

Université de Montréal

**Étude *ab initio* des mécanismes de diffusion du gallium dans des semiconducteurs
cristallins**

par
Kevin Levasseur-Smith

Département de Physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en

août, 2007

© Kevin Levasseur-Smith, 2007.



QC
3
054
2007
V.020

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

Étude *ab initio* des mécanismes de diffusion du gallium dans des semiconducteurs cristallins

présenté par:

Kevin Levasseur-Smith

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Michel Côté,	président-rapporteur
Normand Mousseau,	directeur de recherche
François Schiettekatte,	membre du jury

Mémoire accepté le:

RÉSUMÉ

Nous présentons les résultats d'une étude *ab initio* des mécanismes de diffusion du Ga dans le Si et le GaAs cristallins.

Dans le Si, cinq configurations neutres stables sont établies pour des défauts contenant un ou plusieurs atomes, par des calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation de densité locale. Une base localisée est employée. Des calculs d'énergie de formation sur les structures stables obtenues indiquent que le défaut neutre à un seul atome dominant est le Ga en position substitutionnelle, avec une énergie de formation (E_F) de 0.7 eV en accord avec la littérature. L'étude des états de charge montre que le Ga en position d'interstitielle tétraédrique possède une charge +1 pour la plupart des conditions de dopage, et confirme que le défaut formé d'un Ga substitutionnel avoisinant un Ga tétraédrique peut agir comme centre de désactivation pour les dopants de Ga.

Des calculs de chemins de diffusion employant le même programme de DFT, jumelé à la technique d'activation et relaxation (ART nouveau) nous permettent de déterminer les chemins de migration possibles à partir des configurations stables trouvées dans le Si et celles obtenues de travaux précédemment publiés dans le GaAs. Un portrait global de possibles mécanismes pour la diffusion et la formation de défauts multi-atomiques de Ga basé sur ces résultats est présenté dans le Si. Dans le GaAs, les enthalpies d'activation obtenues sont comparées aux valeurs expérimentales disponibles.

Mots clés: ART, silicium, arséniure de gallium, SIESTA, DFT

ABSTRACT

We present the results of a study into the diffusion mechanisms of Ga defects in crystalline Si and GaAs using *ab initio* techniques.

In Si, five stable neutral configurations for single and multi-atom defects are established by density-functional theory (DFT) calculations within the local density approximation and using a localized basis set. Formation energy calculations on these stable structures show the most likely neutral single-atom defect to be the Ga substitutional, with a formation energy (E_F) of 0.7 eV in good agreement with previous work. Charge state studies show the Ga tetrahedral interstitial defect to be in a +1 charge state for most doping conditions, and confirm the ability of a gallium substitutional-tetrahedral interstitial complex to act as a deactivating center for the Ga dopants.

Migration pathway calculations using the same DFT package coupled with the activation relaxation technique (ART nouveau) allow us to determine possible migration paths from the stable configurations found in Si and those obtained from previously published work in GaAs. An overall picture of a possible Ga diffusion and complex formation mechanism in Si is presented based on these results. In GaAs, activation enthalpy values are compared to available experimental values.

Keywords: ART, silicon, gallium arsenide, SIESTA, DFT

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES ANNEXES	xi
LISTE DES SIGLES	xii
NOTATION	xiii
DÉDICACE	xiv
REMERCIEMENTS	xv
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 : REVUE DE LITTÉRATURE	4
2.1 Le gallium dans le silicium	4
2.2 Le gallium dans l'arséniure de gallium	6
CHAPITRE 3 : MÉTHODES EMPLOYÉES	10
3.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité	10
3.1.1 Aperçu de la méthode	10
3.1.2 Les concepts de base	10
3.2 Le programme SIESTA	15
3.2.1 Particularités du programme	15

3.2.2	Les paramètres importants	16
3.3	La technique d'activation et relaxation	17
3.3.1	L'algorithme et son fonctionnement	17
3.3.2	Les paramètres importants	21
3.3.3	L'interface avec SIESTA	22

CHAPITRE 4 : ARTICLE : *AB INITIO* STUDY OF THE DIFFUSION MECHANISMS OF GALLIUM IN A SILICON MATRIX . . . 23

4.1	Présentation	23
4.2	Abstract	24
4.3	Introduction	24
4.4	Methodology	25
4.4.1	Relaxation Calculations	25
4.4.2	Formation Energy	26
4.4.3	Choice of basis set	26
4.4.4	Effects of System Size	27
4.4.5	Pathway Calculations	27
4.4.6	Finite-size corrections for charged defects	29
4.4.7	Error Evaluation	30
4.5	Results and Discussion	31
4.5.1	Stable Defect Structures	31
4.5.2	Charge States	32
4.5.3	Migration Pathways	33
4.6	Summary	38

CHAPITRE 5 : LE GALLIUM DANS L'ARSÉNIURE DE GALLIUM CRISTALLIN 42

5.1	Introduction	42
5.2	Méthode employée	42
5.2.1	Les configurations stables	42
5.2.2	Calculs de chemins de migration	43

5.3	Résultats et discussion	44
5.3.1	Chemins de migration	44
5.3.2	Enthalpies d'activation	46
5.4	Conclusion	49
CHAPITRE 6 : CONCLUSION		51
BIBLIOGRAPHIE		54

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Énergies de formation des interstitielles dans le GaAs, selon l'état de charge.[27]	8
4.1	Comparison of Ga_T formation energy and lattice constant obtained using different Si basis sets and a DZP basis for Ga.	28
4.2	Comparison of Ga_S , Ga_T and Ga_S-Ga_T formation energy obtained using different system sizes.	28
4.3	Ga_S , Ga_T , Ga_{Hex} , Ga_S-Ga_T and Ga_S-Si_T formation energies in the neutral charge state.	32
4.4	Energy barriers for different diffusion mechanisms and charge states. . .	41

LISTE DES FIGURES

2.1	Mécanisme de diffusion d'un Ga_T à travers un " $\text{Ga}_{Si}-\text{Si}_i$ "[29]	5
2.2	Défauts multi-atomiques dans le Si.[34]	6
2.3	Application d'un modèle basé sur le "kick-out" par des interstitielles de Ga à la diffusion du Zn dans le GaAs.[7]	8
3.1	Schémas du chemin suivi dans l'espace des configurations avec ART.	19
4.1	Stable structures from relaxation calculations, with corresponding formation energies.	32
4.2	Finite-size scaling of formation energies calculated for charged Ga_T defects.	34
4.3	Finite-size scaling of formation energies calculated for charged Ga_S-Ga_T defects.	35
4.4	Formation energies as function of Fermi energy for Ga_T and Ga_S-Ga_T	36
4.5	Migration pathway for the Ga_T in the Ga_S-Ga_T complex, towards another Ga_T configuration further away.	37
4.6	Migration pathway for the Ga_T in the Ga_S-Ga_T complex, towards another Ga_S-Ga_T configuration oriented in the $\langle 100 \rangle$ direction.	38
4.7	Kick-out mechanism for a Ga substitutional by an Si self-interstitial.	39
4.8	Migration from a Ga_S-Si_T configuration to a Split $\langle 110 \rangle$ configuration.	40
5.1	Configurations stables pour les interstitielles neutres de gallium dans le GaAs, avec énergies de formation correspondantes	43
5.2	Orientation de la configuration $\text{split}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$ selon la charge.	44
5.3	Chemin de migration entre les configurations $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{Ga}]}$ et $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$, en passant par un point de selle hexagonal.	45
5.4	Chemin de migration à partir de la configuration $111\text{-split}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$, où le Ga atteint une position $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{Ga}]}$ et l'As reprend sa position sur le réseau.	46

5.5	Extrapolation à un système de taille infinie pour le défaut tetra _[Ga-Ga] chargé +1.	48
I.1	Exemple d'un bloc PAO.Basis définissant les bases à employer dans SIESTA.	xvii

LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	Paramètres de simulation pour SIESTA	xvi
Annexe II :	Paramètres de simulation pour ART	xxi

LISTE DES SIGLES

ART	Technique d'activation et relaxation
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DZ	Base de type double- ζ
DZP	Base de type double- ζ polarisée
LCAO	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques
LDA	Approximation de densité locale
MP	Échantillonnage de maille de type Monkhorst-Pack
PBC	Conditions aux frontières périodiques
RBS	Spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford
SIMS	Spectroscopie de masse d'ions secondaires
SZ	Base de type simple- ζ
SZP	Base de type simple- ζ polarisée
VBM	Maximum de la bande de valence

NOTATION

Si_I	Interstitielle intrinsèque de silicium
Ga_S	Gallium en position substitutionnelle
Ga_T	Gallium en position interstitielle tétraédrique
Ga_{Hex}	Gallium en position interstitielle hexagonale
$X_{P1}-Y_{P2}$	Défaut multi-atomique composé d'un atome de X en position P1 avoisinant un atome de Y en position P2
$tetra_{ X-Y }$	Interstitielle tétraédrique de l'élément X ayant des atomes de Y comme premiers voisins
$split_{ X-Y }$	Défaut multiatomique composé d'un atome de X partageant un site du réseau avec un atome de Y
E_F	Énergie de formation
μ_X	Potentiel chimique de l'élément X
μ_F	Énergie de Fermi
ΔE	Barrière d'énergie pour mécanisme de diffusion

À la bonne franquette...

