riches en N et celles plus riches en Si, d'environ 20 Å. Cette périodicité pourrait être résiduelle de la configuration initiale, qui a été obtenue en dupliquant 4 fois le système contenant 340 atomes.

Suite à cette observation, et pour tenter de corriger l'inhomogénéité en faisant diffuser les atomes d'avantage, j'ai repris le cycle thermique et j'ai allongé l'étape à haute

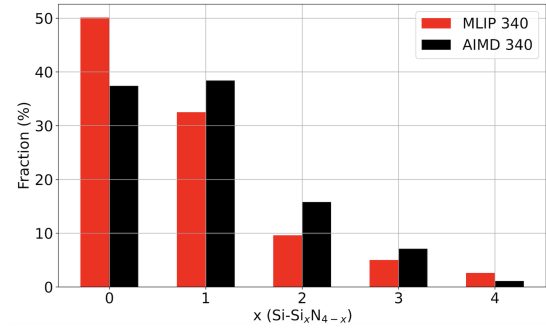


FIGURE 4.23 – Distribution des premiers voisins de Si coordonnés 4 fois correspondant au système généré par MLIP de la figure ci-contre.



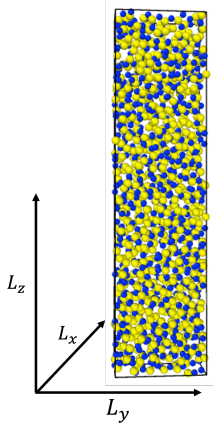


FIGURE 4.24 – Schémas du système de 1360 atomes, avec une longueur de 8 nm, une largeur de 2 nm et une profondeur d'1 nm.

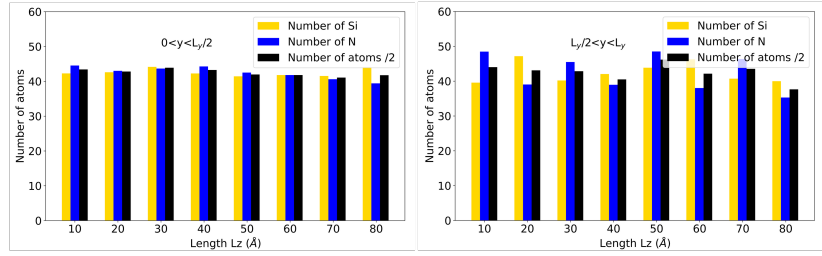


FIGURE 4.25 – Nombre d'atomes de Si (en jaune) et de N (en bleu) par rapport au nombre moyen (en noir) par tranche de 10 Å le long de la direction  $z$  pour  $y < L_y/2$  (à gauche) et  $y > L_y/2$  (à droite) .

température ( $T=2000$  K), pour la faire passer de 15 à 50 ps. Le même taux de trempe a ensuite été appliqué. Les PCFs de la nouvelle structure sont donnés sur la figure 4.26. Les courbes caractérisant le système généré par MLIP semblent encore plus proches

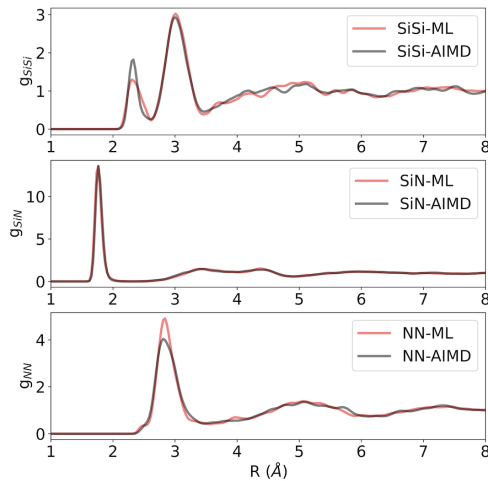


FIGURE 4.26 – Comparaison des PCFs du aSiN simulé par AIMD (noir) et avec le MLIP2 (rouge). 340 atomes, étape plus longue (50 ps) à 2000 K avec le MLIP.

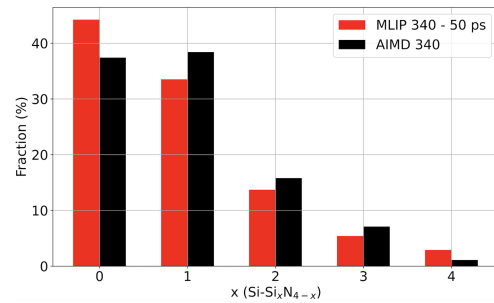


FIGURE 4.27 – Distribution des premiers voisins de Si coordonnés 4 fois correspondant au système généré par MLIP de la figure ci-contre.

de celles du système obtenu par AIMD, que ce soit pour les pics premiers et second voisins. Cet incrément dans l'accord est confirmé par les valeurs des distances de liaison et des nombres de coordination (Tab. 4.11). Par ailleurs, l'analyse des coordinations des atomes de Si ayant 4 premiers voisins (Fig. 4.27) montre une diminution du nombre de configurations Si-N<sub>4</sub> (motif caractéristique du matériau stoechiométrique). Les nombres de configurations Si-SiN<sub>3</sub>, Si-Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub> et Si-Si<sub>3</sub>N se rapprochent davantage de ce qui avait été obtenu en AIMD.

TABLE 4.11 – Distances de liaisons et nombre de coordinations par paires. 340 atomes, MLIP2 avec un cycle plafonné à 2000 K et de deux durées différentes, vs AIMD.

Système	$R_{\text{SiSi}}$ (Å)	$R_{\text{SiN}}$ (Å)	$R_{\text{NN}}$ (Å)	$N_{\text{SiSi}}$	$N_{\text{SiN}}$	$N_{\text{NN}}$
AIMD	2.33	1.76	...	1.12	3.02	0
MLIP2, $T_{\text{max}}=2000$ K	2.33	1.76	...	1.09	3.06	0
MLIP2, 50 ps à $T_{\text{max}}=2000$ K	2.30	1.76	...	1.12	3.06	0

#### 4.4.5 Impact du taux de trempe

Dans la littérature, il a été montré que le taux de trempe a un impact non négligeable sur la structure atomique et le nombre d'atomes sous-coordonnés, en particulier dans des systèmes générés avec des MLIPs [120, 121]. Je présente donc dans cette section une étude faite avec différents taux de trempe. J'ai alors repris le cycle thermique à la fin des 50 ps à 2000 K avec un taux de refroidissement de  $1.1 \text{ K ps}^{-1}$ , soit un ordre de grandeur plus lent que jusqu'ici. Au total, le cycle thermique dure pas loin de

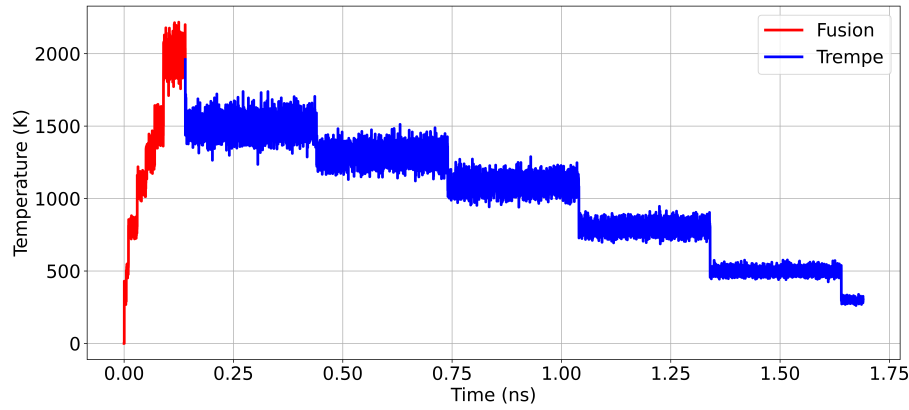


FIGURE 4.28 – Nouveau cycle thermique avec une phase de refroidissement plus longue correspondant à un taux de  $1.1 \text{ K ps}^{-1}$ .

2 ns, ce qu'il n'aurait pas été possible de simuler en AIMD. En comparant les PCFs du système ainsi obtenu (Fig. 4.29, en rouge) avec celui formé avec un taux de trempe de  $1.1 \text{ K ps}^{-1}$  (Fig. 4.29, en bleu), on remarque une légère sur-structuration du pic 1<sup>er</sup> voisin Si-Si qui n'existe ni dans le matériau de référence, ni dans le précédent modèle construit par MLIP. Les distances et nombres de premiers voisins, reportés dans le tableau 4.12, sont très proches des valeurs obtenues avec l'AIMD et lorsqu'une trempe de  $11 \text{ K.ps}^{-1}$  avait été utilisée avec le MLIP. Quant à l'organisation des envi-

TABLE 4.12 – Distances de liaisons et nombre de coordinations par paires. 340 atomes, MLIP2 avec trempe de 11 et  $1.1 \text{ K.ps}^{-1}$ , vs AIMD.

Système	$R_{\text{SiSi}}$ (Å)	$R_{\text{SiN}}$ (Å)	$R_{\text{NN}}$ (Å)	$N_{\text{SiSi}}$	$N_{\text{SiN}}$	$N_{\text{NN}}$
AIMD (340 atomes)	2.33	1.76	...	1.12	3.02	0
MLIP ( $11 \text{ K.ps}^{-1}$ )	2.30	1.76	...	1.12	3.06	0
MLIP ( $1.1\text{K.ps}^{-1}$ )	2.30	1.76	...	1.11	3.01	0

ronnements des atomes de Si coordonnés 4 fois (Fig. 4.30), il est à noter que le modèle avec une trempe plus lente présente un nombre de configurations Si-N<sub>4</sub> repassant à

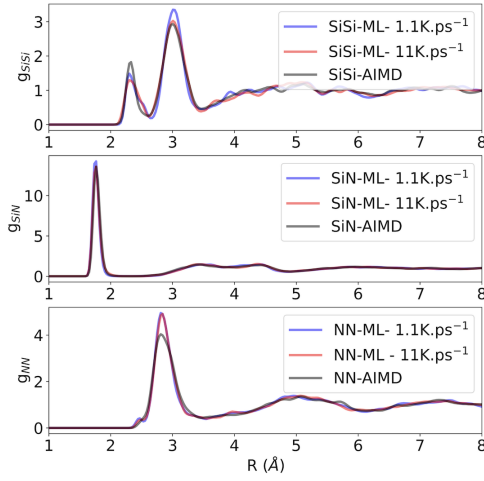


FIGURE 4.29 – Comparaison des PCFs du aSiN simulé par AIMD (noir) et avec le MLIP2 et une trempe de 11 K.ps<sup>-1</sup> (rouge) et 1.1 K.ps<sup>-1</sup> (bleu).

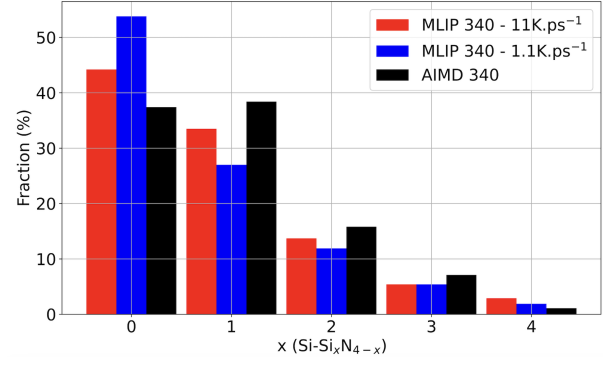


FIGURE 4.30 – Distribution des premiers voisins de Si coordonnés 4 fois correspondant au système généré par MLIP avec une vitesse trempe de 11 K.ps<sup>-1</sup> (rouge), 1.1 K.ps<sup>-1</sup> (bleu) et généré par AIMD (noir).

plus de 50 %. La proportion de Si-SiN<sub>3</sub> est plus basse qu’avec la trempe précédente, et on s’éloigne donc de la structure de référence (AIMD). Par ailleurs, l’hypothèse qu’une trempe plus lente permet de réduire le nombre d’atomes sous-coordonnés n’est pas vérifiée comme on peut le voir sur la figure 4.31.

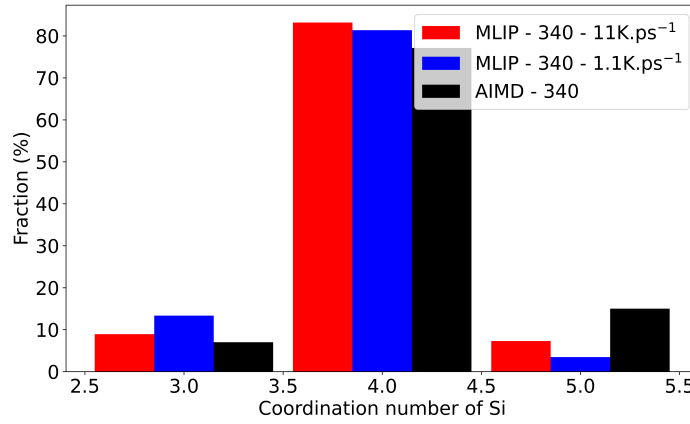


FIGURE 4.31 – Distribution du nombre de Si coordonnés 3, 4 ou 5 fois.

#### 4.4.6 Conclusion sur la structure des amorphes par MLIP

Dans cette section, un premier système contenant 252 atomes a été réalisé avec le MLIP1 et un cycle thermique similaire à ceux utilisés en AIMD, soit une température maximale de 3000 K. Ce premier modèle contenait trop peu de 1<sup>er</sup> voisins Si-Si en comparaison du modèle AIMD (Tab. 4.7). Par ailleurs sa structure avait en grande majorité des Si coordonnés à 4 N (Fig. 4.16), ce qui est en désaccord avec les résultats AIMD.

Pour remédier à ce problème, j’ai généré un nouveau potentiel, le MLIP2, en ajoutant un descripteur à 3 corps et en augmentant le nombres de *sparse points* de manière à ce qu’il y ait plus d’occurences de liaisons homopolaires de Si dans la DB. L’amorphe

créé avec ce MLIP2 (Fig. 4.19) est caractérisé par un nombre de 1<sup>er</sup> voisins Si-Si comparable à celui du modèle obtenu par AIMD.

Je me suis aussi intéressé aux propriétés de diffusion atomique. J’ai alors découvert que dans la surface d’énergie potentielle du MLIP que j’ai développé, les atomes diffusent beaucoup plus qu’en AIMD. Ceci est en désaccord avec l’observation intuitive qu’un plus grand nombre d’atomes de Si quatre fois coordonnés avec des atomes de N devrait conduire à une diffusion moins importante. En limitant la température maximale du cycle thermique à 2000 K, pour une étape de 15 ps, j’ai obtenu un système dont la structure s’est nettement améliorée. Cependant, en créant de plus grands systèmes, j’ai observé certaines zones plus denses en Si. Cela m’a conduit à allonger l’étape à 2000 K pour la faire durer 50 ps. Le résultat est une structure en excellent accord avec la référence AIMD, que ce soit pour les premières sphères de coordination (Fig. 4.26) ou la distribution des unités structurales (Fig. 4.27). Enfin, j’ai testé une trempe plus lente au cours de laquelle la température est réduite au taux de 1.1 au lieu de 11 K ps<sup>-1</sup>, mais la structure s’éloigne sensiblement de la référence AIMD.

*In fine*, j’ai réussi à obtenir avec un MLIP une structure ayant des fonctions de corrélation de paires d’une part, et des environnements des atomes de Si coordonnés 4 fois d’autre part, comparables à ceux de la référence obtenue par AIMD. Le cycle thermique utilisé plafonne à la température de 2000 K, qui est maintenue pendant une durée de 50 ps, avant une trempe faite au taux de 11 K ps<sup>-1</sup>. Cependant, lorsque l’on compare les structures et les propriétés dynamiques des modèles AIMD et MLIP, la compatibilité entre la forte majorité d’unités constitutives Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et la diffusion atomique beaucoup plus importante observée dans le cadre MLIP reste à élucider.

## 4.5 Conductivité thermique du aSiN par MLIP

Pour le calcul de la conductivité thermique des amorphes SiN en utilisant le MLIP, La démarche repose dans un premier temps sur la validation des valeurs obtenues dans la gamme de tailles étudiées en AIMD, avant dans un second temps d’explorer des systèmes plus grands.