REMERCIEMENTS

Merci d'abord et avant tout à mon directeur, Normand Mousseau, pour l'idée de départ du projet, les conseils, suggestions, relectures et discussions variées et enrichissantes. Merci aussi à mes collègues de bureau pour leur aide, particulièrement à Fedwa pour les recommandations d'articles et les trucs d'utilisation de SIESTA. Merci enfin à Catherine, Ti-Guy, Yony, Danny, Pierrot et P-O pour les "tea times", les "pub times", et les "good times" en général, bref pour avoir aidé à rendre viable ce défi qu'on nomme maîtrise.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

L'étude des mécanismes de diffusion de défauts dans les semiconducteurs est d'intérêt à la fois fondamental et technologique. En effet, outre l'importance intrinsèque de bien comprendre ces phénomènes dans une perspective d'avancement des connaissances, les possibilités d'améliorations de techniques tant courantes qu'en développement sont non négligeables.

Une des méthodes les plus répandues pour le dopage des semiconducteurs nécessaire à la fabrication de composantes électroniques est l'implantation ionique, où un substrat de semiconducteur est bombardé d'ions dopants préalablement accélérés par un champ électrique. Ce bombardement endommage le substrat, amenant la nécessité d'effectuer un recuit au cours duquel la température du semiconducteur est augmentée afin de permettre aux atomes déplacés de reprendre leur place sur le réseau. Les phénomènes de diffusion jouent alors non seulement sur le déplacement des atomes qu'on souhaite voir reformer un cristal, mais aussi sur celui des dopants. Ces derniers, en diffusant, peuvent élargir le profil d'implantation au-delà de la largeur recherchée pour l'application prévue (un sérieux problème étant donné la tendance vers une miniaturisation toujours plus poussée dans le domaine de l'électronique). Ils peuvent aussi être désactivés, notamment par la formation de certains défauts multi-atomiques neutres, réduisant alors la dose effective de dopants implantés et donc l'efficacité du dopage. Une meilleure compréhension des mécanismes régissant la diffusion des défauts devrait en principe permettre un meilleur contrôle à ce niveau.

Toujours dans une optique de miniaturisation, il est utile d'employer des méthodes dites d'auto-assemblage afin d'obtenir des structures de très petites tailles difficilement accessibles aux méthodes standard de conception "directe" telles que la photolithographie. Parmi ces méthodes d'auto-assemblage, on retrouve l'implantation d'ions (possiblement de plusieurs espèces différentes) dans un substrat où ils peuvent ensuite diffuser et former par agrégation des nanoparticules aux propriétés intéressantes.[28] Outre les

tailles atteintes, cette méthode a l'avantage de produire des nanocristaux imbriqués dans un substrat, permettant des applications différentes de celles visant des structures similaires obtenues par croissance en surface. Le contrôle des propriétés des nanoparticules ainsi obtenues passe non seulement par celui de leur composition, mais aussi de leur taille, notamment dans le domaine de l'optique où les effets de confinement électronique jouent un rôle important. Bien qu'il soit possible de définir empiriquement des "recettes" pour l'obtention de certaines des structures désirées, il est probable qu'une compréhension théorique accrue des mécanismes de diffusion contribuant à l'auto-assemblage permette ici aussi d'améliorer l'application de cette technique.

Dans ce contexte, l'étude des défauts de gallium et de leur diffusion dans des semiconducteurs cristallins est particulièrement intéressante. En tant que dopant de type accepteur dans le silicium, cet élément aide à obtenir des profils d'implantation moins profonds (donc plus intéressants au point de vue de la miniaturisation) qu'un des dopants accepteurs les plus courants actuellement, le bore. En effet, grâce à sa plus grande masse, le gallium est moins sujet aux effets de "canalisation" par lesquels le bore arrive à pénétrer plus profondément dans le substrat. Une des difficultés liées à l'emploi de ce dopant réside cependant dans sa faible solubilité dans le Si (de l'ordre de 10^{13} cm^{-3} alors qu'on recherche habituellement 10^{19} cm^{-3}), au-delà de laquelle le dopant a tendance à précipiter, formant des défauts multi-atomiques potentiellement désactivants. La diminution des effets d'élargissement de profil et de désactivation du gallium lors du recuit passe par une meilleure compréhension des mécanismes de diffusion et d'agglomération sous-jacents. Toujours dans le silicium, la co-implantation d'arsenic et de gallium permet l'obtention de nanocristaux de GaAs imbriqués[28, 43], dont le mode de formation va dépendre des mécanismes régissant la diffusion de ces espèces dans le silicium. Dans le GaAs volumique, la diffusion du gallium affecte lors du recuit aussi bien les atomes délogés que ceux ajoutés lors du dopage et s'avère donc d'un intérêt non négligeable.

L'étude expérimentale de ces défauts fournit surtout des informations globales sur leur nature et leur concentration. Les méthodes par diffraction ou la spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford (RBS) avec canalisation rendent possible jusqu'à un certain

point l'identification des positions (tétraédrique, hexagonales, etc.) dominantes des défauts. Par RBS ou spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS), on peut obtenir le profil en profondeur des défauts. L'étude de ce profil, notamment à différents niveaux de recuit, permet d'observer les phénomènes d'élargissement et d'évaluer les coefficients de diffusion. Ces méthodes ne peuvent cependant pas "suivre" un défaut individuel qui diffuse pour observer les mécanismes en jeu.

Pour ce faire, on emploie plutôt des méthodes de simulation numérique. Celles-ci permettent en effet d'étudier des systèmes plus simples où le nombre et les positions de départ des défauts sont déterminés par l'utilisateur. Dans le cas des méthodes *ab initio* ("à partir de principes premiers"), les énergies du système et les forces agissant sur chaque atome peuvent être obtenues sans que le chercheur n'ait à fournir de données empiriques. Le prix à payer est cependant un temps de calcul généralement plus élevé.

Suivant une revue de la littérature actuelle (voir chapitre 2) sur le sujet de la diffusion du gallium dans le silicium et l'arséniure de gallium cristallins, nous présentons dans cet ouvrage notre propre étude, basée sur des méthodes *ab initio* décrites au chapitre 3, pour étudier la diffusion du gallium dans ces mêmes substrats.

Le chapitre 4 présente ainsi, sous forme d'article, notre étude dans le silicium. Les positions stables de défauts, de même que les énergies de formation correspondantes, y sont obtenues par calculs de relaxation basés sur la théorie de fonctionnelle de densité (DFT), permettant d'établir quelles sont les configurations les plus énergétiquement favorables. Une étude des états de charge dominants y est de plus effectuée sur deux des configurations de défauts. Enfin, des mécanismes de diffusion possibles et leurs barrières énergétiques sont obtenues par la technique d'activation et relaxation.

Le chapitre 5 reprend ces calculs de mécanismes de diffusion, cette fois dans l'arséniure de gallium, à partir de positions stables obtenues de la littérature. Les enthalpies d'activation obtenues sont comparées aux données expérimentales disponibles.

CHAPITRE 2

REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Le gallium dans le silicium

Les premiers articles discutant de l'emploi du gallium comme dopant implanté dans le silicium s'intéressaient surtout à l'implantation à moyenne énergie. C'est notamment le cas de Biesemans *et al.*[4], qui ont étudié la faisabilité de l'emploi du Ga pour la fabrication de MOSFETS ("metal oxide field effect transistors") et en particulier les phénomènes d'évaporations de la couche de Ga lors du recuit. Leur étude, basée sur des mesures SIMS (spectroscopie de masse d'ions secondaires) d'échantillons implantés à 200 keV puis recuits à 850°C dans des atmosphères de N₂ ou N₂/H₂ avec ou sans couche de terminaison faite de Si₃N₄, les amène à conclure que l'emploi du Ga comme dopant n'est possible, d'une part, qu'avec l'emploi d'une telle couche de Si₃N₄ pour minimiser l'évaporation du Ga, et d'autre part, à basse température de recuit. Similairement, Sato *et al.*[37] ont étudié par SIMS des échantillons implantés à 150 keV recuits à 850°C. La comparaison des profils post-implantation et post-recuit leur a permis d'observer de la diffusion accélérée par recuit (TED) se produisant relativement tôt pendant celui-ci, avec évaporation hors du substrat du Ga pendant et après cette TED. Les profils finaux (70% du gallium implanté demeure dans le Si) et le fait qu'ils observent une activation des dopants les amènent néanmoins à conclure que le Ga peut servir de dopant de type p dans le Si pour des procédés à basse température.

Se tournant plutôt vers l'implantation à basse énergie (5.5 keV), Parry *et al.*[33] observent, pour une température de recuit de 580°C, des fluences d'implantation (de l'ordre de $1.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ de densité planaire) complètement activées dépassant les limites de solubilité à l'équilibre précédemment publiées, de même qu'une amélioration des propriétés électroniques avec l'augmentation de la dose implantée. Lors de recuit à 800 °C, ils observent cependant une rapide désactivation et une diffusion accrue des dopants. Gwilliam *et al.*[14], travaillant aussi sur des échantillons implantés à basse éner-

gie, confirment cette tendance à haute température. Ils observent de plus que la diffusion est plus rapide lorsqu'il y a préamorphisation de certains échantillons, en comparaison avec la diffusion dans des échantillons cristallins, suggérant une influence importante sur la diffusion du Ga des défauts intrinsèques. Ils concluent également que la désactivation est due à la formation de défauts multi-atomiques de Ga ou de Ga et Si.

Romano *et al.*[36] ont observé par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) avec canalisation que lors d'implantation de Ga dans le silicium, 40% des ions se retrouvent en position interstitielle tétraédrique, et 40% en position substitutionnelle. La co-implantation de B avec le Ga augmente cependant la proportion de substitutionnelles. En bombardant l'échantillon avec des ions légers (H^+ , He^+) afin d'augmenter la concentration d'interstitielles intrinsèques de Si (Si_I)[35], ils observent que la diffusion du gallium augmente avec la concentration de Si_I , jusqu'à ce qu'il y ait formation de complexes de Ga stables tels que le Ga_S-Ga_T , c'est-à-dire un Ga substitutionnel (Ga_S) avoisinant un Ga interstitiel en position tétraédrique (Ga_T).

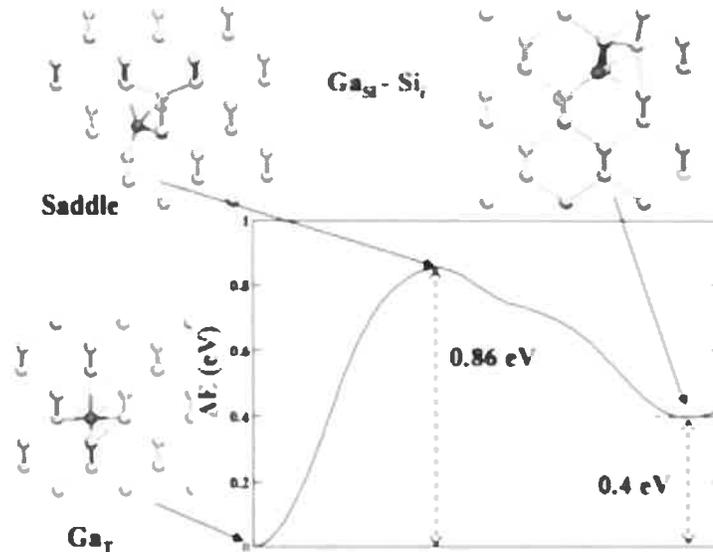


Figure 2.1 – Mécanisme de diffusion d'un Ga_T à travers un " Ga_S-Si_I "[29]

Melis *et al.*[29], dans la seule étude *ab initio* de diffusion du Ga dans le Si que nous avons pu trouver, obtiennent des résultats en accord avec les observations RBS

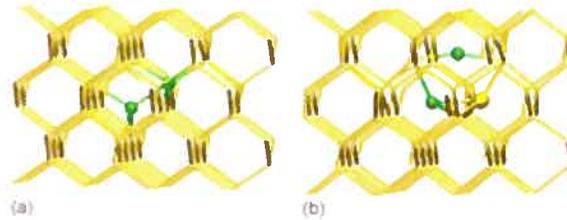


Figure 2.2 – Défauts multi-atomiques dans le Si.[34]

de Romano *et al.*[34, 36]. Par des calculs basés sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT, voir section 3.1), ils obtiennent des énergies de formation de 0.67 eV, 2.8 eV et 2.3 eV pour le Ga_S , Ga_T et Ga_S-Ga_T , respectivement. L'emploi de la méthode de la bande élastique déplacée (NEBM) leur permet de plus d'obtenir des barrières de migration de 0.86 eV et 1.05 eV pour les mécanismes passant par un point de selle qui est soit un complexe Ga_S-Si_T (complexe formé d'un Ga_S et d'un Si en position d'interstitielle tétraédrique, Si_T , voir figure 2.1), soit un Ga en position d'interstitielle hexagonale, Ga_{Hex} . Ils expliquent la désactivation du gallium par la formation de Ga_S-Ga_T , que leur étude des états de charge indique être neutre pour toutes conditions de dopage. Dans le cas d'une sursaturation en Si_I , la formation de $Ga_S-Ga_T-Si_I$ (voir figure 2.2 b) est également observée.

2.2 Le gallium dans l'arséniure de gallium

Contrairement aux lacunes dans ce même substrat[5, 11], il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude portant spécifiquement sur les mécanismes de diffusion des interstitielles de gallium dans le GaAs. Expérimentalement, c'est la diffusion de dopants tels que le Be et le Zn qui est étudiée. Puisque celle-ci est médiée par les défauts intrinsèques aux matériaux dopés (lacunes et interstitielles intrinsèques), on peut en retirer des informations sur ces défauts. On obtient donc des informations sur les interstitielles de Ga dans le GaAs par l'application à des profils de dopage obtenus par SIMS ou SRA (Spreading Resistance Analysis) d'un modèle de diffusion faisant intervenir un mécanisme de "kick-out" (un atome prend la place d'un autre en l'éjectant de sa position dans

le réseau) des dopants par le Ga.[6, 7, 16, 17, 31, 40, 44, 47] Ces modèles dépendent de l'état de charge du défaut impliqué dans le "kick-out", et peuvent donc fournir de l'information sur la charge des défauts de Ga. Les conclusions à ce niveau varient cependant d'un auteur à l'autre, les états de charges dominants publiés variant entre +1[16, 17, 31], +2[40, 44, 47], et une combinaison de +2 et +3[6] ou neutre et +1[7]. Cette dernière conclusion est celle de l'étude la plus récente. Plutôt que de supposer *a priori* que le mécanisme de diffusion fait intervenir des interstitielles d'un certain état de charge, Bracht et Brotzmann ont comparé des courbes obtenues à partir de modèles de diffusion basé sur des mécanismes de "kick-out" faisant intervenir différents états de charges (de neutre à +3) pour les interstitielles de Ga à leur propres mesures SIMS ainsi qu'à celles de Bosker *et al.*[6], afin de cerner quels modèles reproduisaient le mieux la forme des courbes obtenues. Une fois les états de charges dominants déterminés de cette façon, ils ont appliqué ce modèle aux données expérimentales pour obtenir des résultats quantitatifs tels que les coefficients de diffusion. L'application du modèle consiste à résoudre simultanément quatre équations qui décrivent la variation temporelle des concentrations de Zn et des interstitielles de Ga. Les 3 paramètres ajustables de ce modèle sont les coefficients de diffusion effectifs pour le Zn et les 2 types d'interstitielles, donnés par[7] :

$$D_{Zn_{Ga}}^{eff} = C_{Zn_i}^{eq} D_{Zn_i} / C_{Zn_{Ga}}^{eq} \quad (2.1)$$

$$D_{I_{Ga}^0}^* = C_{I_{Ga}^0}^{eq} D_{I_{Ga}^0} / C_{Zn_{Ga}}^{eq} \quad (2.2)$$

$$D_{I_{Ga}^+}^* = C_{I_{Ga}^+}^{eq} D_{I_{Ga}^+} / C_{Zn_{Ga}}^{eq} \quad (2.3)$$

où C^{eq} indique une concentration à l'équilibre, D_X le coefficient de diffusion de l'espèce X, et Zn_i et Zn_{Ga} font référence au Zn en position interstitielle et substituant un Ga, respectivement. La figure 2.3 présente les résultats obtenus pour 3 ensembles de données expérimentales.