### 4.5.1 Résultats

Pour obtenir la courbe de conductivité thermique  $\kappa$  en fonction de la taille  $L_z$  dans la direction du transport thermique, j’ai commencé par générer différents systèmes par la méthode de la fusion/trempe en utilisant le MLIP (version MLIP2). J’ai généré des systèmes de mêmes dimensions qu’en AIMD, à l’exception du plus petit système ( $L_z=1.5$  nm, 252 atomes) qui donne des résultats très bruités à cause du faible nombre d’atomes. J’ai donc créé les modèles contenant de 340 à 1360 atomes, correspondant à des valeurs de  $L_z$  allant de 2 à 8 nm. J’ai également créé un système supplémentaire ayant une taille deux fois plus grande que le plus grand système construit en AIMD, et qui contient 2720 atomes pour une longueur  $L_z = 16$  nm. De plus, j’ai appliqué les trois dernières recettes abordées précédemment en ce qui concerne les cycles thermiques : i) une phase à haute température (2000 K) de 15 ps, ii) une phase à haute température (2000 K) de 50 ps et iii) une trempe de 1.1 au lieu de 11 K ps<sup>-1</sup>. En effet, de légères différences ayant été mises en évidences dans la structure suivant le détail des cycles thermiques, et par rapport à la référence obtenue en AIMD, l’idée était de déterminer la variation correspondante sur la conductivité thermique.

Une fois les structures amorphes générées, j’ai appliqué l’AEMD, et j’ai créé des blocs chaud et froid pour mettre les systèmes hors-équilibre avant de les laisser s’approcher à

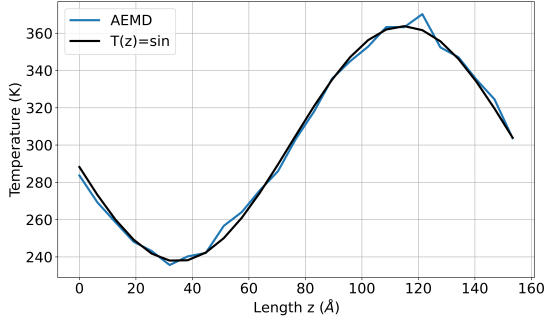


FIGURE 4.32 – Profil de température pendant la phase 2 de l'AEMD (courbe noire) et ajustement par une sinusoïdale de période égale à  $L_z = 16$  nm (courbe rouge). Système de aSiN de 2720 atomes décrit par le MLIP.

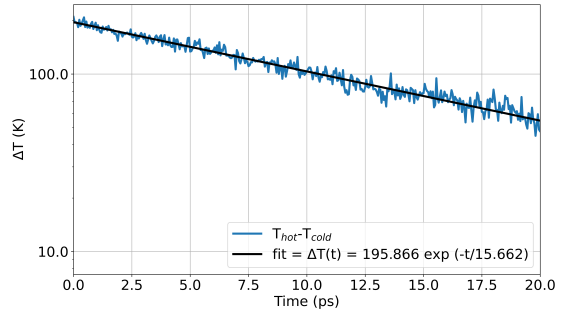


FIGURE 4.33 – Différence de température entre les blocs chaud et froid (courbe noire) et ajustement par une exponentielle décroissante (courbe rouge). Système de aSiN de 2720 atomes décrit par le MLIP.

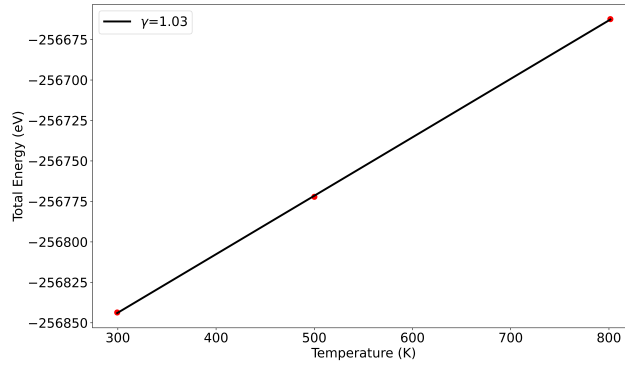


FIGURE 4.34 – Énergie totale en fonction de la température calculée avec le MLIP (points rouges) et ajustement linéaire (courbe noire) pour extraire la valeur de  $\gamma$ . Calcul fait sur le modèle de aSiN de 1360 atomes.

l'équilibre. Dans tous les cas, la phase 2 a été caractérisée par un profil de température sinusoïdal et une décroissance exponentielle de  $\Delta T(t)$ , la différence en température entre les blocs chaud et froid. Les figures 4.32 et 4.33 donnent un exemple de ces données pour le système de longueur  $L_z = 16$  nm. J'ai ensuite systématiquement extrait le temps de décroissance  $\tau$  de la différence de température entre les deux blocs pendant la phase 2. J'ai ensuite répété la procédure pour obtenir au total six approches à l'équilibre, et donc six valeurs de  $\tau$ . Cette statistique plus grande a été rendue possible grâce à l'emploi du MLIP. J'ai par ailleurs extrait la valeur de la capacité thermique de la variation de l'énergie totale en fonction de la température obtenue avec le MLIP (Fig. 4.34). J'obtiens  $C_v = \gamma C_v^{\text{DP}}$  ( $C_v^{\text{DP}} = 3N_{\text{at}}k_B$ ) avec  $\gamma = 1.03$ , pour l'ensemble des systèmes étudiés. Cela permet ainsi de calculer la conductivité thermique grâce à la relation :

$$\kappa = \frac{L_z^2}{4\pi^2} \frac{\rho C_v}{\tau} \quad (4.2)$$

déjà introduite dans les chapitres précédents.

Les valeurs obtenues sont représentées sur la figure 4.35. Les points correspondent aux différentes déterminations de  $\tau$  pour chaque taille. A petite taille, et vu la dispersion des points, le recouvrement entre les valeurs obtenues avec le MLIP et en AIMD

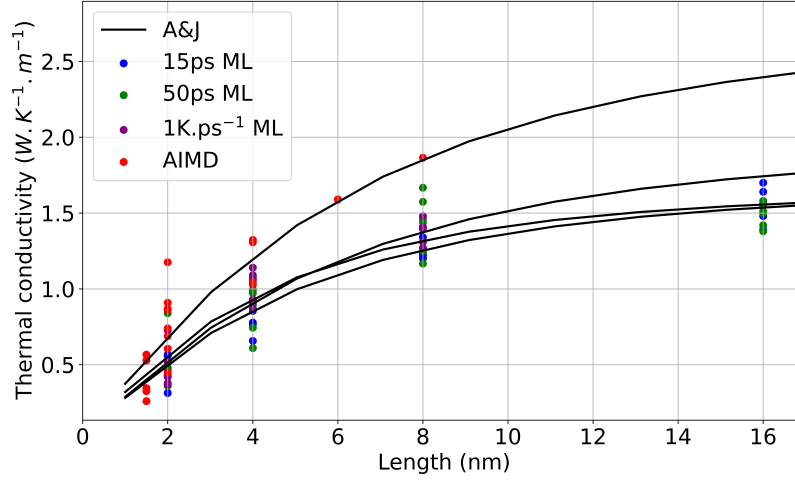


FIGURE 4.35 – Conductivités thermiques calculées en AEMD (points) et extrapolation par la loi d’Alvarez et Jou (lignes). En rouge, les résultats obtenus par AIMD, en bleu, vert et violet avec le MLIP et différentes conditions de cycle thermique précisées dans la légende.

TABLE 4.13 – Conductivités thermiques des modèles de aSiN générés avec le MLIP et par AIMD en fonction de la taille du système.

Longueur (nm)	2	4	8	16
$\kappa_{\text{MLIP},15\text{ps}@2000\text{K}}$ (W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	$0.52 \pm 0.21$	$0.87 \pm 0.20$	$1.24 \pm 0.07$	$1.55 \pm 0.16$
$\kappa_{\text{MLIP},50\text{ps}@2000\text{K}}$ (W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	$0.51 \pm 0.24$	$0.88 \pm 0.27$	$1.41 \pm 0.25$	$1.49 \pm 0.10$
$\kappa_{\text{MLIP},1.1\text{K/ps}}$ (W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	$0.44 \pm 0.08$	$1.00 \pm 0.14$	$1.36 \pm 0.11$	...
$\kappa_{\text{AIMD}}$ (W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	$0.70 \pm 0.36$	$1.17 \pm 0.15$	$1.87 \pm 0.01$	...

est important. Toutefois déjà à 2 nm, on voit dans le tableau 4.13 que les valeurs moyennes sont plus faibles avec le MLIP. Dans ce tableau, les barres d’erreur données correspondent à l’écart entre la différence entre la plus grande des 6 valeurs et la plus petite, divisé par 2. On obtient ainsi la limite haute de la variation. L’écart entre les conductivités thermiques obtenues avec le MLIP et en AIMD s’accroît lorsque la taille augmente. Le détail du cycle thermique ayant permis de générer l’amorphe n’a par ailleurs pas un impact significatif sur le résultat. Enfin, les conductivités thermiques à  $L_z=8$  et 16 nm sont assez proches, et semblent indiquer que la saturation de la courbe  $\kappa(L_z)$  est déjà en cours.

La figure 4.36 montre les mêmes valeurs moyennes et barres d’erreur du tableau 4.13 présentées en échelle semi-logarithmique. La zone bleutée représente la gamme des valeurs expérimentales reportées dans la littérature pour le aSiN massif [31, 30]. Les courbes obtenues par ajustement de chaque série de points par la loi d’Alvarez et Jou [20] sont également tracées. La variation de conductivité thermique en fonction de la longueur  $\kappa(L_z)$  suit systématiquement la loi d’Alvarez et Jou (Eq. 2.63 rappelée ci-après) :

$$\kappa_{\text{AJ}}(L_z) = \kappa_{\text{bulk}} \frac{L_z^2}{2\pi^2 l^2} \left[ \sqrt{1 + 4 \left( \frac{\pi l}{L_z} \right)^2} - 1 \right]. \quad (4.3)$$

Rappelons ici que cette loi a été développée pour décrire le régime diffusif-ballistique de propagation des phonons à petite dimension. Les paramètres  $\kappa_{\text{bulk}}$  et  $l$  issus des

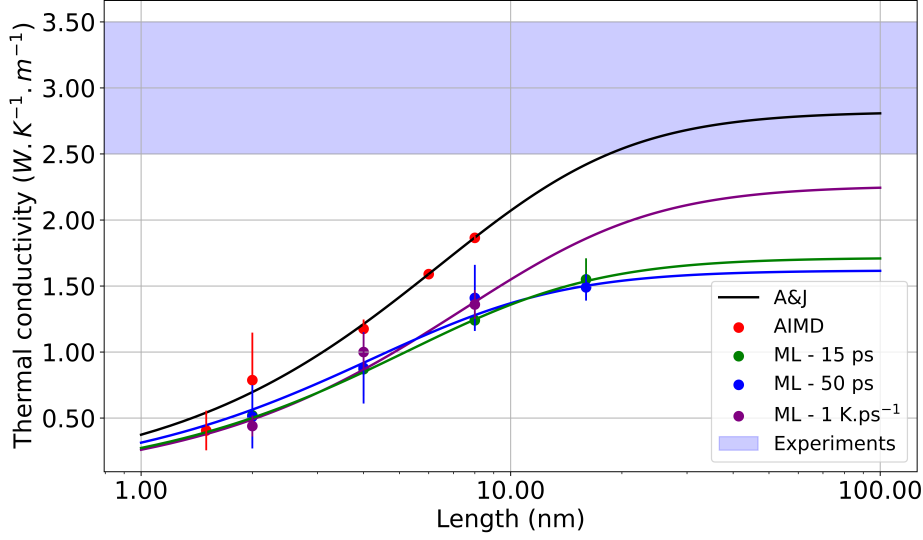


FIGURE 4.36 – Conductivités thermiques moyennes (points) et barres d’erreurs et extrapolation par la loi d’Alvarez et Jou (lignes). En rouge, les résultats obtenus par AIMD, en bleu, vert et violet avec le MLIP et différentes conditions de cycle thermique précisées dans la légende. La zone en bleu indique la gamme de mesures reportées dans la littérature pour le matériau massif.

ajustements sont donnés dans le tableau 4.14. L’extrapolation des calculs AEMD est

TABLE 4.14 – Paramètres  $\kappa_{\text{bulk}}$  et  $l$  des extrapolations des courbes  $\kappa(L_z)$  par la loi d’Alvarez et Jou.

Condition	$\kappa_{\text{bulk}}$ ( W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	$l$ (nm)
AIMD	$2.96 \pm 0.58$	$2.45 \pm 0.74$
MLIP, 15ps@2000K	$1.71 \pm 0.07$	$1.82 \pm 0.49$
MLIP, 50ps@2000K	$1.62 \pm 0.03$	$1.44 \pm 0.41$
MLIP, 1.1 K ps <sup>-1</sup>	$2.33 \pm 0.59$	$2.74 \pm 1.84$

systématiquement plus basse avec le MLIP. Les calculs réalisés avec la trempe plus longue donnent une valeur plus élevée que les deux autres calculs avec le MLIP, mais ce résultat est à tempérer car il n’y a pas eu de système de grande longueur (16 nm) dans ce cas là. Pour les deux autres résultats, la conductivité thermique sature à 1.6-1.7 W K<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>, soit presque la moitié de la valeur extrapolée avec les résultats des calculs en AIMD (2.96 W K<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>). De plus, les résultats obtenus avec le MLIP sont bien en-dessous de la gamme de valeurs mesurées. Enfin, les courbes  $\kappa(L_z)$  obtenues avec le MLIP semblent plus près de la saturation que celle issue de l’AIMD, une tendance confirmée par les valeurs du libre parcours moyen  $l$  de la loi d’Alvarez et Jou : 2.45 nm en AIMD, contre 1.44 et 1.82 nm avec le MLIP.

## 4.5.2 Discussion

Le MLIP développé pour décrire le SiN amorphe ne permet pas de reproduire les conductivités thermiques obtenue en AIMD, et donc les valeurs expérimentales. Dans cette section, je discute plus en détails de ces différences et de leur origine possible.



Le calcul de la conductivité thermique fait en AEMD dépend du temps transitoire de la phase 2 ( $\tau$ ), et aussi de la capacité thermique du matériau  $C_v$ . Avec un facteur  $\gamma$  ( $C_v = \gamma 3N_{\text{at}}k_B$ ) de 1.03 avec le MLIP contre 1.12 en AIMD, une première tendance vers la diminution de la conductivité thermique est amorcée. Toutefois l'effet le plus important est celui sur les temps de décroissance  $\tau$ . Le tableau 4.15 compare les valeurs moyennes de  $\tau$  pour chaque système suivant la description d'énergie potentielle et les détails du cycle thermique de fusion/trempe utilisés. Le temps de retour à l'équilibre

TABLE 4.15 – Valeurs moyennes des temps  $\tau$  de retour à l'équilibre de la phase 2 de l'AEMD en AIMD et avec le MLIP

$L_z$ (nm)	$\tau_{\text{MLIP},15\text{ps}@2000\text{K}}$ (ps)	$\tau_{\text{MLIP},50\text{ps}@2000\text{K}}$ (ps)	$\tau_{\text{MLIP},1.1\text{K/ps}}$ (ps)	$\tau_{\text{AIMD}}$ (ps)
2	0.75	0.77	0.84	0.55
4	1.72	1.67	1.49	1.38
8	4.75	4.23	4.37	3.56
16	15.31	15.85	...	...

est systématiquement plus élevé lorsque le MLIP est utilisé, et cet écart explique en grande partie la réduction de la conductivité thermique obtenue.

La seconde piste que j'ai explorée est de vérifier si les PCFs et autres caractéristiques structurales des systèmes de grande taille restent identiques à celles que j'ai présentées dans la section précédente. Les figures 4.37 et 4.38 donnent les fonctions de corrélation de paires et le détail de la coordination des atomes de Si coordonnés 4 fois pour les systèmes de longueur égale à 2, 4 et 8 nm générés avec le MLIP en utilisant une étape de 50 ps à 2000 K. Les PCFs des trois systèmes sont très proches, avec toutefois un pic des seconds voisins Si des atomes de Si un peu plus élevé pour les deux plus grands systèmes ( $L_z = 4$  et 8 nm) que pour celui de 2 nm de longueur. En regardant la répartition des voisins des atomes de Si coordonnés 4 fois, on observe par ailleurs que ces deux plus grands systèmes ont quasiment 60 % d'occurrences du motif Si-N<sub>4</sub>. L'optimisation des conditions du cycle thermique qui avait conduit à un meilleur accord avec le modèle de référence produit en AIMD ne persiste donc pas quand on génère d'autres systèmes, et il n'y a pas d'explication simple à cet effet. Il semble difficile d'attribuer cette différence dans les voisins des Si comme venant seulement de la statistique entre la création de deux modèles d'amorphe. Par ailleurs, on pourrait estimer qu'une structure parfaitement ordonnée serait en faveur d'une meilleure conductivité thermique (les cristaux conduisent généralement mieux la chaleur que les amorphes). Or ici la conductivité thermique est plus faible dans le matériau ayant un nombre plus important d'unités constitutives Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Pour compléter la caractérisation des propriétés des systèmes décrits par le MLIP, j'ai calculé les densités d'états vibrationnelles (vDOS). Le calcul a été fait avec la fonction de corrélation des vitesses  $v$  :

$$vDOS(\omega) = \int dt e^{i\omega t} \frac{\langle v(t)v(0) \rangle}{\langle v(0)^2 \rangle} \quad (4.4)$$

Les figures 4.39(a) à (c) présentent la comparaison deux à deux des vDOS des systèmes générés par MLIP et AIMD (même cycle thermique que ci-dessus). Pour le système à 340 atomes ( $L_z = 2$  nm, Fig. 4.39(a)), la vDOS est proche de celle de la référence en AIMD, à l'exception de la partie à haute fréquence qui est plus élevée dans le système MLIP. C'est par ailleurs ce système dont les PCFs et distributions de Si



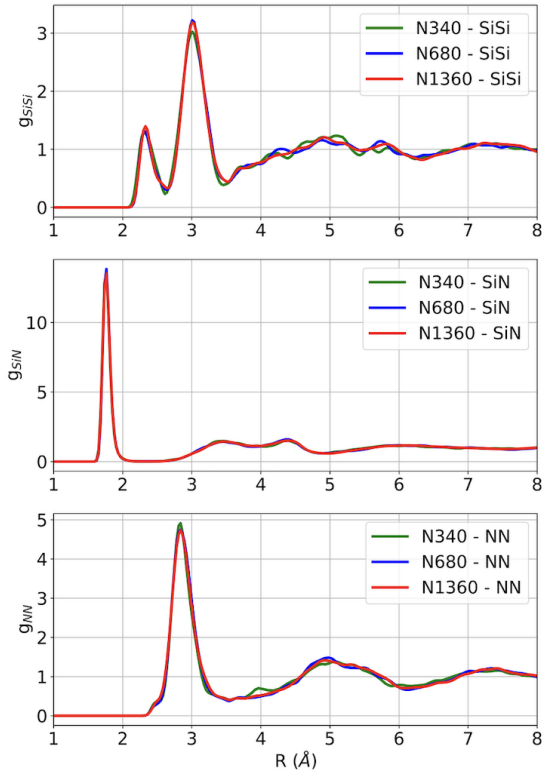


FIGURE 4.37 – Comparaison des PCFs du aSiN modélisé avec le MLIP pour des longueurs de  $L_z = 2$  nm (vert), 4 nm (bleu) et 8 nm (rouge).

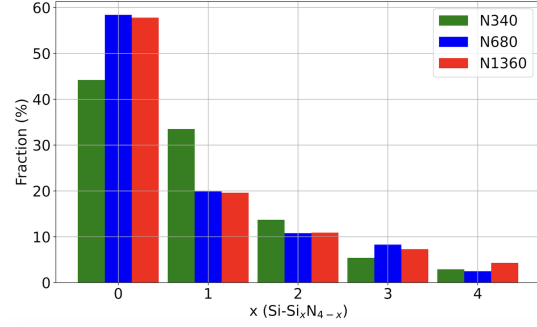


FIGURE 4.38 – Distribution des premiers voisins de Si coordonnés 4 fois du aSiN modélisé avec le MLIP pour des longueurs de  $L_z = 2$  nm (vert), 4 nm (bleu) et 8 nm (rouge).

coordonnés 4 fois sont les plus proches de la référence en AIMD. Pour les systèmes plus grands ( $L_z = 4$  nm, Fig. 4.39(b) et  $L_z = 8$  nm, Fig. 4.39(c)), l'accord reste globalement bon, avec une vDOS systématiquement un peu plus élevée avec le MLIP qu'en AIMD. La figure 4.39(d) compare les vDOS des trois systèmes générés avec le MLIP. Elle augmente considérablement entre 2 et 4 nm, mais beaucoup moins de 4 à 8 nm. Afin de mieux comprendre ce qui cause l'écart entre les vDOS des systèmes générés par MLIP et en AIMD, je présente sur la figure 4.40 la projection des vDOS sur les différentes espèces chimiques (Si et N). Sur la figure 4.40(a), on peut voir que les vDOS du système à 340 atomes ( $L_z = 2$  nm) sont confondues entre elles et identiques à celles obtenues en AIMD à basse fréquence (jusqu'à  $300 \text{ cm}^{-1}$ ). À haute fréquence (au-delà de  $650 \text{ cm}^{-1}$ ), les vDOS de l'azote sont décalées en fréquence, et on obtient une distribution un peu plus large et d'amplitude maximale plus faible avec le MLIP. C'est donc ces différences sur l'azote qui expliquent l'écart à haute fréquence observé sur la figure 4.39.a entre la vDOS du MLIP et de l'AIMD. La figure 4.40(b) présente les vDOS du système de longueur égale à  $L_z = 8$  nm, et contenant 1360 atomes. Des différences plus importantes apparaissent à basse fréquence, les courbes pour le Si et le N du système MLIP encadrant celles du système AIMD. Il y a donc plus d'états vibrationnels du Si dans le système MLIP que dans le système AIMD, et moins d'états vibrationnels du N dans le système MLIP que dans le système AIMD. Pour cette taille, les distributions pour l'azote à haute fréquence sont beaucoup plus proches que ce n'était le cas dans le système à 340 atomes (Fig. 4.40(a)). La figure 4.40(c) donne la comparaison des vDOS projetées sur les Si et les N pour les deux systèmes générés par MLIP. En dessous de  $600 \text{ cm}^{-1}$ , on voit que le poids relatif des projections sur Si et N sont inversées : pour la petite taille, la vDOS des Si est inférieure à celle des N, alors que pour la grande

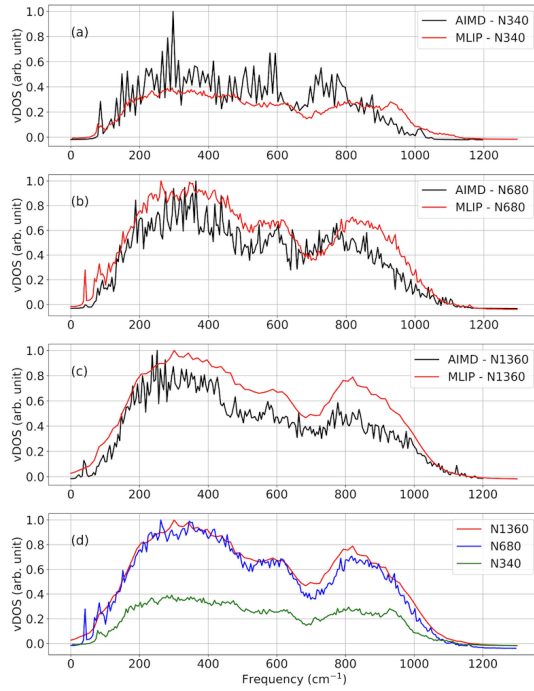


FIGURE 4.39 – vDOS totales. En (a), (b) et (c), modèles obtenus par AIMD en noir, et avec le MLIP en rouge, et de longueur égale à 2, 4 et 8 nm. En (d), comparaison des vDOS des systèmes créés avec le MLIP.

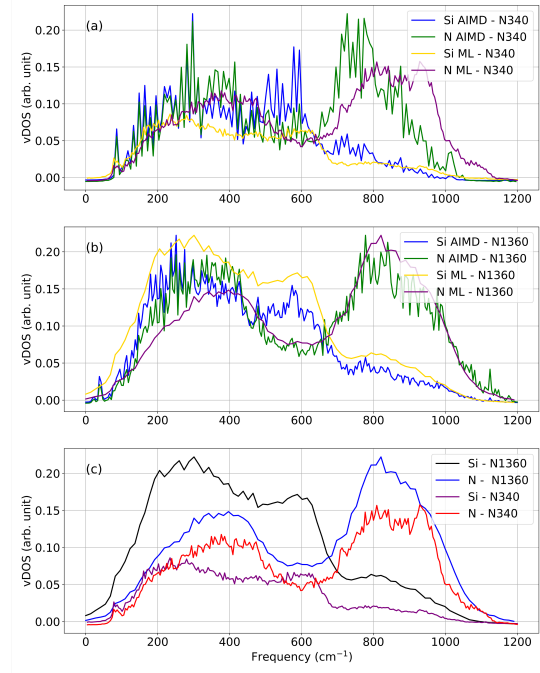


FIGURE 4.40 – vDOS projetées sur les différentes espèces chimiques du système. (a) et (b) : AIMD vs MLIP pour  $L_z = 2$  nm et 8 nm. (c) MLIP,  $L_z = 2$  nm vs 8 nm.

taille, la vDOS des Si est nettement supérieure à celle des N. Au-delà de  $600 \text{ cm}^{-1}$ , c'est la contribution des N, plus légers, qui domine, et qui augmente lorsque la taille augmente.

Il y a donc des différences aussi dans les vDOS, et en particulier dans les contributions relatives des Si et des N, et en particulier à basse fréquence. A haute fréquence, il s'agit généralement de modes plus localisés et dont l'impact sur la conductivité thermique est faible [122].

Les densités vibrationnelles sont liées à la dérivée seconde de l'énergie, ou à la dérivée des forces. Les différences observées pourraient potentiellement venir d'une description insuffisante des forces par le MLIP. Pour que cette partie de l'apprentissage soit améliorée, une première piste serait de diminuer les valeurs des régularisateurs des forces ( $\sigma_F$ ), qui ne permettent peut-être pas de décrire suffisamment finement les données AIMD, ce qui impacterait la dynamique du système, en particulier pendant l'AEMD. Une autre piste pourrait être d'ajouter des configurations à la base de données, notamment pour des dimères de Si-N, de Si-Si ou même de N-N.

## 4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai présenté les différentes étapes visant à développer un MLIP pour le aSiN dans le but de calculer la conductivité thermique  $\kappa$  pour des systèmes de plus grande longueur  $L_z$  et d'observer la saturation de la courbe  $\kappa(L_z)$ . La méthode GAP a été utilisée. J'ai commencé par présenter les différentes bases de données que j'ai testées pour l'apprentissage, avant de motiver le choix porté vers la DB contenant

plus de 800 configurations, amorphes, liquides et de la phase de refroidissement, des systèmes formés par AIMD et contenant 252 atomes et 340 atomes.

J’ai ensuite ajusté les différents paramètres de la méthode, en commençant par ceux des kernels ( $\sigma_E$ ) et pour chaque type de configurations, afin d’éviter de tomber dans la sur-interpolation. Puis j’ai déterminé un jeu de paramètres pour la description de l’environnement chimique des configurations de la DB qui a abouti à des erreurs les plus faibles possibles entre les énergies et forces prédites par le MLIP et celles de la DFT.

Le MLIP ainsi obtenu a alors été appliqué pour une première simulation de dynamique moléculaire dans l’ensemble NVT ( $T=300$  K) qui s’est finie par l’explosion du système. Afin de le stabiliser, j’ai eu recours à l’apprentissage itératif, en injectant les configurations à problème générées par le MLIP dans la DB. Au fur et à mesure des itérations, les configurations ajoutées à la DB ont eu une énergie de plus en plus faible, signe que le potentiel se stabilisait. Après 9 itérations et une trentaine de configurations ajoutées, le MLIP est alors devenu suffisamment stable pour qu’il puisse être utilisé pour simuler un cycle thermique de fusion/trempe.

Je me suis alors consacré à l’analyse de la structure de l’amorphe généré avec le MLIP. Les fonctions de corrélation de paires (PCFs), globalement en accord avec celles du modèle obtenu par AIMD, présentaient toutefois un nombre trop faible de Si premier voisins de Si. Pour que le potentiel ait plus d’occurrences d’environnements chimiques dans lequel un Si est coordonné à un autre Si, j’ai augmenté la valeur des *sparse points* pour chacun des descripteurs et généré un second MLIP. Cela a permis d’améliorer la structure de l’amorphe et d’augmenter le nombre de premiers voisins Si-Si. Cependant en observant plus en détail la distribution des liaisons des atomes de Si coordonnés 4 fois, je me suis rendu compte que le système comportait une quantité de Si liés à 4 N (+60%) bien supérieure à celle obtenue dans le cadre *ab initio*. Je me suis alors penché sur les propriétés de diffusion des atomes par le MLIP. J’ai constaté que les atomes diffusent bien plus que l’AIMD le permettait, et j’ai ajusté la température maximale du cycle thermique à  $T=2000$  K pour que la diffusion soit comparable. De nettes améliorations ont été observées avec une étape de 15 ps à 2000 K, malgré la présence de régions inhomogènes dans le système. Ce problème a été résolu en augmentant la durée d’équilibration à 2000 K à 50 ps. J’ai alors obtenu un modèle de aSiN contenant 340 atomes dont les PCFs et les environnements des atomes de Si coordonnés 4 fois présentaient le meilleur accord avec les modèles AIMD parmi tous ceux que j’avais obtenus.

J’ai donc ensuite généré d’autres systèmes de longueur allant jusqu’à 16 nm (et contenant 2720 atomes) et j’ai calculé leur conductivité thermique. J’ai observé que la conductivité thermique augmente lorsque la longueur du système augmente, comme c’était le cas avec les calculs en AIMD présentés dans le chapitre précédent. Toutefois, les conductivités thermiques calculées avec le MLIP sont systématiquement plus petites que les valeurs obtenues par AIMD, et leur extrapolation n’aboutit pas à une conductivité thermique macroscopique en accord avec les mesures de la littérature. Des différences sont également visibles sur les densités d’états vibrationnels. L’hypothèse émise est que ce désaccord pourrait être lié à la description des forces interatomiques qu’il faudrait affiner, en générant un nouveau MLIP avec d’autres paramètres et configurations dans la base de données.

Ces considérations ne doivent pas être interprétées comme un constat d’échec de l’approche MLIP pour le calcul de la conductivité thermique. En effet, cette grandeur est très sensible non seulement aux propriétés statiques et dynamiques du système

mais aussi à la manière par laquelle la surface d'énergie potentielle *ab initio* est reproduite dans le cadre de la construction du potentiel MLIP. La surestimation du temps de relaxation  $\tau$  est l'expression d'une convergence vers l'équilibre thermique moins aisée, ce qui sous-entend un comportement moins ergodique. Ceci n'est pas totalement inattendu en considérant que le système MLIP ne peut pas faire appel au cours du temps à des variations de la structure électronique pour s'adapter aux changements dans les liaisons chimiques qui peuvent se produire en variant la température du système. Dans le cadre MLIP, les atomes ont tendance à diffuser plus, mais pas forcément pour redistribuer d'une manière optimale les écarts d'énergies cinétiques qui résultent des différentes températures locales imposées dans la phase 1 de l'AEMD. Tout se passe comme si la condition d'équipartition de l'énergie demandait plus de temps à s'établir, ce qui concorde avec moins de réarrangements structuraux à l'échelle globale du système. Ces hypothèses n'étant que des conjectures plausibles et applicables aux systèmes désordonnés uniquement, il convient de réitérer que l'amélioration de la stratégie MLIP reste un objectif prioritaire pour tout travail de recherche dans le domaine de la modélisation des phénomènes de transport thermique.

# Chapitre 5

## Défaut TLS dans le SiN amorphe

### Sommaire

5.1	Choix d’une configuration initiale . . . . .	88
5.2	De la trajectoire quantique au double puits de potentiel . . . . .	91
5.2.1	Solution de l’équation de Schrödinger dans le double puits issu de la C-PIMD . . . . .	95
5.3	Conclusion . . . . .	97

Jusqu’à présent, les travaux présentés dans ce manuscrit étaient orientés autour de la conductivité thermique du nitrure de silicium amorphe. Dans ce chapitre, tout en restant dans le contexte des matériaux amorphes, j’aborde un autre aspect et présente des résultats préliminaires et néanmoins prometteurs sur l’identification et la caractérisation de défauts dits TLS, responsables d’effets quantiques qui impactent non seulement la conductivité thermique à basse température mais également les performances de dispositifs quantiques, en particulier qubits et capteurs. En particulier, je parlerai de l’étude que j’ai conduit sur le aSiN par la méthode PIMD, dans le but de trouver et de caractériser la structure d’un défaut TLS typique et donner des lignes directrices générales pour toute étude théoriques dans ce domaine.