Il est à noter que les résultats de Bracht et Brotzmann expliquent également l'absence observée de compensation par des interstitielles de Ga chargées +2 et +3 des dopants Zn substitutionnels. Enfin, ayant pu grâce à leur modèle extraire de leurs données les

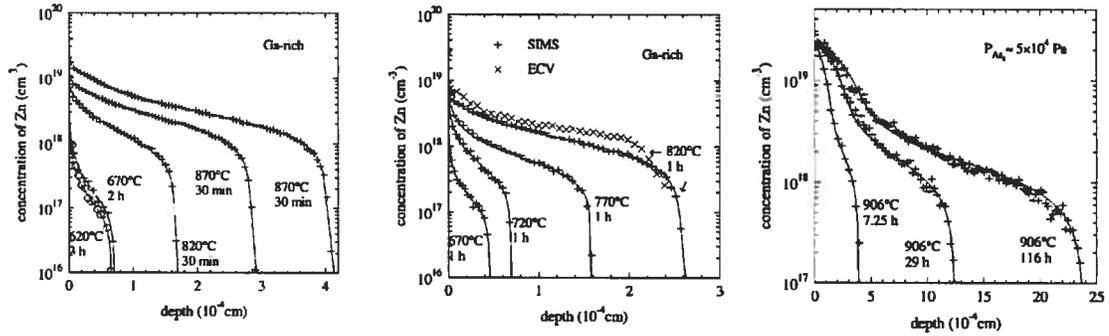


Figure 2.3 – Application d’un modèle basé sur le “kick-out” par des interstitielles de Ga à la diffusion du Zn dans le GaAs. Les deux premiers ensemble de données expérimentales sont dus à Bracht et Brotzmann, le 3e est dû à Bosker *et al.*. [7]

coefficients de diffusions pour les interstitielles de Ga dans l’état de charge neutre et +1, ils ont déterminé que la dépendance en température de ceux-ci fait intervenir des enthalpies de migrations de 5.45 ± 0.12 eV et 5.80 ± 0.32 eV, respectivement.

Tableau 2.1 – Énergies de formation des interstitielles dans le GaAs, selon l’état de charge. Les valeurs présentées sont valides pour $\mu_F = 0.0$. Les flèches indiquent une configuration instable relaxant vers la configuration pointée. Les espaces vides indiquent les quantités non calculées, alors que les tirets (—) indiquent des calculs n’ayant jamais convergé. [27]

Stable configurations	Net system charge q						
	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
tetra _[Ga-Ga]	8.37	6.40	4.62	3.42	2.40	2.81	3.43
tetra _[Ga-As]	8.65	6.72	4.98	3.73	2.67	2.91	3.41
110-split _[Ga-As]	—	6.42	4.99	4.24	↓	↓	↓
111-split _[Ga-As]	—				3.33	3.74	4.35
100-split _[Ga-Ga]	—	7.75	6.16	4.92	3.33	4.15	4.62

Les études numériques des interstitielles de Ga dans le GaAs[10, 27, 42, 45, 46] s’intéressent surtout aux configurations dominantes d’un point de vue d’énergies de formation. Elles ne sont cependant pas toutes complètes, certaines se limitant à l’état de charge neutre[42, 46] ou à des sous-ensembles des configurations possibles[45, 46]. Dans la plus récente et plus complète de ces études numériques[27], basée sur des calculs de DFT avec une base LCAO effectués avec le programme SIESTA (voir chapitre

3), Malouin *et al.* ont obtenu des configurations interstitielles stables par relaxation des configurations les plus courantes, ainsi que les énergies de formations correspondantes pour des états de charges allant de -3 à +3 (voir tableau 2.1 pour les valeurs à $\mu_F = 0.0$). Ils en arrivent à la conclusion que l'état de charge +1 est systématiquement favorisé, et que les configurations les plus énergétiquement favorables sont (en ordre décroissant de probabilité) l'interstitielle tétraédrique entourée de Ga, celle entourée d'As, et la position "split" orientée dans la direction $\langle 111 \rangle$ (voir figures 5.1 et 5.2). Les différences observées avec certains des articles précédents y sont expliquées par l'emploi d'un système de taille supérieure (216 atomes) aidant à réduire les effets de taille, et l'emploi de la DFT plutôt que des méthodes de "tight-binding", le cas échéant. Ces résultats sont donc en accord avec Bracht et Brotzmann quant à l'importance des interstitielles de charge +1.

CHAPITRE 3

MÉTHODES EMPLOYÉES

3.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

3.1.1 Aperçu de la méthode

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est d'abord et avant tout une méthode pour la résolution d'un problème quantique à N électrons interagissant de façon coulombienne. Son utilité vient du fait qu'elle permet de passer de $3N$ dimensions à considérer à seulement 3 en remplaçant l'objet central normalement sous étude, la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, par la densité électronique $n(\mathbf{r})$.

Cette substitution se base sur le théorème d'Hohenberg et Kohn[15], qui démontre que la fonction d'onde de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique de cet état. L'énergie de l'état fondamental étant par définition la plus basse (on suppose un système non dégénéré où cette énergie est unique), la densité électronique de l'état fondamental est donc celle qui minimise la fonctionnelle $E[n(\mathbf{r})]$ pour un système donné (donc un certain potentiel externe). Ainsi, alors qu'on doit "traditionnellement" trouver la fonction d'onde pour calculer les observables d'un système, dont la densité électronique fait partie, l'idée derrière la DFT est de trouver la densité électronique en premier, de laquelle on obtient ensuite les autres observables comme fonctionnelles de cette densité. Cette méthode facilite les choses d'une part puisqu'on traite un problème à moins de dimensions, et d'autre part parce que ce problème en est un de minimisation, donc relativement facile à résoudre une fois que l'on connaît la fonctionnelle à minimiser. C'est surtout dans la détermination de cette fonctionnelle que se trouve le défi de la DFT et que se différencient les méthodes d'applications.

3.1.2 Les concepts de base

Le but de cette section n'est pas de faire un développement théorique exhaustif des équations de la DFT, mais bien de présenter les équations et approximations essentielles

derrière son application numérique la plus courante (basée sur le formalisme de Kohn et Sham[20]). Le développement s'inspire en grande partie de l'ordre logique présenté par Capelle[8].

3.1.2.1 La méthode de Kohn et Sham

L'équation de Schrödinger pour un système à N électrons qui interagissent de façon coulombienne est, en terme de fonctions d'ondes :

$$(\hat{T} + \hat{U} + \hat{V})\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.1)$$

où \hat{T} , \hat{U} et \hat{V} sont les opérateurs d'énergie cinétique, d'énergie d'interaction, et de potentiel externe, respectivement. Dans le cas des électrons interagissant de façon coulombienne qui nous intéresse, seul le potentiel externe, par exemple celui dû aux noyaux atomiques dans un cristal, va dépendre du système sous étude.

À cause du théorème d'Hohenberg et Kohn, on écrit plutôt l'énergie du système en terme de fonctionnelle de la densité qu'on voudra minimiser par rapport à $n(\mathbf{r})$, sous la forme :

$$E[n] = T[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] + V[n(\mathbf{r})] \quad (3.2)$$

La méthode de Kohn et Sham commence par réécrire cette équation en y explicitant certains termes :

$$E[n(\mathbf{r})] = T_{GP}[n(\mathbf{r})] + U_{Hartree}[n(\mathbf{r})] + V[n(\mathbf{r})] + T_C[n(\mathbf{r})] + U_{XC}[n(\mathbf{r})] \quad (3.3)$$

ou

$$E[n(\mathbf{r})] = T_{GP}[n(\mathbf{r})] + U_{Hartree}[n(\mathbf{r})] + V[n(\mathbf{r})] + E_{XC}[n(\mathbf{r})]. \quad (3.4)$$

T_{GP} est la portion de l'énergie cinétique due aux électrons considérés comme indépendants les uns des autres, comme dans un gaz parfait d'électrons. C'est donc la somme des énergies cinétiques obtenues avec l'opérateur \hat{T} employé sur les fonctions d'ondes individuelles de chaque électron (elles-mêmes des fonctionnelles de $n(\mathbf{r})$). $U_{Hartree}[n(\mathbf{r})]$

est l'énergie d'interaction de Hartree, donnée en terme de densité électronique par :

$$U_{Hartree} = e^2/2 \iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|. \quad (3.5)$$

L'énergie d'interaction de Hartree n'est qu'une approximation de l'énergie d'interaction totale. Le terme manquant, $U_{XC}[n(\mathbf{r})]$, est le terme d'énergie d'interaction dû aux échanges et à la corrélation et est contenu dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[n(\mathbf{r})] = T_C[n(\mathbf{r})] + U_{XC}[n(\mathbf{r})]$. Celui-ci contient également la différence T_C entre l'énergie cinétique totale et T_{GP} , soit celle due aux corrélations entre les électrons. Puisqu'on peut définir

$$U_{XC}[n(\mathbf{r})] = U[n(\mathbf{r})] - U_{Hartree}[n(\mathbf{r})], \quad (3.6)$$

l'équation (3.3) est exacte et totalement équivalente à (3.2).