### 5.1 Choix d’une configuration initiale

Il existe dans la littérature de nombreuses études par dynamique moléculaire classique sur les TLS dans des matériaux amorphes [55, 56, 53, 54]. Quoique toute approche classiques ne puisse pas donner accès aux phénomènes éminemment quantiques, ces études visent à construire de larges statistiques de configurations atomiques et de les exploiter de diverses manières afin d’identifier celles qui peuvent être représentatives des doubles puits de potentiels dissymétriques qui caractérisent un TLS. Dans ces études, les auteurs emploient la MD classique à basse température, afin de voir si au cours d’une longue trajectoire certaines configurations atomiques apparaissent successivement. Une fois ces configurations trouvées, ils utilisent une méthodes de recherche de chemin minimum d’énergie, la Nudged Elastic Band (NEB) [57], pour avoir accès au profil d’énergie potentielle reliant la géométrie des systèmes initial et final. Initialement, il était prévu de tirer profit du MLIP, ciblé dans un premier pour le calcul de la conductivité thermique du aSiN, pour créer à moindre coût computationnel un grand nombre de configurations d’amorphes, en s’inscrivant dans cette idée de la génération et de l’analyse d’une grande base de configurations atomiques. Le développement du MLIP ayant été plus délicat que prévu, et des différences structurelles persistant en-

core à ce jour dans la meilleure version produite, on a décidé d’aborder le problème sous un angle différent.

En effet, l’hydrogène est souvent mentionné dans la littérature des TLS comme l’une des impuretés représentatives de défauts dans la phase amorphe, sa faible masse atomique en faisant un bon candidat pour des transitions par effet tunnel. Il est par ailleurs connu que l’hydrogène peut être introduit lors du procédé de fabrication du matériau, de manière involontaire ou pour passiver des liaisons pendantes. La nouvelle orientation que j’ai suivie a donc été d’introduire dans un système de aSiN que j’avais créé par AIMD un atome d’hydrogène au niveau d’une liaison pendante. De plus, alors que des configurations atomiques extraites d’une trajectoire classique sont habituellement exploitées pour reconstruire a posteriori un potentiel dans lequel un effet tunnel se produirait, dans mes travaux je suis allé plus loin en décrivant la dynamique quantique du système avec la méthode C-PIMD. Dans le chapitre 3, j’ai déjà été amené à traiter des liaisons pendantes sur des atomes de Si, à les identifier et à les passiver pour m’affranchir de problèmes d’adiabaticité avec l’approche Car-Parrinello, notamment dans le cas du système contenant 1020 atomes. Le coût en temps de calcul de la méthode C-PIMD étant considérablement plus élevé qu’en dynamique moléculaire standard, il n’était pas envisageable d’étudier un système contenant autant d’atomes. Dans le cas du système contenant 252 atomes, si la dynamique avait pu être simulée sans problème, la densité d’états électroniques, présentée sur la figure 5.1, montre toutefois un état au milieu de la bande interdite caractéristique d’un Si sous-coordonné. J’ai donc

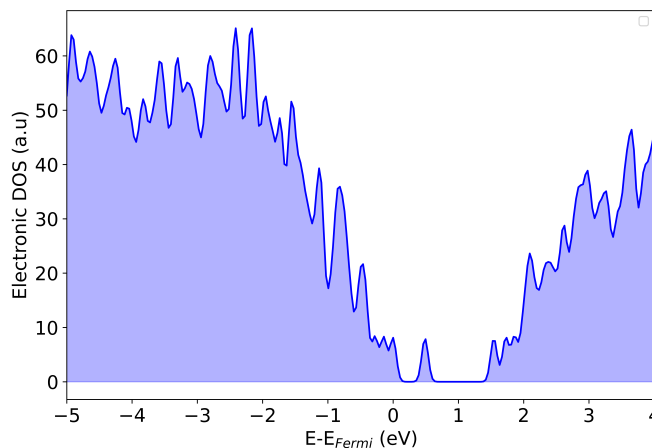


FIGURE 5.1 – Densité d’états électroniques du système de aSiN de 252 atomes avant l’ajout d’un groupe -OH. Un élargissement gaussien de 0.05 eV a été appliqué.

appliqué la même méthodologie utilisée pour la passivation des liaisons pendantes dans le modèle de 1020 atomes, et j’ai projeté la fonction d’onde de cet état sur les orbitales atomiques pour identifier une éventuelle localisation sur un atome spécifique, par le biais du ratio de participation inverse (IPR, Eq. 3.9). J’ai ainsi trouvé un atome de Si sous coordonné, sur lequel j’ai ajouté non pas un simple atome d’hydrogène, mais plutôt un groupement -OH, dans l’idée de favoriser un possible transfert du H sur des sites adjacents susceptibles d’accepter des protons. J’ai ensuite relaxé la configuration ainsi créée avec la méthode de recuit simulé, qui consiste à simuler une trajectoire de dynamique moléculaire (classique) en diminuant progressivement l’énergie cinétique du système pour l’amener à son état d’équilibre. La figure 5.2.(a) montre la diminution de la température dans le système. La relaxation est aboutie lorsque l’énergie totale du système ne diminue plus et atteint un plateau. C’était le cas déjà vers 5-6

ps, quand un événement s'est produit autour de 7 ps (Fig. 5.2.(b)). En visualisant

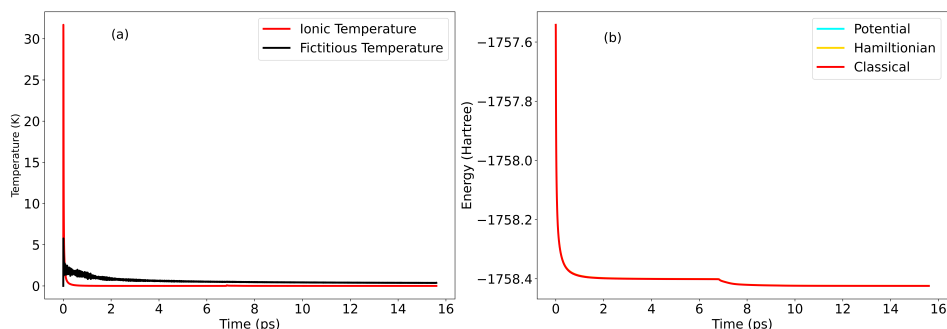


FIGURE 5.2 – Suivi de la trajectoire pendant la phase de relaxation par recuit simulé. (a): températures ionique et électronique fictive ; (b): énergies potentielle, del'hamiltonien et classique (i. e. cinétique plus potentielle).

la configuration atomique de la structure, j'ai constaté que l'oxygène et l'hydrogène s'étaient dissociés comme montré sur la figure 5.3. Afin de remédier à cette situation j'ai utilisé le logiciel de visualisation Avogadro [123] pour générer une configuration initiale différente du groupement -OH, en jouant sur les angles et distances de liaison.

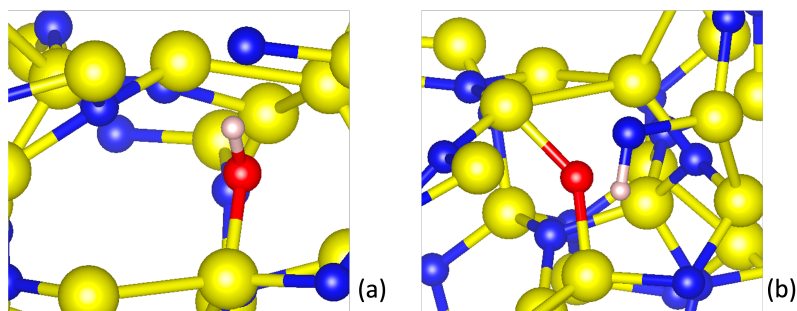


FIGURE 5.3 – Zoom sur le groupement -OH introduit dans la structure (a) et la séparation du O et de l'H après la relaxation. Les atomes de Si sont représentés en jaune, les N en bleu, l'O en rouge et le H en rose.

Après cette opération, j'ai répété la phase de relaxation de la structure fig. 5.4. Cette fois ci, il n'y a eu pas de saut dans l'énergie, et pas de dissociation du groupement -OH.

Pour s'assurer que le système est bien relaxé, une dynamique dans l'ensemble microcanonique (NVE) a été simulée pendant une quinzaine de ps (Fig. 5.5). Le système ne s'échauffe pas, ce qui se produirait s'il continuait à se relaxer puisqu'en NVE la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle est l'une des constantes du mouvement. La conservation de l'énergie est par ailleurs excellente, aucune variation n'étant visible sur une gamme de  $\pm 10^{-4}$ . La relaxation s'est donc bien passée et le système est bien à son minimum d'énergie, ce qui est essentiel avant de passer à l'étape suivante de trajectoire quantique en PIMD, et d'éviter tout échauffement qui permettrait au système de transiter thermiquement d'un état à un autre. Enfin, pour m'assurer qu'il ne restait pas de liaison pendante dans la structure, j'ai recalculé la densité d'états électroniques à la fin de l'étape de NVE, et on peut voir sur la figure 5.6 la représentant qu'il n'y a plus d'états dans la bande interdite.

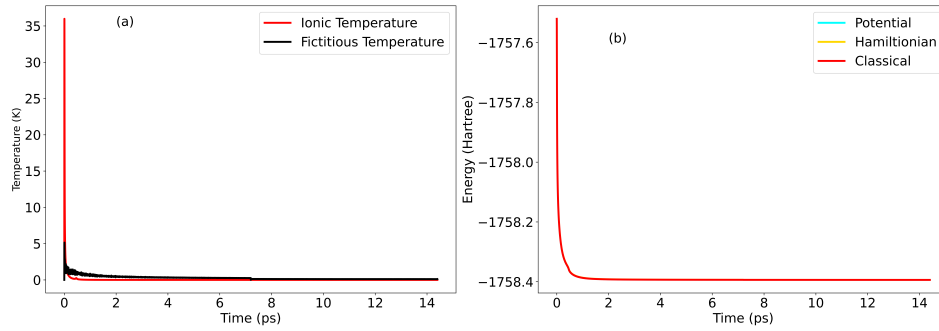


FIGURE 5.4 – Suivi de la trajectoire pendant la phase de relaxation par recuit simulé, après réajustement de la position initiale du groupement -OH. **(a)**: températures ionique et électronique fictive ; **(b)**: énergies potentielle, totale et classique (i. e. cinétique plus potentielle).

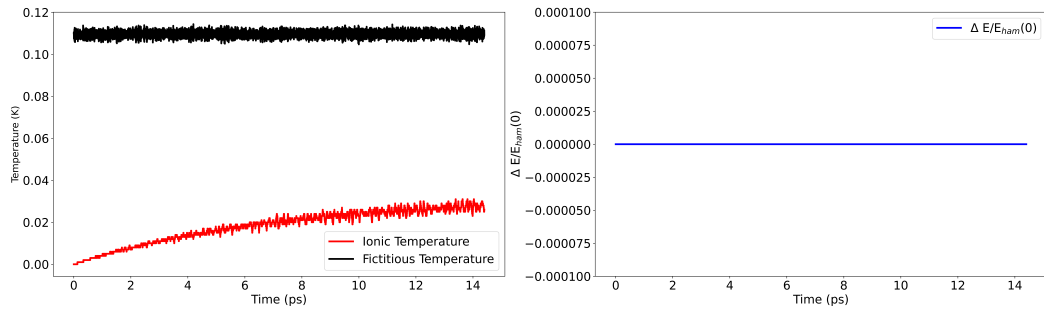


FIGURE 5.5 – Suivi de la trajectoire pendant la phase de dynamique libre : **(a)** températures ionique (rouge) et électronique fictive (noir) ; **(b)** conservation de l'énergie .

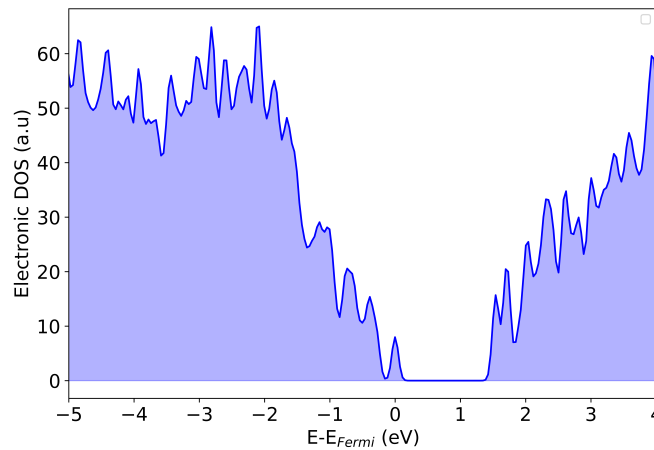


FIGURE 5.6 – Densité d'états électroniques du système avec un groupement -OH après l'étape en NVE. Un élargissement gaussien de 0.05 eV a été appliqué.

## 5.2 De la trajectoire quantique au double puits de potentiel

Pour la simulation du système SiN+OH, j'ai utilisé des paramètres identiques à ceux du Chap. 3, pour la DFT. Concernant la dynamique Car-Parrinello, une masse



fictives des orbitales de  $\mu = 400$  u. a. et un pas d'intégration numérique  $\Delta t = 3.0$  u. a. (0.073 fs) ont été utilisés en raison de leur bonne performance pour la conservation des constantes du mouvement.

La dynamique quantique des atomes de la configuration précédente a ensuite été simulée en utilisant l'approche centroïd-PIMD avec la propagation de modes normaux, et  $P=16$  pour la factorisation de Trotter [124], ce qui correspond à 16 copies (ou *beads*) de chaque atome du système pour permettre la discrétisation des intégrales de chemins de Feynmann. Cela donne donc lieu à  $N_{at} \times P$  trajectoires de Car-Parrinello. La température a été fixée à une valeur faible ( $T=5$  K, simulation dans l'ensemble NVT), compatible avec la valeur expérimentale utilisée pour les dispositifs quantiques tels que la jonction Josephson ou encore les qubits. Cette basse température permet d'éviter le possible franchissement de barrière de potentiel par activation thermique au lieu d'effets tunnel. Une trajectoire de 4.0 ps a ainsi été simulée. Après un transitoire d'environ 0.4 ps, le système a pris une configuration illustrée sur la figure 5.7. Cette

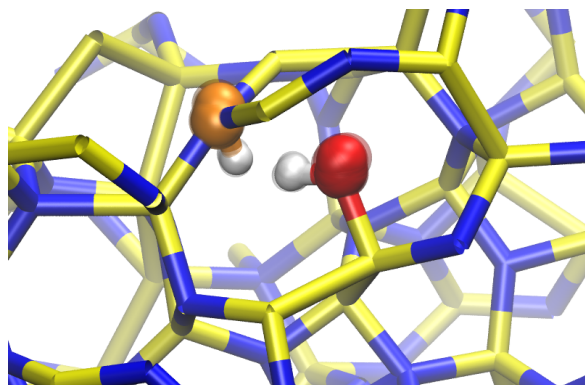


FIGURE 5.7 – Illustration de la structure du système pendant la dynamique quantique avec représentation de toutes les copies superposées. Les atomes de Si sont représentés en jaune, les N en bleu sauf en orange le N sur lequel l'H vient se lier, l'O en rouge et l'H en blanc.

figure qui présente les  $P = 16$  replicas superposés montre l'hydrogène dans deux configurations : dans la configuration initiale Si-O-H, et lié à un N voisin montré en orange sur la figure; les replicas représentent ainsi la distribution "quantique" de l'H qui se trouve délocalisé entre les deux configurations. La figure 5.8 montre les positions des replicas au cours du temps, par rapport à l'oxygène et à l'azote. On y voit que tous sont localisés au niveau de l'oxygène initialement, avant de se répartir entre l'oxygène et l'azote. C'est le signe que la fonction d'onde du proton, initialement localisé près de l'oxygène, se trouve délocalisée entre l'oxygène et l'azote. La situation est similaire au complexe de Zundel [125], qui est un mécanisme d'échange de proton pouvant apparaître même à très basse température et présentant les caractéristiques d'un TLS.

La figure 5.9 montre par ailleurs que le proton n'est pas le seul élément de la structure impliqué dans la transition entre les deux états. En effet on compte 6 atomes qui se déplacent et potentiellement voient leur coordination évoluer. Il est important de noter que dans la configuration initiale Si-OH, tous les atomes sont complètement coordonnés. Lors de la transition entre les deux états, les atomes de Si colorés en violet vont avoir un déplacement quadrique moyen de 0.245 Å. Par ailleurs, l'atome de Si initialement coordonné avec le N se lie avec un autre atome lorsque l'H forme une liaison avec ce N dans la deuxième configuration. De même, l'O est impacté et se lie avec un Si proche voisin lorsque l'H se lie au N. L'ensemble de ces réarrangements sont très locaux, et n'impliquent qu'une infime partie des atomes présents dans le matériau

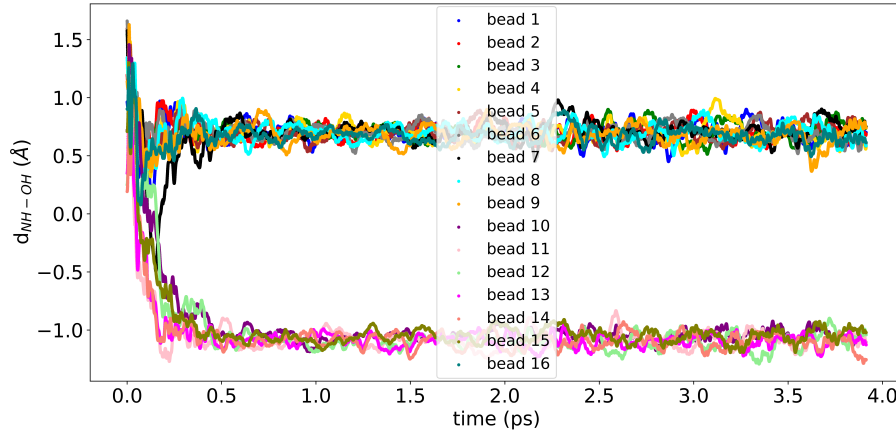


FIGURE 5.8 – Positions des 16 beads au cours de la trajectoire quantique obtenue s par C-PIMD.

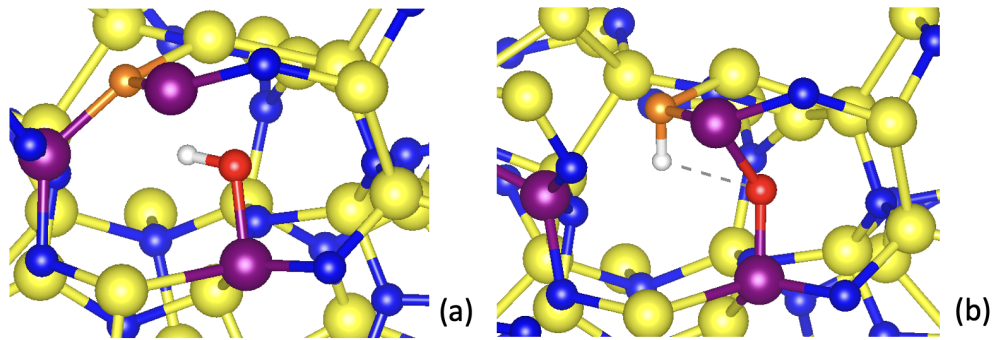


FIGURE 5.9 – Configurations atomiques dans les deux états identifiés sur la figure 5.7 : en (a), la première configuration avec la structure Si-O-H ; en (b) la seconde configuration avec liaison N-H. Les atomes de Si sont représentés en jaune les atomes de Si sauf en violet ceux qui sont impactés par la transition entre les deux états, les N en bleu sauf en orange le N sur lequel l’H vient se lier, l’O en rouge et l’H en blanc. Les pointillés indique une interaction type liaison hydrogène.

(6 sur 252). Il n’y a donc pas d’effet sur la structure à grande échelle. Cette constatation est à mettre en regard des travaux de Mocanu *et al* [56] qui ont montré que les TLS sont associés à un phénomène très localisé.

En échantillonnant la trajectoire quantique, et extrayant les positions du proton et de ses voisins, on peut construire un histogramme représentant à quelle distance de l’O ou du N il se trouve. En normalisant l’amplitude sur le nombre d’échantillons, on obtient la probabilité de présence présentée sur la figure 5.10, présentée en fonction de la variable  $x$  définie comme la différence entre la distance NH  $d_{\text{NH}} = |\mathbf{R}_{\text{N}} - \mathbf{R}_{\text{H}}|$  et la distance OH  $d_{\text{OH}} = |\mathbf{R}_{\text{O}} - \mathbf{R}_{\text{H}}|$  ( $x = d_{\text{NH}} - d_{\text{OH}}$ ). Cette variable permet de quantifier la position relative du proton par rapport à celle du N ou de l’O ainsi : si  $x > 0$  alors le proton est proche de l’O, tandis que si  $x < 0$  il est proche du N. On retrouve dans la probabilité de présence les deux configurations évoquées plus haut, et la distribution autour de valeurs moyennes pour chacune de celle-ci.

Cette probabilité de présence permet d’extraire le potentiel  $V_{\text{CMD}}$  associé, auquel

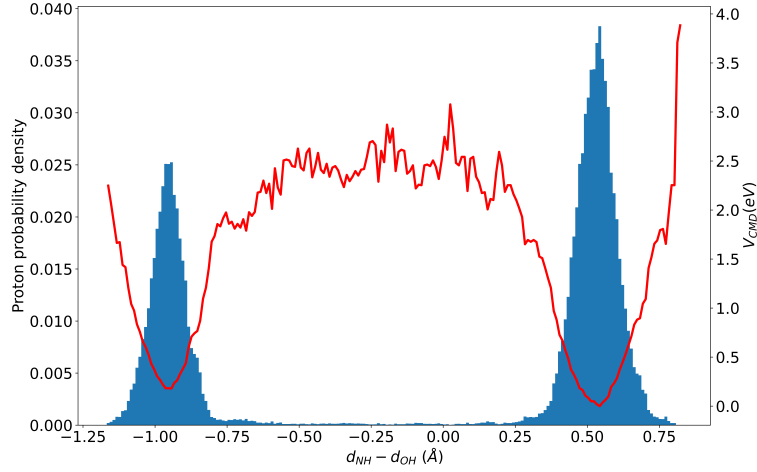


FIGURE 5.10 – En bleu la probabilité de présence du proton sur son site d’origine près du O ou près du N voisin, en rouge le potentiel associé.

elle est reliée par la relation :

$$p(x) = C \exp\left(\frac{-V_{\text{CMD}}(x)}{k_B T}\right) \quad (5.1)$$

avec  $C$  une constante de normalisation égale à 1 ici, qui peut être inversée pour aboutir à :

$$V_{\text{CMD}}(x) = -k_B T \ln[p(x)]. \quad (5.2)$$

Ici il est supposé qu’à cette température très faible, les contributions cinétique et entropique sont négligeables devant l’énergie potentielle, ce qui fait que l’énergie libre du système se réduit à son énergie potentielle. Le résultat est tracé en rouge sur la figure 5.10. C’est un double puits de potentiel assymétrique séparé par une barrière qui est beaucoup plus bruitée que les puits, ceci étant dû au fait qu’il y a moins de configurations dans la région de la barrière que dans celles des puits où l’H se trouve plus souvent.

Le tableau 5.1 présente différentes caractéristiques du potentiel extrait, à savoir la distance  $d$  entre les deux minima, l’assymétrie de potentiel entre les deux fonds de puits  $\epsilon$  et la hauteur de la barrière de potentiel  $V$  séparant les deux puits. Quoique la

TABLE 5.1 – Caractéristiques du double puits de potentiel extrait de la trajectoire quantique.

$d$ (Å)	1.5
$V$ (meV)	2.5
$\epsilon$ (meV)	0.2

statistique du sommet de la barrière ne soit pas la meilleure, la hauteur de barrière  $V = 2.5$  meV est beaucoup plus grande que  $k_B T$  à 5 K (0.4 meV), et, donc, cette barrière ne pourra pas être franchie autrement que par effet tunnel.

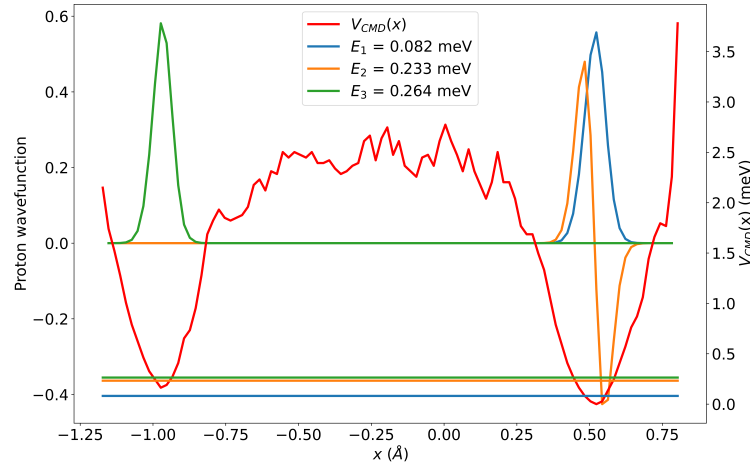


FIGURE 5.11 – Fonctions d’ondes et niveaux d’énergie du proton dans le double puits de potentiel dissymétrique obtenu par un échantillonnage en 100 points.

### 5.2.1 Solution de l’équation de Schrödinger dans le double puits issu de la C-PIMD

En plus des caractéristiques du tableau 5.1, il est nécessaire de déterminer les états propres (énergies et fonctions d’onde) du proton dans ce double puits, et en particulier l’écart  $E$  entre les deux premiers états  $E_+$  et  $E_-$  (Fig. 1.6). Pour ce faire, l’équation de Schrödinger est résolue dans le double puits de la trajectoire C-PIMD. J’ai précédemment mentionné le fait que le proton n’était pas le seul à se déplacer lors du changement d’état. Cependant, en considérant l’amplitude du déplacement des autres atomes par rapport à celui du proton (0.245 Å pour les Si voisins et 1.45 Å pour le proton), l’hypothèse est faite qu’on peut écrire l’équation de Schrödinger pour le seul proton, et à 1D, le long de la trajectoire qu’il suit, voir sa coordonnée de réaction. On doit donc calculer les énergies  $E_i$  et fonctions d’onde  $\psi_i$  en utilisant l’équation :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_p} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_{\text{CMD}}(x) \right] \psi_i(x) = E_i \psi_i(x) \quad (5.3)$$

En se plaçant pour simplifier dans le système d’unités où la constante de Planck  $\hbar$  vaut 1, la masse du proton en unité atomiques d’énergie est égale à  $m_p = 34480941.15$  u.a.

La résolution est ensuite faite numériquement par différences finies. Le pas de discrétisation est calé sur celui qui est utilisé pour échantillonner la position du proton, et c’est donc aussi celui du potentiel  $V_{\text{CMD}}$ . Un premier calcul est fait avec 100 points, soit un pas de discrétisation de 0.02 Å. La figure 5.11 représente les fonctions d’onde et énergies obtenues. On y trouve un premier niveau dans le puits de droite, puis deux niveaux (un dans le puits de droite et l’autre dans le puits de gauche). Or, étant donné que la PIMD tient déjà compte de l’énergie du point zéro, cette première valeur propre doit être négligée car elle conduirait à un double comptage. Par contre, ces deuxième et troisième états, qui nous intéressent directement pour le TLS, ont des énergies très proches, avec une différence inférieure à la précision de la DFT (0.1 meV), et qu’on peut donc considérer comme dégénérés.

La sensibilité du résultat au pas de discrétisation a ensuite été étudiée, en doublant l’échantillonnage (200 points, soit un pas de 0.01 Å). C’est le maximum de discrétisation qui peut être fait, pour qu’il n’y ait pas d’intervalle correspondant à un point de

l'espace où le proton ne s'est pas trouvé. La figure 5.12 confirme les premières conclu-

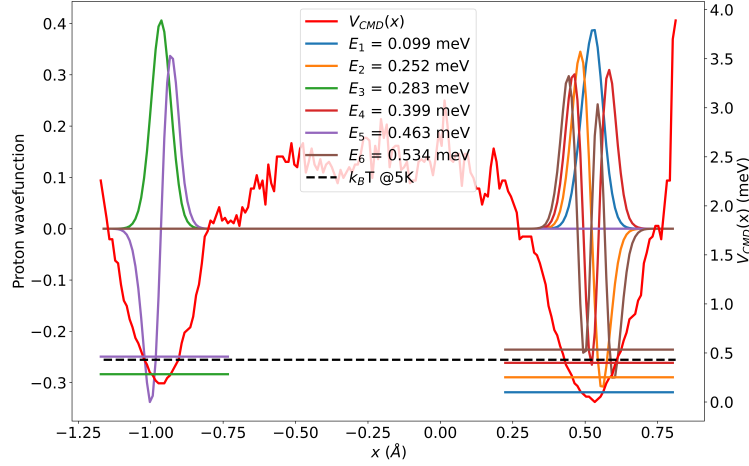


FIGURE 5.12 – Fonctions d'ondes et niveaux d'énergie du proton dans le double puits de potentiel dissymétrique obtenu par un échantillonnage en 200 points.

sions, à savoir un premier état dans le puits de droite, puis deux états  $E_2$  et  $E_3$  sont très proches en énergie. D'autres états sont présentés cette fois sur la figure, six au total, sur une plage de l'ordre de  $k_B T$  à la température d'étude (0.430 meV). Les 4e et 5e états sont à nouveau très proches en énergie, la différence entre les deux (0.07 meV) étant inférieure à la résolution de la DFT. On peut donc considérer que comme pour les états 2 et 3, il s'agit d'un seul et même état.

En prenant en compte le fait que les états 2 et 3 d'une part, et 4 et 5 d'autre part, sont un seul et même état, dont la fonction d'onde est donc une combinaison linéaire des deux états, on trouve les densités de probabilités présentées sur la figure 5.13. En

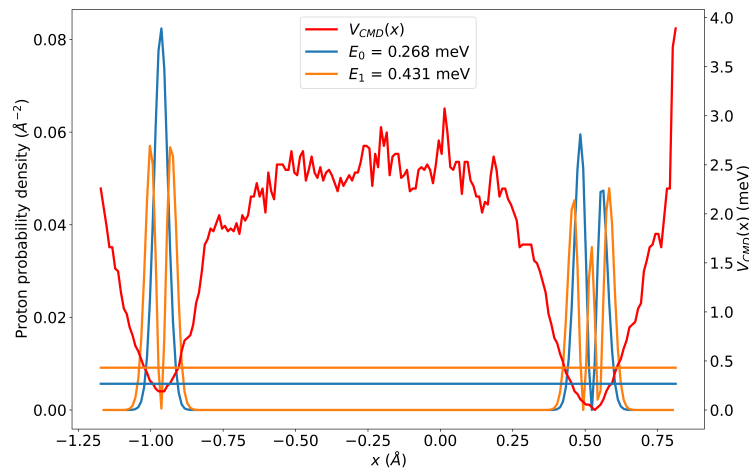


FIGURE 5.13 – Densité de probabilité de l'état fondamental et des deux états suivants issus de la combinaison des états 2 et 3 d'une part, et 4 et 5 d'autre part.

intégrant les densités de probabilité dans chaque puits, on trouve pour la combinaison des états 2 et 3 une proportion de 50 % dans le puits de droite et 50 % dans celui de gauche, et pour la combinaison des états 4 et 5, 50 % dans le puits de droite et 50 %

dans celui de gauche. Cela correspond donc à deux états délocalisés, tout deux étant localisés autant sur le puits de droite que sur le puits de gauche.

Dans ces conditions, la différence d'énergie correspondant au  $E$  de la figure 1.6 vaut 0.1 meV, l'écart entre les énergies moyennes des niveaux 2 et 3 d'une part (0.3 meV) et 4 et 5 d'autre part (0.4 meV). soit une fréquence équivalente de  $\nu = E/h = 25$  GHz. Dans la littérature, les valeurs mesurées pour les TLS sont une barrière d'énergie potentielle  $V$  comprise entre 2 et 25 meV et des écarts d'énergies  $E$  entre niveau de l'ordre de 0.5 à 20 GHz [49]. Les valeurs obtenues des simulations sont donc tout à fait cohérentes avec ces données expérimentales. La conclusion est donc que la microstructure associée à un TLS dans le SiN amorphe peut être le groupement -OH étudié ici.