La minimisation que l'on cherche à faire consiste à poser :

$$\frac{dE[n(\mathbf{r})]}{dn(\mathbf{r})} = 0 \quad (3.7)$$

soit

$$\frac{dT_{GP}[n(\mathbf{r})]}{dn(\mathbf{r})} + \frac{dU_{Hartree}[n(\mathbf{r})]}{dn(\mathbf{r})} + \frac{dV[n(\mathbf{r})]}{dn(\mathbf{r})} + \frac{dE_{XC}[n(\mathbf{r})]}{dn(\mathbf{r})} = 0. \quad (3.8)$$

Or, on peut démontrer que cette équation revient à étudier un système d'électrons indépendants soumis à un potentiel externe effectif $v_{\text{Eff}}(\mathbf{r})$ donné par la somme des trois derniers termes du membre de gauche dans (3.8). L'approche que l'on emploie alors pour effectuer la minimisation est particulièrement bien adaptée à une résolution numérique puisqu'elle est itérative. On commence par poser une densité de départ $n(\mathbf{r})$, de laquelle on calcule v_{Eff} . On résout ensuite N équations de Schrödinger de la forme[8] :

$$[-\hbar^2\nabla^2/2m + v_{\text{Eff}}(\mathbf{r})]\phi_i(\mathbf{r}) = E_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.9)$$

et l'on obtient la densité électronique[8] $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2$, d'où on tire l'énergie du système avec (3.3). On répète en partant de la densité calculée jusqu'à ce que celle-ci (ou, de manière équivalente, l'énergie) ait convergé de manière jugée suffisante.

L'approche théorique présentée jusqu'à maintenant est essentiellement exacte, mais difficilement applicable. C'est ici que les approximations employées lors des calculs entrent en jeu, de deux manières différentes. L'une d'entre elles concerne les fonctions d'ondes électroniques de (3.9), l'autre la portion "échange-corrélation" du potentiel effectif v_{Eff} , soit le dernier terme du membre de gauche de (3.8).

3.1.2.2 Les orbitales électroniques

La résolution de (3.9) nécessite en principe de travailler avec des fonctions d'ondes ϕ_i d'électrons indépendants. D'un point de vue pratique, ces orbitales sont numériquement projetées sur des fonctions de bases qui varient d'une implémentation à l'autre. Deux de ces bases parmi les plus courantes sont les ondes planes et les combinaisons linéaires d'orbitales atomiques numériques (LCAO) dans l'espace réel. Il est à noter que pour des raisons de temps de calcul, les bases sur lesquelles on projette les fonctions d'ondes ϕ_i ne sont pas complètes, et donc qu'on ne travaille en fait qu'avec des approximations des ϕ_i idéales. De façon générale ces fonctions d'ondes approximées permettent cependant de représenter assez bien la densité électronique recherchée pour obtenir des quantités physiques comparables aux données expérimentales, telles que le paramètre de maille d'un réseau cristallin.

Dans le cas des ondes planes, le degré de précision de la base peut être ajusté par le nombre d'ondes planes d'énergies différentes employées, un nombre plus élevé permettant une plus grande précision au prix d'une augmentation du temps de calcul. On emploie généralement pour ce faire un paramètre de coupure, soit une énergie maximale pouvant être atteinte dans une expansion en série d'ondes planes d'énergie croissante. Une plus haute énergie de coupure implique donc un plus grand nombre d'ondes planes, ce qui permet de mieux décrire les variations dans les fonctions d'ondes.

Dans le cas des LCAO, on travaille avec des fonctions séparables composées d'une partie radiale multipliant une harmonique sphérique ($Y_{l,m}$). Celles-ci sont très versatiles puisque l'on peut jouer sur le nombre d'orbitales de la combinaison linéaire, le rayon maximal de la partie radiale, le type et le nombre d'harmoniques sphériques employées avec chaque fonction radiale, etc. Étant donné leur forme permettant de simuler plus

facilement de véritables orbitales atomiques, il faut généralement moins de fonctions LCAO qu'il ne faudrait d'ondes planes pour remplir l'espace qui nous intéresse, ce qui leur donne l'avantage principal d'être généralement moins lourdes au niveau des calculs. Contrairement aux ondes planes, elles n'offrent cependant pas de paramètre simple, tel que l'énergie de coupure, à ajuster pour améliorer la convergence, qui devient alors un défi plus complexe. Toujours contrairement aux ondes planes, elles ne sont pas "automatiquement" orthogonales, et nécessitent donc une attention particulière lors de leur conception pour s'assurer qu'elles forment une base aussi complète que possible. Le fait qu'il s'agisse de fonctions d'ondes localisées implique de plus que la densité électronique est moins bien décrite dans les "trous" entre les atomes que près de ceux-ci. Pour la simulation de la diffusion d'atomes dans des régions interstitielles, ceci veut dire qu'il faut idéalement employer des orbitales numériques étendues, ce qui n'est pas toujours facilement réalisable au point de vue des temps de calcul et requiert donc des efforts supplémentaires pour obtenir un compromis acceptable entre la précision des calculs et leur durée.

Dans ce mémoire, on fera référence à des bases LCAO de type SZ, SZP, DZ et DZP. Cette nomenclature s'applique à des LCAO dites "simple- ζ " (SZ) ou "double- ζ " (DZ), selon le nombre de fonctions radiales (une pour "simple", deux pour "double") employées par harmonique sphérique (ou si l'on préfère, par couple de valeur l, m), et "polarisée" (SZP, DZP) selon l'emploi d'orbitales de polarisation permettant de mieux décrire les déformations d'orbitales dues aux liens formés.

3.1.2.3 Échange et corrélation

La plus simple des approximations à l'énergie d'échange et de corrélation, et celle employée pour les travaux présentés ici, est l'approximation de densité locale (LDA). Celle-ci consiste à prendre l'expression pour l'énergie d'échange et de corrélation valide dans le cas d'un système homogène (même $n(\mathbf{r}) = n$ en tout point) et à y remplacer n par $n(\mathbf{r})$. On calcule donc la contribution de chaque point \mathbf{r} à l'énergie d'échange et corrélation totale comme si la densité en ce point était celle de tout le système.

D'autres approximations, telles que les approximations de gradient généralisées (GGA),

apportent des corrections à la LDA en tenant compte de l'inhomogénéité du système à travers des termes impliquant des gradients de la densité (d'ordres et de degrés pouvant varier selon l'application précise de la GGA employée). Ces deux approximations (LDA et GGA) ont le désavantage bien connu de systématiquement sous-estimer la largeur de la bande interdite dans un solide par rapport à la valeur expérimentale.

D'autres approximations au terme d'échange et corrélation existent, mais leur présentation dépasse le cadre de cet ouvrage. Le lecteur est encouragé à consulter la littérature appropriée à leur sujet.

3.2 Le programme SIESTA

3.2.1 Particularités du programme

Le programme employé pour les calculs de DFT présentés ici est SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*). Une description exhaustive en est donnée dans l'article de Soler *et al.*[39], et nous n'en énonçons ici que les caractéristiques principales.

Le programme SIESTA emploie la méthode de Kohn et Sham décrite précédemment pour obtenir la densité électronique du système. Les fonctions d'ondes ϕ_i de l'équation (3.9) sont écrites dans une base de type LCAO, dont les orbitales sont finies (s'annulent à partir d'un certain rayon pouvant être défini par l'utilisateur). L'utilisateur peut fournir ses propres orbitales en précisant lui-même leur nombre, leur forme et leur étendue ou, alternativement, faire usage de l'algorithme de génération de bases inclus dans SIESTA. Celui-ci requiert simplement d'indiquer le type de base (SZ, DZP, etc.) voulu pour chaque élément, et un paramètre déterminant l'étendue des orbitales.

Les noyaux atomiques, ainsi que les électrons de coeur, sont traités à l'aide de pseudopotentiels séparables de types Kleinman-Bylander (KB)[19]. Ces pseudopotentiels peuvent être modifiés au besoin par l'utilisateur, qui les inclut dans des fichiers (un par élément chimique simulé) présents dans le dossier d'exécution. Une partie des termes de l'hamiltonien de Kohn et Sham, soit celle due à l'énergie cinétique et au potentiel non localisé KB, est calculée dans l'espace réciproque. L'autre partie, soit celle due aux

termes de Hartree, d'échange corrélation, et de la partie locale du potentiel (écranée pour être nulle à partir du même rayon que les orbitales), est calculée sur une grille tridimensionnelle de l'espace réel.