Une remarque doit être faite quant à l'appellation *Two Level Systems*. En effet, cette appellation phénoménologique sous entend que le système n'a accès qu'à deux états. Notre étude montre que dans un puits de potentiel réel, on peut se trouver dans une situation plus complexe. Sans compter le premier état localisé dans l'un des deux puits (le plus bas) pour les raisons exposées plus haut, on peut retrouver plus de deux états délocalisés accessibles au système par agitation thermique, très proches et presque indiscernables numériquement ou bien séparés selon la nature et la structure locale du TLS.

## 5.3 Conclusion

Dans ce chapitre, un groupement -OH a été pressenti comme potentiel candidat de défaut TLS. Sa trajectoire quantique a été simulée par la méthode C-PIMD à une température de  $T = 5$  K. Après avoir simulé quelques picosecondes, j'ai observé que le proton se distribue entre deux configurations différentes, la première étant la configuration d'origine dans laquelle il est lié à l'oxygène, alors que dans la seconde il se lie à un azote. A partir de la distribution des positions du proton au cours de la trajectoire, j'ai extrait le profil d'énergie potentielle correspondant. Il s'agit d'un double puits de potentiel dissymétrique avec une hauteur de barrière de 2.5 meV. J'ai ensuite résolu numériquement l'équation de Schrödinger de ce double puits et obtenu notamment deux états délocalisés sur les deux puits, avec des différences en énergie caractéristiques des TLS. J'en ai donc conclu que le défaut étudié est un prototype de défaut TLS.

Ce premier résultat très positif valide la méthodologie utilisée pour caractériser les défauts TLS. C'est la première étape d'une étude plus complète, qui devra passer par une étude statistique. La première piste dans ce sens est de passer d'autres liaisons pendantes par des -OH, et de déterminer le puits de potentiel puis de résoudre l'équation de Schrödinger pour chacun. Pour cela, il sera intéressant de s'appuyer sur le MLIP pour générer un grand nombre de configurations, et utiliser une procédure plus systématique pour identifier des liaisons pendantes. D'autres groupements pourraient également être étudiés, voire le tunneling de l'atome d'azote.

Afin de prévenir ce genre de défauts, une solution serait d'utiliser des radicaux plus stables et moins propices à la déprotonation pour passer les liaisons pendantes tels que -H ou -CH<sub>3</sub>. Alternativement, afin d'éviter les liaisons pendantes, il serait préférable d'utiliser des compositions stœchiométriques, pour réduire le nombre d'atomes sous coordonnés comme c'est le cas pour le nitrure de silicium [126].



# Conclusions générales et perspectives

Dans ce manuscrit, j’ai présenté mes travaux visant d’une part à calculer la conductivité thermique du nitrure de silicium amorphe afin de déterminer si elle est réduite à petite taille et dans quelle gamme de longueurs, et d’autre part à identifier la nature microscopique de défauts *Two level systems* qui commutent par effet tunnel entre deux états à basse température.

Dans cette optique, j’ai commencé par utiliser la dynamique moléculaire *ab initio*, dans ses schémas Car-Parrinello et Born-Oppenheimer, pour générer des modèles structuraux du matériau. J’ai montré que l’excès de Si par rapport au matériau stœchiométrique conduit à ce que les atomes de Si soient en moyenne (et d’une manière majoritaire) coordonnés 4 fois, à 3 N et un Si, tandis que les N sont coordonnés 3 fois, à 3 Si [127].

J’ai ensuite calculé la conductivité thermique de modèles de longueurs dans la direction du transport thermique comprise entre 2 et 8 nm, le plus grand contenant 1360 atomes. Cette taille me positionne à l’état de l’art des modèles générés par AIMD. Pour mettre en œuvre l’approche AEMD, j’ai dû dans certains cas revenir sur la structure du système pour passiver des liaisons pendantes, avec de l’hydrogène. J’ai obtenu que la conductivité thermique augmente systématiquement de 2 à 8 nm, et que sa variation suit la loi développée par Alvarez et Jou [20] pour décrire le régime mixte ballistique/diffusif des phonons à petite échelle. Cet accord pourrait s’expliquer par la présence de modes propagatifs dans le aSiN, analogues aux phonons. Il a par ailleurs déjà été observé dans deux chalcogénures [14, 13, 15] dont la conductivité thermique a été déterminée avec la même méthode. La loi d’Alvarez et Jou permet d’extrapoler une conductivité thermique macroscopique d’environ  $3 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , en excellent accord avec les valeurs mesurées expérimentalement [114].

Bien qu’une valeur de la conductivité thermique massive ait pu être estimée, il s’agit d’une extrapolation. Pour dépasser la taille limite accessible à l’AIMD, et observer la saturation de conductivité thermique à grande taille, j’ai alors développé un potentiel interatomique par apprentissage machine (MLIP) sur des données issues de l’AIMD. Une fois la méthode prise en mains grâce à de nombreux tests sur des bases de données diverses et variées, l’interpolation de la surface d’énergie potentielle a pu être faite en ajustant correctement les paramètres des kernels et des descripteurs. Après avoir stabilisé le potentiel par quelques itérations d’apprentissage, un cycle complet de fusion et trempe a pu être effectué sur un système de 252 atomes. Cependant la structure résultante différait significativement de la référence obtenue par AIMD. J’ai ensuite optimisé les paramètres de l’interpolation de la PES et ceux du cycle thermique pour me placer dans des conditions de diffusions atomiques comparable à celles de l’AIMD. Le résultat obtenu est un système de 340 atomes dont les fonctions de distributions de paires et les environnements des atomes de Si quatre fois coordonnés sont très proches de ceux de la référence AIMD. J’ai alors utilisé l’AEMD pour calculer la conductivité thermique de systèmes contenant de 340 à 2720 atomes (soit deux fois plus qu’en AIMD), pour trois types de cycle thermique. Le résultat est que la

conductivité thermique augmente avec la taille, comme en AIMD, mais les valeurs sont systématiquement inférieures aux valeurs trouvées en AIMD. Le MLIP n'est donc pas encore dans une version permettant de valider l'accord avec l'AIMD, même s'il permet d'étudier des systèmes plus grands. L'hypothèse est faite qu'une étape d'apprentissage supplémentaire visant à réduire l'erreur sur les forces interatomiques pourraient être une solution.

Le deuxième objectif de ma thèse s'intéressait au comportement des matériaux amorphes à basse température, et à l'identification d'un défaut dit *Two Level System*. En m'appuyant sur les modèles générés pour la conductivité thermique, j'ai identifié une liaison pendante dans un système contenant 252 atomes, et je l'ai passivé par un groupement -OH. L'hypothèse était que cette configuration pourrait permettre au proton d'être suffisamment libre de son mouvement pour éventuellement être sujet à un effet tunnel. J'ai simulé la trajectoire quantique du système avec l'approche PIMD, en utilisant 16 replicas, pendant une courte durée à  $T = 5$  K. J'ai observé que l'H initialement lié à un O se délocalisait ensuite entre cette position et une liaison avec un atome de N avoisinant. En extrayant la distribution de positions du proton, j'ai obtenu le double puits de potentiel asymétrique, caractéristique d'un TLS, dans lequel il se trouve. La résolution de l'équation de Schrödinger dans ce double puits montre que les deux états délocalisés sur les deux puits ont un écart de l'ordre de 25 GHz, proche de la gamme mesurée expérimentalement.

En résumé, j'ai montré pendant ma thèse que la conductivité thermique du SiN amorphe varie à petite taille, et j'ai recherché à obtenir la saturation à la valeur macroscopique en développant un MLIP. A basse température, un mécanisme d'échange de proton par effet tunnel a été identifié comme potentielle source de défauts TLS.

Les perspectives de mes travaux de thèse vont dans les deux axes. En ce qui concerne la conductivité thermique, et son calcul avec un MLIP, une première piste serait d'affiner la description des forces interatomiques, voir des viriels, en conservant la même approche GAP. Alternativement, d'autres approches permettant de générer des MLIPs, comme l'approche MACE, pourraient être utilisées. Cela permettrait d'utiliser une base de données encore plus importante, dont une partie pourrait provenir des trajectoires que j'ai obtenues en AIMD, mais aussi de trajectoires obtenues avec le MLIP que j'ai développé. Des configurations seraient alors extraites et leur énergie, forces, et viriels calculés en DFT. Un MLIP optimisé pourrait par ailleurs permettre de simuler la propagation de paquets d'ondes dans le matériau pour identifier des modes de vibrations avec un long libre parcours moyen et conforter la présence de modes propagatifs dans le matériau. Ces axes seront aussi suivis dans le cadre de l'ANR TACOS, coordonné par Evelyne MARTIN, sur un matériau à changement de phase pour la photonique, le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Ce matériau a fait l'objet de calculs lors du stage de master 2 en 2024 de mon collègue Julien TAILLIEU, de la thèse actuelle de mon collègue Louis PETIT, et également de calculs préliminaires que j'ai faits moi-même.

Enfin, la méthodologie utilisée pour simuler la trajectoire quantique du proton pourra être utilisée de manière plus systématique. Pour cela, il faudrait générer un grand nombre de structures de SiN amorphe pour identifier d'autres liaisons pendantes et les passiver. La génération de nombreux modèles pourraient être faite avec le MLIP. Ensuite, d'autre groupements pourraient être utilisés pour passiver les liaisons pendantes. Enfin, la méthode pourrait être appliquée à d'autre types de matériaux utilisés dans les dispositifs quantiques. Ces travaux sont prévus dans le cadre d'un sujet de thèse proposé à l'école doctorale par Mauro BOERO.



# Production scientifique

## Articles dans des revues internationales à comité de lecture

- Achille Lambrecht, Carlo Massobrio, Mauro Boero, Guido Ori and Evelyne Martin  
*Atomic structure of amorphous SiN: Combining Car–Parrinello and Born–Oppenheimer first-principles molecular dynamics*  
Comput. Mater. Sci. **211**, 111555 (2022)  
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111555>
- Carlo Massobrio, Irene Amiehe Essomba, Mauro Boero, Cheick Diarra, Mohammed Guerboub, Kana Ishisone, Achille Lambrecht, Evelyne Martin, Icare Morrot-Woisard, Guido Ori, Christine Tugène and Steve Dave Wansi Wendji  
*On the Actual Difference between the Nosé and the Nosé–Hoover Thermostats: A Critical Review of Canonical Temperature Control by Molecular Dynamics*  
Phys. Status Solidi (b) **261**, 2300209 (2023)  
<https://doi.org/10.1002/pssb.202300209>
- Achille Lambrecht, Guido Ori, Carlo Massobrio, Mauro Boero and Evelyne Martin  
*Assessing the thermal conductivity of amorphous SiN by approach-to-equilibrium molecular dynamics*  
J. Chem. Phys. **160**, 094505 (2024)  
<https://doi.org/10.1063/5.0193566>
- Ibrahim Bel-Hadj, Mohammed Guerboub, Achille Lambrecht, Guido Ori, Carlo Massobrio and Evelyne Martin  
*Thermal conductivity of crystalline  $Ge_2Sb_2Te_5$ : lattice contribution and size effects in the cubic phase quantified by approach-to-equilibrium molecular dynamics*  
J. Phys. D: Appl. Phys. **57**, 235303 (2024)  
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ad316b>

## Communications orales

- Achille Lambrecht, Guido Ori, Carlo Massobrio, Mauro Boero and Evelyne Martin  
*Modelization of the structure and thermal conductivity of amorphous silicon ni-*

*tride*

Symposium T: "Advanced computational methods for material design" - EMRS  
Fall meeting - 16-19 Septembre 2024, Varsovie

- *à venir* : Achille Lambrecht, Carlo Massobrio, Mauro Boero and Evelyne Martin  
*Calculation of the thermal conductivity of amorphous silicon nitride by approach-to-equilibrium molecular dynamics*  
5<sup>th</sup> International Workshop on Challenges of Atomistic Simulations of Glasses and Amorphous Materials, 6-8 Août 2025, Yokohama (Japon)

## Communication par affiche

- Achille Lambrecht, Carlo Massobrio, Guido Ori and Evelyne Martin  
*Thermal transport in aSiN : Exploring size effects with first-principles molecular dynamics accuracy*  
GAP (M)ACE D&U Meeting, 12-15 Septembre 2023, Warwick (UK)

# Bibliographie

- [1] Lei YANG et al. « High Performance Thermoelectric Materials: Progress and Their Applications ». In : *Advanced Energy Materials* 8.6 (2018), p. 1701797.
- [2] Manuel LE GALLO et Abu SEBASTIAN. « An overview of phase-change memory device physics ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 53.21 (20 mai 2020), p. 213002. ISSN : 0022-3727, 1361-6463. DOI : [10.1088/1361-6463/ab7794](https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab7794).
- [3] Philip B. ALLEN et al. « Diffusons, locons and propagons: Character of atomic vibrations in amorphous Si ». In : *Philosophical Magazine B* 79.11 (jan. 1999), p. 1715-1731. ISSN : 1364-2812, 1463-6417. DOI : [10.1080/13642819908223054](https://doi.org/10.1080/13642819908223054).
- [4] Paul DESMARCHELIER. « Atomistic simulations of nano-architected semiconductors: Thermal and vibrational properties ». In : ().
- [5] Michele SIMONCELLI, Nicola MARZARI et Francesco MAURI. « Unified theory of thermal transport in crystals and glasses ». In : *Nature Physics* 15.8 (août 2019), p. 809-813. ISSN : 1745-2473, 1745-2481. DOI : [10.1038/s41567-019-0520-x](https://doi.org/10.1038/s41567-019-0520-x).
- [6] Philip B. ALLEN et Joseph L. FELDMAN. « Thermal Conductivity of Glasses: Theory and Application to Amorphous Si ». In : *Phys. Rev. Lett.* 62 (6 fév. 1989), p. 645-648. DOI : [10.1103/PhysRevLett.62.645](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.645).
- [7] R. PEIERLS. « Zur kinetischen Theorie der Wärmeleitung in Kristallen ». In : *Annalen der Physik* 395.8 (1929), p. 1055-1101. DOI : <https://doi.org/10.1002/andp.19293950803>.
- [8] Michele SIMONCELLI, Francesco MAURI et Nicola MARZARI. « Thermal conductivity of glasses: first-principles theory and applications ». In : *npj Computational Materials* 9.1 (2023), p. 106.
- [9] Zezhu ZENG et al. *Thermal transport of amorphous hafnia across the glass transition*. 5 fév. 2025. DOI : [10.48550/arXiv.2502.03114](https://doi.org/10.48550/arXiv.2502.03114).
- [10] E. LAMPIN et al. « Thermal conductivity from approach-to-equilibrium molecular dynamics ». en. In : *Journal of Applied Physics* 114.3 (juill. 2013), p. 033525. ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : [10.1063/1.4815945](https://doi.org/10.1063/1.4815945).
- [11] Hans Joachim EICHLER, Peter GÜNTER et Dieter W POHL. *Laser-induced dynamic gratings*. T. 50. Springer, 2013.
- [12] Assil BOUZID et al. « Thermal conductivity of glassy GeTe4 by first-principles molecular dynamics ». In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (15 2017), p. 9729-9732. DOI : [10.1039/C7CP01063J](https://doi.org/10.1039/C7CP01063J).
- [13] Evelyne MARTIN et al. « On the occurrence of size effects in the calculation of thermal conductivity by first-principles molecular dynamics: The case of glassy GeTe4 ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 498 (2018), p. 190-193. ISSN : 0022-3093. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.05.014>.

- 
- [14] Thuy-Quynh DUONG et al. « Thermal conductivity and transport modes in glassy GeTe<sub>4</sub> by first-principles molecular dynamics ». In : *Phys. Rev. Mater.* 3 (10 oct. 2019), p. 105401. DOI : [10.1103/PhysRevMaterials.3.105401](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.105401).
  - [15] Thuy-Quynh DUONG et al. « First-principles thermal transport in amorphous Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> at the nanoscale ». In : *RSC Adv.* 11 (18 2021), p. 10747-10752. DOI : [10.1039/D0RA10408F](https://doi.org/10.1039/D0RA10408F).
  - [16] Evelynne MARTIN et al. « Thermal conductivity of amorphous SiO<sub>2</sub> by first-principles molecular dynamics ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 581 (2022), p. 121434. ISSN : 0022-3093. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121434>.
  - [17] Assil BOUZID et al. « Role of the van der Waals interactions and impact of the exchange-correlation functional in determining the structure of glassy GeTe<sub>4</sub> ». In : *Phys. Rev. B* 92 (13 oct. 2015), p. 134208. DOI : [10.1103/PhysRevB.92.134208](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.134208).
  - [18] Sheng-Nan ZHANG et al. « Thermal conductivity and specific heat of bulk amorphous chalcogenides Ge<sub>20</sub>Te<sub>80-x</sub>Sex (x=0,1,2,8) ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 355.2 (2009), p. 79-83. ISSN : 0022-3093. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.10.014>.
  - [19] Pier Luca PALLA et al. « Interface thermal behavior in nanomaterials by thermal grating relaxation ». en. In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 131 (mars 2019), p. 932-943. ISSN : 00179310. DOI : [10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.11.064](https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.11.064).
  - [20] F. X. ALVAREZ et D. JOU. « Memory and nonlocal effects in heat transport: From diffusive to ballistic regimes ». en. In : *Applied Physics Letters* 90.8 (fév. 2007), p. 083109. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : [10.1063/1.2645110](https://doi.org/10.1063/1.2645110).
  - [21] Frank L. RILEY. « Silicon Nitride and Related Materials ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 83.2 (2000), p. 245-265. DOI : <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01182.x>.
  - [22] T. AIYAMA et al. « An X-ray diffraction study of the amorphous structure of chemically vapor-deposited silicon nitride ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 33.2 (1979), p. 131-139. ISSN : 0022-3093. DOI : [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(79\)90043-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(79)90043-7).
  - [23] M. MISAWA et al. « Structure characterization of CVD amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by pulsed neutron total scattering ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 34.3 (1979), p. 313-321. ISSN : 0022-3093. DOI : [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(79\)90018-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(79)90018-8).
  - [24] O. BLÁZQUEZ et al. « Electro-optical Properties of Non-stoichiometric Silicon Nitride Films for Photovoltaic Applications ». In : *Energy Procedia* 44 (2014). Proceedings of E-MRS Spring Meeting 2013 Symposium D Advanced Inorganic Materials and Structures for Photovoltaics 27-31 May 2013, Strasbourg, France, p. 145-150. ISSN : 1876-6102. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.12.021>.
  - [25] Andrei A. GISMATULIN et al. « Charge transport mechanism in the forming-free memristor based on silicon nitride ». In : *Scientific Reports* 11.1 (28 jan. 2021), p. 2417. ISSN : 2045-2322. DOI : [10.1038/s41598-021-82159-7](https://doi.org/10.1038/s41598-021-82159-7).
-

- [26] A. KAUSHIK, H. KAHN et A. HEUER. « Wafer-level mechanical characterization of silicon nitride MEMS ». In : *Journal of Microelectromechanical Systems* 14 (2005), p. 359-367. DOI : [10.1109/JMEMS.2004.839315](https://doi.org/10.1109/JMEMS.2004.839315).
- [27] C. KRÜCKEL et al. « Linear and nonlinear characterization of low-stress high-confinement silicon-rich nitride waveguides. » In : *Optics express* 23 20 (2015), p. 25827-37. DOI : [10.1364/OE.23.025827](https://doi.org/10.1364/OE.23.025827).
- [28] S. HABERMEHL. « Stress relaxation in Si-rich silicon nitride thin films ». In : *Journal of Applied Physics* 83.9 (mai 1998), p. 4672-4677. ISSN : 0021-8979. DOI : [10.1063/1.367253](https://doi.org/10.1063/1.367253).
- [29] Onur MUTLU et al. « Processing data where it makes sense: Enabling in-memory computation ». In : *Microprocessors and Microsystems* 67 (2019), p. 28-41. ISSN : 0141-9331. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.micpro.2019.01.009>.
- [30] B.L. ZINK et F. HELLMAN. « Specific heat and thermal conductivity of low-stress amorphous Si-N membranes ». In : *Solid State Communications* 129.3 (2004), p. 199-204. ISSN : 0038-1098. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2003.08.048>.
- [31] Hossein FTOUNI et al. « Thermal conductivity of silicon nitride membranes is not sensitive to stress ». en. In : *Physical Review B* 92.12 (sept. 2015), p. 125439. ISSN : 1098-0121, 1550-235X. DOI : [10.1103/PhysRevB.92.125439](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.125439).
- [32] Geoffrey W. BURR et al. « Recent Progress in Phase-Change Memory Technology ». In : *IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems* 6.2 (2016), p. 146-162. DOI : [10.1109/JETCAS.2016.2547718](https://doi.org/10.1109/JETCAS.2016.2547718).
- [33] Pascal FRIEDERICH et al. « Machine-learned potentials for next-generation matter simulations ». In : *Nature Materials* 20.6 (2021), p. 750-761.
- [34] Jörg BEHLER et Michele PARRINELLO. « Generalized Neural-Network Representation of High-Dimensional Potential-Energy Surfaces ». en. In : *Physical Review Letters* 98.14 (avr. 2007), p. 146401. ISSN : 0031-9007, 1079-7114. DOI : [10.1103/PhysRevLett.98.146401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.146401).
- [35] Albert P. BARTÓK, Risi KONDOR et Gábor CSÁNYI. « On representing chemical environments ». In : *Phys. Rev. B* 87 (18 mai 2013), p. 184115. DOI : [10.1103/PhysRevB.87.184115](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.184115).
- [36] Albert P. BARTÓK et al. « Machine Learning a General-Purpose Interatomic Potential for Silicon ». In : *Phys. Rev. X* 8 (4 déc. 2018), p. 041048. DOI : [10.1103/PhysRevX.8.041048](https://doi.org/10.1103/PhysRevX.8.041048).
- [37] Volker L. DERINGER et Gábor CSÁNYI. « Machine learning based interatomic potential for amorphous carbon ». In : *Phys. Rev. B* 95 (9 mars 2017), p. 094203. DOI : [10.1103/PhysRevB.95.094203](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.094203).
- [38] Ilyes BATATIA et al. « MACE: Higher Order Equivariant Message Passing Neural Networks for Fast and Accurate Force Fields ». In : *Advances in Neural Information Processing Systems*. Sous la dir. d'Alice H. OH et al. 2022.
- [39] Ralf DRAUTZ. « Atomic cluster expansion for accurate and transferable interatomic potentials ». en. In : *Physical Review B* 99.1 (jan. 2019), p. 014104. ISSN : 2469-9950, 2469-9969. DOI : [10.1103/PhysRevB.99.014104](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.014104).
- [40] Ilyes BATATIA et al. *A foundation model for atomistic materials chemistry*. 2024.

- 
- [41] Dávid Péter KOVÁCS et al. *MACE-OFF: Transferable Short Range Machine Learning Force Fields for Organic Molecules*. 2025.
- [42] T. -L. PHAM et al. *Structural properties of amorphous Na<sub>3</sub>OCl electrolyte by first-principles and machine learning molecular dynamics*. 2024.
- [43] Mohammed GUERBOUB. « Disordered and hybrid materials: structural, bonding, and thermal properties through atomistic simulations ». en. Thèse de doct.
- [44] Ibrahim BEL-HADJ et al. « Thermal conductivity of crystalline Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>: lattice contribution and size effects in the cubic phase quantified by approach-to-equilibrium molecular dynamics ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 57.23 (mars 2024), p. 235303. DOI : [10.1088/1361-6463/ad316b](https://doi.org/10.1088/1361-6463/ad316b).
- [45] Diego MILARDOVICH et al. « Machine learning interatomic potential for silicon-nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) by active learning ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 158.19 (mai 2023), p. 194802. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : [10.1063/5.0146753](https://doi.org/10.1063/5.0146753).
- [46] Hui XU et al. « High-Accuracy Neural Network Interatomic Potential for Silicon Nitride ». In : *Nanomaterials* 13.8 (2023). ISSN : 2079-4991. DOI : [10.3390/nano13081352](https://doi.org/10.3390/nano13081352).
- [47] P. w. ANDERSON, B. I. HALPERIN et c. M. VARMA AND. « Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses ». In : *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* 25.1 (1972), p. 1-9. DOI : [10.1080/14786437208229210](https://doi.org/10.1080/14786437208229210).
- [48] W A PHILLIPS. « Two-level states in glasses ». In : *Reports on Progress in Physics* 50.12 (1<sup>er</sup> déc. 1987), p. 1657-1708. ISSN : 0034-4885, 1361-6633. DOI : [10.1088/0034-4885/50/12/003](https://doi.org/10.1088/0034-4885/50/12/003).
- [49] Clemens MÜLLER, Jared H COLE et Jürgen LISENFELD. « Towards understanding two-level-systems in amorphous solids: insights from quantum circuits ». In : *Reports on Progress in Physics* 82.12 (1<sup>er</sup> déc. 2019), p. 124501. ISSN : 0034-4885, 1361-6633. DOI : [10.1088/1361-6633/ab3a7e](https://doi.org/10.1088/1361-6633/ab3a7e).
- [50] Nathalie P. de LEON et al. « Materials challenges and opportunities for quantum computing hardware ». en. In : *Science* 372.6539 (avr. 2021), eabb2823. ISSN : 0036-8075, 1095-9203. DOI : [10.1126/science.abb2823](https://doi.org/10.1126/science.abb2823).
- [51] Sunmi KIM et al. « Enhanced coherence of all-nitride superconducting qubits epitaxially grown on silicon substrate ». In : *Communications Materials* 2 (2021). DOI : [10.1038/s43246-021-00204-4](https://doi.org/10.1038/s43246-021-00204-4).
- [52] John M. MARTINIS et al. « Decoherence in Josephson Qubits from Dielectric Loss ». In : *Phys. Rev. Lett.* 95 (21 nov. 2005), p. 210503. DOI : [10.1103/PhysRevLett.95.210503](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.210503).
- [53] T. DAMART et D. RODNEY. « Atomistic study of two-level systems in amorphous silica ». In : *Phys. Rev. B* 97 (1 jan. 2018), p. 014201. DOI : [10.1103/PhysRevB.97.014201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.014201).
- [54] Alejandro Pérez PAZ et al. « Identification of structural motifs as tunneling two-level systems in amorphous alumina at low temperatures ». In : *Physical Review B* 90.22 (4 déc. 2014), p. 224202. ISSN : 1098-0121, 1550-235X. DOI : [10.1103/PhysRevB.90.224202](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.224202).
-



- [55] Dmytro KHOMENKO et al. « Depletion of Two-Level Systems in Ultrastable Computer-Generated Glasses ». In : *Physical Review Letters* 124.22 (2 juin 2020), p. 225901. ISSN : 0031-9007, 1079-7114. DOI : [10.1103/PhysRevLett.124.225901](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.225901).
- [56] Felix C. MOCANU et al. « Microscopic observation of two-level systems in a metallic glass model ». In : *The Journal of Chemical Physics* 158.1 (7 jan. 2023), p. 014501. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : [10.1063/5.0128820](https://doi.org/10.1063/5.0128820).
- [57] Hannes JÓNSSON, Greg MILLS et Karsten W JACOBSEN. « Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions ». In : *Classical and quantum dynamics in condensed phase simulations*. World Scientific, 1998, p. 385-404.
- [58] Dominik MARX et Michele PARRINELLO. « Ab initio path-integral molecular dynamics ». In : *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 95.2 (juin 1994), p. 143-144. ISSN : 0722-3277, 1434-6036. DOI : [10.1007/BF01312185](https://doi.org/10.1007/BF01312185).
- [59] P. Michael ALLEN. *Computational soft matter: from synthetic polymers to proteins. lect: Lecture notes*. en. NIC series 23. NIC, 2004. ISBN : 978-3-00-012641-3.
- [60] Loup VERLET. « Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules ». en. In : *Physical Review* 159.1 (juill. 1967), p. 98-103. ISSN : 0031-899X. DOI : [10.1103/PhysRev.159.98](https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.98).
- [61] Frank H. STILLINGER et Thomas A. WEBER. « Computer simulation of local order in condensed phases of silicon ». In : *Phys. Rev. B* 31 (8 avr. 1985), p. 5262-5271. DOI : [10.1103/PhysRevB.31.5262](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.5262).
- [62] J. TERSOFF. « Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties ». In : *Phys. Rev. B* 38 (14 nov. 1988), p. 9902-9905. DOI : [10.1103/PhysRevB.38.9902](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.9902).
- [63] M. PARRINELLO et A. RAHMAN. « Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method ». en. In : *Journal of Applied Physics* 52.12 (déc. 1981), p. 7182-7190. ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : [10.1063/1.328693](https://doi.org/10.1063/1.328693).
- [64] Shuichi NOSÉ. « A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble ». en. In : *Molecular Physics* 52.2 (juin 1984), p. 255-268. ISSN : 0026-8976, 1362-3028. DOI : [10.1080/00268978400101201](https://doi.org/10.1080/00268978400101201).
- [65] Shuichi NOSÉ. « A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 81.1 (juill. 1984), p. 511-519. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : [10.1063/1.447334](https://doi.org/10.1063/1.447334).
- [66] Shuichi NOSÉ. « Constant Temperature Molecular Dynamics Methods ». en. In : *Progress of Theoretical Physics Supplement* 103 (1991), p. 1-46. ISSN : 0375-9687. DOI : [10.1143/PTPS.103.1](https://doi.org/10.1143/PTPS.103.1).
- [67] William G. HOOVER. « Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions ». en. In : *Physical Review A* 31.3 (mars 1985), p. 1695-1697. ISSN : 0556-2791. DOI : [10.1103/PhysRevA.31.1695](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695).
- [68] Carlo MASSOBRIO et al. « On the Actual Difference between the Nosé and the Nosé-Hoover Thermostats: A Critical Review of Canonical Temperature Control by Molecular Dynamics ». In : *physica status solidi (b)* 261.1 (2024), p. 2300209. DOI : <https://doi.org/10.1002/pssb.202300209>.

- [69] Llewellyn H THOMAS. « The calculation of atomic fields ». In : *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. T. 23. 5. Cambridge University Press. 1927, p. 542-548.
- [70] Enrico FERMI. « Statistical method to determine some properties of atoms ». In : *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6.602-607 (1927), p. 5.
- [71] P. HOHENBERG et W. KOHN. « Inhomogeneous Electron Gas ». en. In : *Physical Review* 136.3B (nov. 1964), B864-B871. ISSN : 0031-899X. DOI : [10.1103/PhysRev.136.B864](https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864).
- [72] W. KOHN et L. J. SHAM. « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects ». en. In : *Physical Review* 140.4A (nov. 1965), A1133-A1138. ISSN : 0031-899X. DOI : [10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133).
- [73] C. ADAMO, M. COSSI et V. BARONE. « An accurate density functional method for the study of magnetic properties: the PBE0 model ». In : *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 493.1 (1999), p. 145-157. ISSN : 0166-1280. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(99\)00235-3](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(99)00235-3).
- [74] D. M. CEPERLEY et B. J. ALDER. « Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method ». In : *Phys. Rev. Lett.* 45 (7 août 1980), p. 566-569. DOI : [10.1103/PhysRevLett.45.566](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566).
- [75] J. P. PERDEW et Alex ZUNGER. « Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems ». In : *Phys. Rev. B* 23 (10 mai 1981), p. 5048-5079. DOI : [10.1103/PhysRevB.23.5048](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048).
- [76] A. D. BECKE. « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior ». en. In : *Physical Review A* 38.6 (sept. 1988), p. 3098-3100. ISSN : 0556-2791. DOI : [10.1103/PhysRevA.38.3098](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098).
- [77] Chengteh LEE, Weitao YANG et Robert G. PARR. « Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density ». en. In : *Physical Review B* 37.2 (jan. 1988), p. 785-789. ISSN : 0163-1829. DOI : [10.1103/PhysRevB.37.785](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785).
- [78] Assil BOUZID et al. « Atomic-scale structure of the glassy Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> phase change material: A quantitative assessment via first-principles molecular dynamics ». en. In : *Physical Review B* 96.22 (déc. 2017), p. 224204. ISSN : 2469-9950, 2469-9969. DOI : [10.1103/PhysRevB.96.224204](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.224204).
- [79] N. TROULLIER et José Luís MARTINS. « Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations ». en. In : *Physical Review B* 43.3 (jan. 1991), p. 1993-2006. ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : [10.1103/PhysRevB.43.1993](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1993).
- [80] N. TROULLIER et José Luís MARTINS. « Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization ». en. In : *Physical Review B* 43.11 (avr. 1991), p. 8861-8869. ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : [10.1103/PhysRevB.43.8861](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.8861).
- [81] M. BORN et R. OPPENHEIMER. « Zur Quantentheorie Der Molekeln ». In : *Annalen der Physik* 389.20 (1927), p. 457-484. DOI : [10.1002/andp.19273892002](https://doi.org/10.1002/andp.19273892002).
- [82] R. CAR et M. PARRINELLO. « Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory ». en. In : *Physical Review Letters* 55.22 (nov. 1985), p. 2471-2474. ISSN : 0031-9007. DOI : [10.1103/PhysRevLett.55.2471](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.2471).