Le terme d'échange et corrélation peut être approximé par la LDA ou la GGA, avec différents choix de paramétrisations dans chaque cas. Il est également possible pour l'utilisateur d'employer une fonctionnelle basée sur un mélange des différentes paramétrisations offertes.

SIESTA peut être exécuté en mode parallèle sur plusieurs processeurs à la fois afin d'accélérer les calculs.

3.2.2 Les paramètres importants

Le succès et la rapidité des simulations *ab initio* effectuées avec SIESTA dépendent fortement des paramètres de simulation choisis par l'utilisateur. Nous présentons à l'annexe I ceux qu'il nous a fallu considérer pour la réalisation de cet ouvrage.

Parmi ceux ayant une signification physique importante, mentionnons, outre les paramètres décrivant la dispositions des atomes du système, que l'utilisateur peut spécifier la charge du système, ainsi que la base employée pour décrire les fonctions d'ondes de Kohn et Sham.

Dans le cas de la charge, celle-ci est précisée en multiples de $1e$. La localisation de tout surplus (ou manque) de charge, si localisation il y a, n'est pas connue *a priori* et est le résultat des calculs de DFT. Pour éviter la divergence des calculs d'énergie dues à la longue portée de l'interaction électromagnétique entre les défauts et leurs copies créées par les conditions de frontières périodiques, SIESTA applique automatiquement une charge uniforme de fond ("jellium"), compensant tout écart avec la neutralité. Cette charge uniforme, bien qu'elle empêche ainsi d'obtenir des valeurs infinies pour l'énergie, n'élimine pas pour autant l'interaction entre les copies du défaut chargé, menant à une erreur allant en $1/L$ (ou L est la dimension de la supercellule) dans l'énergie de formation de ces défauts dont il faut tenir compte et corriger. De plus, cette charge de fond ne compense que pour la charge totale, soit le terme de premier ordre dans l'expansion multipolaire du potentiel, laissant en place les termes d'ordres supérieurs. La charge du

“jellium” étant uniformément répartie sur le volume de la supercellule de simulation, la densité de celle-ci dépend du volume de la cellule, et on introduit donc également des effets allant en $1/L^3$. Nous présentons au chapitre 4 la méthode employée pour effectuer les corrections requises.

La forme de la base à employer, pour sa part, peut être décrite en détails par l’usager. Une fois la base choisie, il est important de déterminer quel est le paramètre de maille correspondant à cette base (celui du système relaxé avec cette base). En effet, employer un paramètre de maille qui n’a pas été optimisé pour la base employée ajoute un stress sur le système qui fausse les énergies totales obtenues.

3.3 La technique d’activation et relaxation

3.3.1 L’algorithme et son fonctionnement

L’idée de base derrière la technique d’activation et relaxation (ART)[3, 25] est de trouver les minima d’un système à N atomes, ainsi que les états de transition les reliant, en explorant directement son espace des configurations $3N$ -dimensionnel. On peut ainsi trouver des événements plus “rares” qui échapperaient à une méthode de dynamique moléculaire classique limitée par l’échelle de temps des phénomènes les plus fréquents, et ainsi simuler des processus ayant lieu sur des échelles de temps plus grandes.

L’algorithme est divisé en 4 étapes principales :

1. En partant d’un minimum local, on se dirige dans une direction aléatoire de l’espace des configurations, jusqu’à ce que la plus basse valeur propre de la matrice hessienne soit négative.
2. On suit la direction correspondant à la plus basse valeur propre négative, en minimisant les forces dans les directions perpendiculaires. Un état de transition (point de selle) est considéré comme atteint lorsque la force totale passe en deçà d’un certain seuil choisi par l’utilisateur.
3. On pousse encore légèrement la configuration dans la direction suivie précédemment afin de dépasser le point de selle. Ceci évite à la prochaine étape de retrouver le minimum de départ.

4. On relaxe ensuite le système vers un nouveau minimum local avec une méthode de minimisation de l'énergie standard (celle du gradient conjugué dans cet ouvrage).

Le chemin suivi à partir du minimum de départ est schématisé à la figure 3.1. Les étapes 1 et 2 font partie de l'activation, 3 et 4 de la relaxation. À chaque pas de l'étape 2, on recalcule les valeurs propres pour suivre la direction correspondant à la plus basse, et pour s'assurer que celle-ci demeure négative : si elle devient positive, on recommence avec une nouvelle direction aléatoire puisqu'aucun point de selle (où toutes les valeurs propres sont positives sauf une) n'a été trouvé. Une étape facultative a été ajoutée dans l'application que nous avons faite de l'algorithme, et qui précède l'étape 1. Il s'agit de déplacer légèrement chacun des atomes du système dans une direction aléatoire de l'espace réel. En effet, les configurations d'énergie minimale obtenues lors des calculs de relaxation possèdent, puisqu'il s'agit de systèmes cristallins, une symmétrie locale autour de chaque atome (par exemple, dans le cas du Si et du GaAs, une symmétrie tétraédrique chez les quatres plus proches voisins). Briser cette symmétrie locale permet d'accélérer la recherche des points de selle par l'algorithme. On peut également justifier physiquement cette étape par le fait que les atomes, dans un système réel à température non-nulle, se déplacent thermiquement autour de leur position d'équilibre (possédant la symmétrie locale mentionnée) et ne se trouvent donc pas à tout instant dans cette symmétrie locale.

Comme on peut le voir, l'application de cet algorithme demande d'une part, que l'on puisse obtenir les forces agissant sur le système, et d'autre part que l'on ait une méthode pour calculer les valeurs propres de la matrice hessienne.

Le premier critère est satisfait d'une manière qui varie avec le type d'étude que l'on fait du système. Lorsque les interactions du système sont décrites par un potentiel (souvent empirique ou semi-empirique), les forces sont simplement obtenues par dérivation de ce potentiel. Dans le cas de méthodes *ab initio* basées sur la DFT telles que celle employée dans cet ouvrage, on obtient les forces à partir de la densité électronique calculée : par différentiation de la fonctionnelle employée pour l'énergie en fonction des coordonnées, on obtient une équation équivalente pour les forces.

L'obtention des valeurs propres est en principe un problème de diagonalisation sur

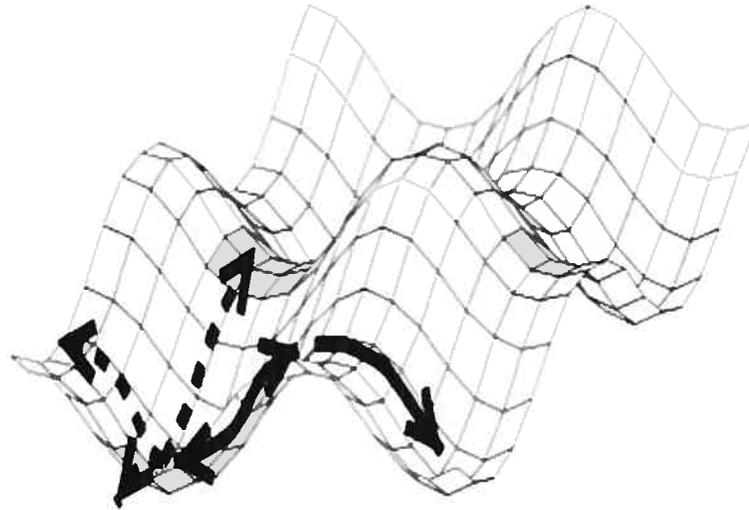


Figure 3.1 – Schémas du chemin suivi dans l'espace des configurations avec ART[3]. Partant d'un minimum local, on suit la direction correspondant à la plus basse valeur propre négative obtenue après un déplacement aléatoire permettant de sortir du bassin initial, jusqu'à un point de selle. On relaxe ensuite le système jusqu'au prochain minimum.

une matrice de dimensions $3N \times 3N$, donc relativement coûteux lorsqu'effectué par des méthodes standards sur des système à grand N . Afin de rendre ART tel que décrit plus haut applicable, on emploie plutôt l'algorithme de Lanczos[32] pour obtenir les valeurs propres requises. Cet algorithme, dans l'application que nous en faisons, évite les difficultés associées à une diagonalisation de la matrice $3N \times 3N$ de plusieurs façons. Premièrement, on obtient avec cet algorithme une matrice tridiagonale (composée de 3 valeurs par ligne : la diagonale et la valeur immédiatement de chaque côté de cette diagonale) pouvant être diagonalisée numériquement de manière plus rapide qu'une matrice plus "pleine". Ensuite, l'algorithme ne requiert pas qu'on calcule la matrice hessienne complète, mais seulement qu'on effectue un calcul de force par ligne de la matrice tridiagonale. Enfin, nous forçons une terminaison de l'algorithme bien avant le calcul des $3N$ lignes de la matrice complète. On diagonalise donc une matrice symétrique tridiagonale de taille inférieure ($M \times M$) à la matrice complète, mais suffisante pour obtenir la valeur propre la plus basse (celle qui nous intéresse) de manière fiable. Voici donc l'algorithme tel que nous l'employons :

1. On choisit aléatoirement une direction pour l'application d'une force sur le système. Numériquement, on crée donc un vecteur \mathbf{x}_o de l'espace 3N-dimensionnel correspondant à un déplacement dans une direction aléatoire à partir du point actuel de l'espace des configurations.
2. On trouve la force dans cette direction. Pour ce faire, on applique la matrice hessienne à ce vecteur. Ceci correspond, numériquement, à calculer la différence de force entre le point obtenu après le déplacement aléatoire défini par \mathbf{x}_o et le point de départ. Le résultat de cette application est un vecteur de force qui est une combinaison linéaire du vecteur aléatoire de l'étape 1, et d'un second vecteur qui lui est perpendiculaire :

$$H\mathbf{x}_o = a_0\mathbf{x}_o + b_1\mathbf{x}_1 \quad (3.10)$$

3. On applique la matrice hessienne de la même façon au "vecteur perpendiculaire" \mathbf{x}_1 de l'étape 2, considéré comme notre nouveau vecteur de déplacement. Encore une fois, on doit obtenir un vecteur de force qui est une combinaison linéaire du vecteur \mathbf{x}_1 sur lequel on a appliqué la matrice, et un vecteur \mathbf{x}_p qui lui est perpendiculaire. Or, par symétrie de la matrice hessienne, il est facile de voir que ce vecteur \mathbf{x}_p doit posséder une composante dans la direction de \mathbf{x}_o . En effet :

$$\mathbf{x}_o H\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_1 H\mathbf{x}_o = b_1 \quad (3.11)$$

En séparant \mathbf{x}_p en une portion parallèle à \mathbf{x}_o et une portion \mathbf{x}_2 perpendiculaire à \mathbf{x}_o et \mathbf{x}_1 , on obtient :

$$H\mathbf{x}_1 = b_1\mathbf{x}_o + a_1\mathbf{x}_1 + b_2\mathbf{x}_2 \quad (3.12)$$

4. On répète cette dernière opération avec le nouveau vecteur obtenu à l'étape précédente jusqu'à ce qu'on ait atteint un nombre $M-1$ de nouveaux vecteurs. À chaque fois, l'application de la matrice hessienne donne une combinaison linéaire des 2 derniers vecteurs obtenus et d'un nouveau vecteur qui leur est perpendiculaire, soit 3 termes en tout, ce qui mène à l'obtention d'une matrice tridiagonale. Par exemple, lors de l'application de H sur \mathbf{x}_2 , on obtient une combinaison linéaire

3.3.3 L'interface avec SIESTA

L'interface entre ART et SIESTA se fait par fichiers interposés. On lance ART, avec un script de lancement initialisant les variables décrites à la section 3.3.2, dans un dossier contenant un fichier qui contient la configuration de départ, ainsi qu'un fichier d'entrée pour SIESTA, qui contient tous les paramètres requis par SIESTA (voir section 3.2.2) sauf les positions atomiques. Le dossier d'exécution doit aussi contenir, comme pour toute tâche effectuée avec SIESTA, les fichiers de pseudopotentiels correspondant aux éléments chimiques simulés. Le programme d'ART obtient les coordonnées de départ et écrit un fichier, dans le format des fichiers d'entrées de SIESTA, qui contient les coordonnées des atomes ainsi que le contenu du fichier d'entrée fourni. Un appel système est ensuite fait par ART pour lancer SIESTA, à travers un script précisant le nombre de processeurs employés. On donne dans ce script le fichier écrit par ART comme fichier d'entrée de SIESTA, et on précise un fichier de sortie. Ce fichier de sortie contient les forces sur le système et son énergie totale, que ART peut lire et utiliser. On lance donc SIESTA à chaque fois qu'un calcul de force est nécessaire, en écrivant un nouveau fichier avec les coordonnées pertinentes. Le lancement du programme prend un temps beaucoup plus court que les calculs effectués par celui-ci, néanmoins l'utilisation de la fonction "sous-routine de force" récemment ajoutée à SIESTA et qui permet de faire fonctionner SIESTA en continu en communiquant par des "named pipes" qui transmettent coordonnées et forces, pourrait permettre d'accélérer le processus global étant donné le nombre très élevé de calculs de forces requis par l'algorithme.

Les fichiers à préparer lors de la conception d'un calcul de diffusion avec ART sont donc, en somme : un fichier contenant la configuration de départ, un autre contenant les paramètres de simulation de SIESTA et un dernier contenant le script de lancement du programme d'ART et où on précise les valeurs des paramètres à employer.

CHAPITRE 4

ARTICLE : *AB INITIO* STUDY OF THE DIFFUSION MECHANISMS OF GALLIUM IN A SILICON MATRIX

4.1 Présentation

L'article qui suit, soumis prochainement à Phys. Rev. B, présente les résultats de notre étude numérique de la diffusion du gallium dans le silicium cristallin. Les auteurs en sont Kevin Levasseur-Smith et Normand Mousseau.

En tant que premier auteur, ma contribution à cet article est évidemment prépondérante tant au niveau de l'écriture même du texte qu'au niveau de la recherche dont il est le fruit. À ce niveau, ma contribution est présente en ce qui a trait aux outils employés ainsi qu'à l'obtention et l'analyse des données.

Bien que je ne sois pas l'auteur original du programme qui relie l'algorithme ART au programme SIESTA, celui-ci m'ayant été fourni par mon directeur de recherche Normand Mousseau (deuxième auteur de cet article), j'y ai apporté des modifications non négligeables ayant permis de rendre plus efficace la réalisation de certaines des tâches requises par notre étude. Les deux ajouts principaux sont celui de l'algorithme brisant la symétrie originale du système et celui d'un mode de fonctionnement supplémentaire qui, contrairement au mode "classique" de raffinement du point de celle, effectue également la relaxation subséquente vers un minimum local.

J'ai été responsable non seulement de la soumission sur les systèmes informatiques des calculs numériques requis, mais d'abord et surtout de l'élaboration de ceux-ci, tant au niveau du choix des types d'interstitielles et des coordonnées initiales de système, que de celui des paramètres de calculs assurant la précision et la convergence des résultats obtenus. D'autre part, j'ai effectué l'ensemble de l'analyse de ces résultats, notamment les études de convergence, l'évaluation des incertitudes, les calculs d'énergies de formation et de barrières, et l'obtention des figures et de la plupart des tableaux présents dans l'article.

4.2 Abstract

We present the results of a study into the diffusion mechanisms of Ga defects in crystalline Si using *ab initio* techniques. Five stable neutral configurations for single and multi-atom defects are identified by density-functional theory (DFT) calculations within the local density approximation and using a localized basis set as implemented in the SIESTA package. Formation energy (E_F) calculations on these stable structures show the most likely neutral single-atom defect to be the Ga substitutional, with an E_F of 0.7 eV in good agreement with previous work. Charge state studies show the Ga tetrahedral interstitial defect to be in a +1 state for most doping conditions. They also indicate the possibility for a gallium substitutional-tetrahedral interstitial complex to act as a deactivating center for the Ga dopants except in *n*-doped regime, where the complex adopts a -1 charge state. Migration pathway calculations using SIESTA coupled with the activation relaxation technique (ART nouveau) allow us to determine possible migration paths from the stable configurations found, under various charge states. In general, diffusion barriers decrease as the charge state becomes more negative, suggesting that the presence of Si self-interstitials can enhance diffusion through the kicking out of substitutional Si and by adding negative charge carriers to the system. An overall picture of a possible Ga diffusion and complex formation mechanism is presented based on these results.

4.3 Introduction

There is a growing need for shallower p-n junctions in the fabrication of electronic devices of ever-decreasing size. In this context, Ga has for some time been investigated as a replacement for the common p-type dopant B in Si, its higher mass allowing for the obtention of shallower doping profiles by ion implantation [4, 33]. Transient-enhanced diffusion (TED) and deactivation of the Ga impurities have been observed during post-implantation annealing, which are thought to be due to the interaction of these impurities with Si self-interstitials (Si_i) [14, 29, 34, 35, 37].