- [83] G. PASTORE, E. SMARGIASSI et F. BUDA. « Theory of *ab initio* molecular-dynamics calculations ». en. In : *Physical Review A* 44.10 (nov. 1991), p. 6334-6347. ISSN : 1050-2947, 1094-1622. DOI : [10.1103/PhysRevA.44.6334](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.44.6334).
- [84] Folkmar A. BORNEMANN et Christof SCHÜTTE. « A mathematical investigation of the Car-Parrinello method ». In : *Numerische Mathematik* 78.3 (1<sup>er</sup> jan. 1998), p. 359-376. ISSN : 0029-599X, 0945-3245. DOI : [10.1007/s002110050316](https://doi.org/10.1007/s002110050316).
- [85] Peter E. BLÖCHL et M. PARRINELLO. « Adiabaticity in first-principles molecular dynamics ». en. In : *Physical Review B* 45.16 (avr. 1992), p. 9413-9416. ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : [10.1103/PhysRevB.45.9413](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.9413).
- [86] R ZWANZIG. « Time-Correlation Functions and Transport Coefficients in Statistical Mechanics ». In : *Annual Review of Physical Chemistry* 16. Volume 16 (1965), p. 67-102. ISSN : 1545-1593. DOI : <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.16.100165.000435>.
- [87] Florian MÜLLER-PLATHE. « A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 106.14 (avr. 1997), p. 6082-6085. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : [10.1063/1.473271](https://doi.org/10.1063/1.473271).
- [88] Yongjin LEE et Gyeong S. HWANG. « Force-matching-based parameterization of the Stillinger-Weber potential for thermal conduction in silicon ». In : *Phys. Rev. B* 85 (12 mars 2012), p. 125204. DOI : [10.1103/PhysRevB.85.125204](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125204).
- [89] João F. JUSTO et al. « Interatomic potential for silicon defects and disordered phases ». In : *Phys. Rev. B* 58 (5 août 1998), p. 2539-2550. DOI : [10.1103/PhysRevB.58.2539](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.2539).
- [90] Hayat ZAOUI et al. « Length dependence of thermal conductivity by approach-to-equilibrium molecular dynamics ». In : *Phys. Rev. B* 94 (5 août 2016), p. 054304. DOI : [10.1103/PhysRevB.94.054304](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.054304).
- [91] P. C. HOWELL. « Thermal Conductivity Calculation with the Molecular Dynamics Direct Method I: More Robust Simulations of Solid Materials ». en. In : *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 8.10 (oct. 2011), p. 2129-2143. ISSN : 15461955, 15461963. DOI : [10.1166/jctn.2011.1935](https://doi.org/10.1166/jctn.2011.1935).
- [92] Asegun S. HENRY et Gang CHEN. « Spectral Phonon Transport Properties of Silicon Based on Molecular Dynamics Simulations and Lattice Dynamics ». In : *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 5.2 (2008), p. 141-152. ISSN : 1546-1955. DOI : [doi:10.1166/jctn.2008.2454](https://doi.org/10.1166/jctn.2008.2454).
- [93] Carlo MASSOBRIO. *The Structure of Amorphous Materials using Molecular Dynamics*. 2053-2563. IOP Publishing, 2022. ISBN : 978-0-7503-2436-6. DOI : [10.1088/978-0-7503-2436-6](https://doi.org/10.1088/978-0-7503-2436-6).
- [94] Albert P. BARTOK et al. « Gaussian Approximation Potentials: The Accuracy of Quantum Mechanics, without the Electrons ». en. In : *Physical Review Letters* 104.13 (avr. 2010), p. 136403. ISSN : 0031-9007, 1079-7114. DOI : [10.1103/PhysRevLett.104.136403](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.136403).
- [95] A.P. THOMPSON et al. « Spectral neighbor analysis method for automated generation of quantum-accurate interatomic potentials ». In : *Journal of Computational Physics* 285 (2015), p. 316-330. ISSN : 0021-9991. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2014.12.018>.

- 
- [96] Volker L. DERINGER, Miguel A. CARO et Gábor CSÁNYI. « Machine Learning Interatomic Potentials as Emerging Tools for Materials Science ». en. In : *Advanced Materials* 31.46 (nov. 2019), p. 1902765. ISSN : 0935-9648, 1521-4095. DOI : [10.1002/adma.201902765](https://doi.org/10.1002/adma.201902765).
- [97] Volker L. DERINGER et al. « Gaussian Process Regression for Materials and Molecules ». en. In : *Chemical Reviews* 121.16 (août 2021), p. 10073-10141. ISSN : 0009-2665, 1520-6890. DOI : [10.1021/acs.chemrev.1c00022](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00022).
- [98] Gábor CSÁNYI et al. « Expressive Programming for Computational Physics in Fortran 95+ ». In : *IoP Comput. Phys. Newsletter* (2007), Spring 2007.
- [99] Aidan P. THOMPSON et al. « LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales ». en. In : *Computer Physics Communications* 271 (fév. 2022), p. 108171. ISSN : 00104655. DOI : [10.1016/j.cpc.2021.108171](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171).
- [100] R.P. FEYNMAN, A.R. HIBBS et D.F. STYER. *Quantum Mechanics and Path Integrals*. Dover Books on Physics. Dover Publications, 2010. ISBN : 978-0-486-47722-0.
- [101] Dominik MARX et Michele PARRINELLO. « *Ab initio* path integral molecular dynamics: Basic ideas ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 104.11 (mars 1996), p. 4077-4082. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : [10.1063/1.471221](https://doi.org/10.1063/1.471221).
- [102] Thomas MARKLAND et Michele CERIOTTI. « Nuclear quantum effects enter the mainstream ». In : *Nature Reviews Chemistry* 2 (fév. 2018), p. 0109. DOI : [10.1038/s41570-017-0109](https://doi.org/10.1038/s41570-017-0109).
- [103] Dominik MARX, Mark E. TUCKERMAN et Glenn J. MARTYNA. « Quantum dynamics via adiabatic *ab initio* centroid molecular dynamics ». en. In : *Computer Physics Communications* 118.2-3 (mai 1999), p. 166-184. ISSN : 00104655. DOI : [10.1016/S0010-4655\(99\)00208-8](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(99)00208-8).
- [104] Glenn J. MARTYNA, Michael L. KLEIN et Mark TUCKERMAN. « Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics ». In : *The Journal of Chemical Physics* 97.4 (août 1992), p. 2635-2643. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.463940](https://doi.org/10.1063/1.463940).
- [105] Mark E. TUCKERMAN et al. « Efficient molecular dynamics and hybrid Monte Carlo algorithms for path integrals ». In : *The Journal of Chemical Physics* 99.4 (août 1993), p. 2796-2808. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.465188](https://doi.org/10.1063/1.465188).
- [106] K. JAROLIMEK et al. « Atomistic models of hydrogenated amorphous silicon nitride from first principles ». In : *Phys. Rev. B* 82 (20 nov. 2010), p. 205201. DOI : [10.1103/PhysRevB.82.205201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.205201).
- [107] L. E. HINTZSCHE et al. « Density functional theory study of the structural and electronic properties of amorphous silicon nitrides:  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}\text{H}$  ». In : *Phys. Rev. B* 86 (23 déc. 2012), p. 235204. DOI : [10.1103/PhysRevB.86.235204](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.235204).
- [108] Carlo MASSOBRIO et Alfredo PASQUARELLO. « Origin of the first sharp diffraction peak in the structure factor of disordered network-forming systems: Layers or voids? » In : *The Journal of Chemical Physics* 114.18 (mai 2001), p. 7976-7979. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.1365108](https://doi.org/10.1063/1.1365108).
- [109] S. R. ELLIOTT. « Origin of the first sharp diffraction peak in the structure factor of covalent glasses ». In : *Phys. Rev. Lett.* 67 (6 août 1991), p. 711-714. DOI : [10.1103/PhysRevLett.67.711](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.711).
-

- [110] Philip S. SALMON. « The structure of molten and glassy 2:1 binary systems: an approach using the Bhatia—Thornton formalism ». In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences* 437.1901 (1992), p. 591-606. DOI : [10.1098/rspa.1992.0081](https://doi.org/10.1098/rspa.1992.0081).
- [111] Yoshio WASEDA. « The structure of non-crystalline materials ». In : *Liquids and Amorphous Solids* (1980).
- [112] W. L. WARREN et al. « Energy level of the nitrogen dangling bond in amorphous silicon nitride ». en. In : *Applied Physics Letters* 59.14 (sept. 1991), p. 1699-1701. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : [10.1063/1.106222](https://doi.org/10.1063/1.106222).
- [113] Jeffrey L. BRAUN et al. « Hydrogen effects on the thermal conductivity of delocalized vibrational modes in amorphous silicon nitride ( a — SiN x : H ) ». en. In : *Physical Review Materials* 5.3 (mars 2021), p. 035604. ISSN : 2475-9953. DOI : [10.1103/PhysRevMaterials.5.035604](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.035604).
- [114] Achille LAMBRECHT et al. « Assessing the thermal conductivity of amorphous SiN by approach-to-equilibrium molecular dynamics ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 160.9 (mars 2024), p. 094505. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : [10.1063/5.0193566](https://doi.org/10.1063/5.0193566).
- [115] Michele SIMONCELLI. « Thermal transport beyond Fourier, and beyond Boltzmann ». Thèse de doct. 2021.
- [116] Bart J. KOOI et Matthias WUTTIG. « Chalcogenides by Design: Functionality through Metavalent Bonding and Confinement ». In : *Advanced Materials* 32.21 (mai 2020), p. 1908302. ISSN : 0935-9648, 1521-4095. DOI : [10.1002/adma.201908302](https://doi.org/10.1002/adma.201908302).
- [117] Sascha KLAWOHN et al. « Gaussian approximation potentials: Theory, software implementation and application examples ». In : *The Journal of Chemical Physics* 159.17 (nov. 2023), p. 174108. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/5.0160898](https://doi.org/10.1063/5.0160898).
- [118] Ganesh SIVARAMAN et al. « Machine-learned interatomic potentials by active learning: amorphous and liquid hafnium dioxide ». In : *npj Computational Materials* 6.1 (23 juill. 2020), p. 104. ISSN : 2057-3960. DOI : [10.1038/s41524-020-00367-7](https://doi.org/10.1038/s41524-020-00367-7).
- [119] Joe D. MORROW, John L. A. GARDNER et Volker L. DERINGER. « How to validate machine-learned interatomic potentials ». In : *The Journal of Chemical Physics* 158.12 (28 mars 2023), p. 121501. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : [10.1063/5.0139611](https://doi.org/10.1063/5.0139611).
- [120] Volker L. DERINGER et al. « Realistic Atomistic Structure of Amorphous Silicon from Machine-Learning-Driven Molecular Dynamics ». In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 9.11 (7 juin 2018), p. 2879-2885. ISSN : 1948-7185, 1948-7185. DOI : [10.1021/acs.jpclett.8b00902](https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b00902).
- [121] F C MOCANU, K KONSTANTINOU et S R ELLIOTT. « Quench-rate and size-dependent behaviour in glassy Ge<sub>2</sub> Sb<sub>2</sub> Te<sub>5</sub> models simulated with a machine-learned Gaussian approximation potential ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 53.24 (10 juin 2020), p. 244002. ISSN : 0022-3727, 1361-6463. DOI : [10.1088/1361-6463/ab77de](https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab77de).

- [122] Mohammed GUERBOUB et al. « Impact of the local atomic structure on the thermal conductivity of amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 158.8 (fév. 2023), p. 084504. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : [10.1063/5.0139590](https://aip.scitation.org/doi/10.1063/5.0139590). URL : <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/5.0139590> (visité le 27/02/2023).
- [123] Marcus D HANWELL et al. « Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform ». In : *Journal of cheminformatics* 4 (2012), p. 1-17.
- [124] Hale F TROTTER. « On the product of semi-groups of operators ». In : *Proceedings of the American Mathematical Society* 10.4 (1959), p. 545-551.
- [125] Dominik MARX et al. « The nature of the hydrated excess proton in water ». In : *Nature* 397.6720 (fév. 1999), p. 601-604. ISSN : 0028-0836, 1476-4687. DOI : [10.1038/17579](https://doi.org/10.1038/17579).
- [126] M. BLASCO et al. « Silicon nitride stoichiometry tuning for visible photonic integrated components ». In : *Applied Physics Letters* 124.22 (mai 2024), p. 221104. ISSN : 0003-6951. DOI : [10.1063/5.0204582](https://doi.org/10.1063/5.0204582).
- [127] Achille LAMBRECHT et al. « Atomic structure of amorphous SiN: Combining Car-Parrinello and Born-Oppenheimer first-principles molecular dynamics ». en. In : *Computational Materials Science* 211 (août 2022), p. 111555. ISSN : 09270256. DOI : [10.1016/j.commatsci.2022.111555](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111555).

**Structure, conductivité thermique  
et défauts de type *two level systems*  
dans le nitrure de silicium amorphe  
par des méthodes de calcul *ab initio* et  
*machine learning***

## Résumé

L'objectif de cette thèse est d'étudier le transport thermique et d'identifier la microstructure de défauts dits "two level systems" à l'aide de simulations à l'échelle atomique. Le matériau d'étude est le nitrure de silicium amorphe non-stœchiométrique ( $aSi_xN_y$ , avec  $x=y=1$ ), un diélectrique d'application en nanotechnologie. Dans un premier temps, des modèles du matériau sont construits en simulant la fusion suivie de la trempe par dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD). Il est montré que l'excès de Si par rapport à la composition stœchiométrique se répartit dans le voisinage des Si qui peuvent se trouver coordonnés à un, deux voire quatre atomes de Si. La conductivité thermique est ensuite calculée en simulant des transitoires thermiques selon la dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre (AEMD). Elle varie en fonction de la taille du système, dû à des effets nanométriques. Afin d'observer la saturation de la conductivité thermique à la valeur macroscopique, un potentiel interatomique (MLIP) est développé par apprentissage machine de données AIMD. Dans la dernière partie, un système de aSiN contenant un atome d'hydrogène est étudié, et la simulation de la trajectoire quantique des atomes met en évidence une transition par effet tunnel. Le phénomène s'apparente aux défauts « two level systems » impliqués dans la décohérence des qubits. Ce résultat préliminaire très prometteur met en avant une méthodologie qui pourra être mise en œuvre pour caractériser plus systématiquement ce type de défauts.

**Mots-clés :** Nitrure de silicium amorphe, dynamique moléculaire, conductivité thermique, TLS

## Abstract

The aim of this thesis is to study the thermal transport and identify the microstructure of so-called 'two level systems' defects using atomic scale simulations. The material studied is amorphous non-stoichiometric silicon nitride ( $aSi_xN_y$ , where  $x=y=1$ ), a dielectric used in nanotechnology. First, models of the material are built by simulating melting followed by quenching using *ab initio* molecular dynamics (AMD). It is shown that the excess Si compared with the stoichiometric composition is distributed in the vicinity of the Si atoms, which can be coordinated to one, two or even four Si atoms. Thermal conductivity is then calculated by simulating thermal transients using approach-to-equilibrium molecular dynamics (AEMD). It varies with the size of the system, due to nanometric effects. In order to observe the saturation of the thermal conductivity at the macroscopic value, an interatomic potential (MLIP) is developed by machine learning of AIMD data. In the final section, an aSiN system containing a hydrogen atom is studied, and simulation of the quantum trajectory of the atoms reveals a tunneling transition. The phenomenon is similar to the "two level systems" defects involved in qubit decoherence. This very promising preliminary result highlights a methodology that can be used to characterise this type of defect more systematically.

**Keywords:** Amorphous silicon nitride, molecular dynamics, thermal conductivity, two level systems