Fiorentini and collaborators [29, 34], using *ab initio* calculations and Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) measurements, suggest a self-interstitial mediated

diffusion dominated by the transient formation of a Ga-Si_I complex with a 0.86 eV barrier. Migration through a hexagonal Ga interstitial (Ga_{Hex}) configuration is found to be less likely, with a 1.05 eV barrier. Ga deactivation is therein explained by the formation of Ga_S-Ga_T (a gallium substitutional Ga_S neighboring a gallium tetrahedral interstitial Ga_T) or Ga_S-Ga_T-Si_I complexes (the latter under Si_I supersaturation conditions), consistently with RBS observations.

In this work, we revisit Ga impurity diffusion in Si, using local-basis *ab initio* calculations and the activation-relaxation technique[13, 26] in supercells of 216 atoms. We identify stable defects configurations and their formation energy. Focusing on Ga_T and Ga_S-Ga_T, we also characterize the effects of charge state using finite size scaling. Diffusion pathways for these two defects are generated without bias or a preconceived pathway, through an extensive search, and the stability of all barriers are ascertained as a function of charge state, providing a general picture for the possible Ga deactivation mechanisms.

4.4 Methodology

4.4.1 Relaxation Calculations

Structure relaxation calculations are performed using the density-functional theory (DFT) within the local density approximation (LDA), with a basis set composed of a linear combination of atomic orbitals (LCAO) as implemented in the SIESTA package [39]. Nucleus and core electrons are taken into account using norm-conserving pseudopotentials in the Kleinman-Bylander form. A Double-Zeta Polarized [2, 18] (DZP) basis set is used for both atomic species (see subsection 4.4.3 for details), with a $3 \times 3 \times 3$ Monkhorst-Pack[30] (MP) mesh-sampling shifted by (0.5,0.5,0.5). All calculations are made under periodic boundary conditions. The convergence threshold for self-consistent field (SCF) calculations is 10^{-5} eV, and all configurations are allowed to relax until all forces are below 0.002 eV/\AA .

Calculations are first performed on a pure crystalline Si system of 216 atoms (see subsection 4.4.4 for details), starting with a value for the lattice constant close to the

experimental one and allowing for cell volume variations in order to determine the calculated lattice constant of 5.39 Å comparable to the 5.43 Å experimental value. We then position one or two Ga atoms to generate one of the six starting configurations used as initial state and relax them with the criteria given above at constant cell volume.

4.4.2 Formation Energy

The formation energies for the stable defect configurations are calculated from the total energy of relaxed configurations using :

$$E_F = E_D - n_{Si}\mu_{Si}^{bulk} - n_{Ga}\mu_{Ga}^{bulk} + q\mu_F \quad (4.1)$$

where E_D is the total energy of the system with defect, n_X the number of atoms of species X, and μ_X^{bulk} the bulk chemical potential of atomic species X, calculated as the total energy per atom for a pure system. In the case of μ_{Ga}^{bulk} , the total energy is obtained from a four atom unit cell for Ga [41], with the mesh-sampling chosen so as to achieve agreement with the k -point densities used in all the other calculations. The last term depends on the charge state q of the defect-including system, and is a function of the doping through the Fermi level μ_F .

4.4.3 Choice of basis set

We use the DZP basis set, the most complete set currently available in SIESTA, for both Si and Ga in order to achieve the highest possible accuracy for the relaxation and formation energy calculations. A comparison with simpler and less costly basis sets for Si is done for the neutral Ga_T system in order to evaluate possible cost reduction choices for the pathway calculations, that require a large number of force evaluations. In all cases, however, we keep the full DZP basis set for the Ga defect in order to compare only the variation caused by the Si basis. The results, summarized in Table 4.1, show the strong influence of the choice of basis set on the formation energy. We note that the Single-Zeta Polarized (SZP) basis comes closest to the DZP result (itself the closest to a previously reported value using plane-waves with an energy cutoff of 180 eV[29]) in

terms of Ga_T formation energy, while providing a fairly accurate value for the lattice constant. For the Ga atom, we find that lowering the basis from DZP to SZP produces a further increase of 0.2 eV in the formation energy of Ga_T when the Si are also SZP. We therefore choose to keep the full DZP basis for Ga in all our calculations, the effect on computing time being small in a system with more than 200 atoms.

4.4.4 Effects of System Size

In order to estimate the impact of system size on the precision of the results, we perform formation energy calculations for the substitutional and the tetrahedral interstitial defects in 64, 216 and 512 atoms systems, and in 216 and 512 atoms systems for the defect complex comprised of neighboring substitutional and tetrahedral interstitials. A DZP basis set is used in every case for both Si and Ga (see section 4.4.3). Mesh sampling is chosen to maintain an identical k -point density for all system size, using the SCF and force thresholds as defined in section 4.4.1. Results, given in table 4.2, show that the formation energies for both the Ga_T and Ga_S are converged to under 0.1 eV with a system size as small as 64 atoms, indicating very little residual elastic deformation for these point defects. While a 64-atom cell could therefore be sufficient to evaluate the formation energies, in order to limit the impact of elastic deformations on migration pathway calculations that can involve multi-atom defect complexes, we use a 216-atom system in all cases.

4.4.5 Pathway Calculations

Migration pathway calculations are performed using the activation-relaxation technique (ART nouveau) [3, 26] to sample the (3N-dimensional) configurational space. Starting from a local minimum, the local symmetry around each atom first is broken by slightly displacing every atom in a random direction of real space, allowing for a faster determination of the transient configuration. The impurity and its near neighbours are then pushed in a random direction, allowing all atoms to react, this steps ensures that all events that take place involve the impurity, to limit computational efforts. This ran-

Tableau 4.1 – Comparison of Ga_T formation energy E_F and lattice constant (a) obtained using different Si basis sets and a DZP basis for the neutral Ga interstitial. The experimental value for a is also given for comparison. A 217 atoms system is used for each formation energy calculation.

Si basis set	SZ	SZP	DZ	DZP	EXP
E_F (eV)	4.97	3.48	5.01	2.88	–
a (Å)	5.50	5.42	5.46	5.39	5.43

Tableau 4.2 – Comparison of Ga_S , Ga_T and Ga_S-Ga_T formation energy as a function of system sizes and a DZP basis for both atom types. A neutral charge state is used for all calculations.

System Size (atoms)	64	216	512
$E_F(Ga_S)$ (eV)	0.69	0.71	0.77
$E_F(Ga_T)$ (eV)	2.86	2.88	2.92
$E_F(Ga_S - Ga_T)$ (eV)	-	2.23	2.21

dom direction is followed until the lowest eigenvalue of the Hessian becomes negative. At this point, the system is moved along the eigenvector associated with this negative eigenvalue while the energy is minimized in the perpendicular hyperplane. A transition state is considered reached when the total force falls below a given threshold. The configuration is then given a small “nudge” to get past the saddle point and relaxed into a new minimum using a standard conjugate gradient method. In this work, forces and energy calculations are handled by SIESTA.

To reduce calculation costs, the search for diffusion pathways are performed using the SZP basis-set for the Si atoms and DZP only for the Ga atoms. The bulk Si lattice constant is recalculated using this basis and the result, 5.423 Å, used for all pathway calculations. Further reductions in the calculation cost are achieved by reducing both the mesh sampling to $1 \times 1 \times 1$ MP (shifted by (0.5,0.5,0.5)) and the SCF convergence threshold to 10^{-4} eV. The saddle point convergence threshold is set to a total force of 2.00 eV/Å. Once a pathway is established, its saddle point is further refined with a threshold of 0.50 eV/Å to reduce the error on its total energy (see section 4.4.7).

All saddle point energies and new minima are then evaluated using a full DZP basis

and $3 \times 3 \times 3$ MP basis set, with all distances scaled to the appropriate lattice constant, allowing a proper calculation of the energy barriers (ΔE). Interestingly, the force calculated with DZP at the saddle point is systematically below the threshold of 0.5 eV/\AA set for convergence, indicating that the structure found using SZP is already well-converged and representative of that corresponding to the more accurate basis set.

4.4.6 Finite-size corrections for charged defects

There has been much debate recently about the appropriate approach to compute finite-size corrections for charged defects. The most common scheme for handling the remaining error induced by Coulomb interaction between the charged defect and its virtual images created by periodic boundary conditions [23, 24] uses a correction to the calculated energy E_C of the form :

$$E = E_C - q^2 \alpha / 2L\epsilon - 2\pi qQ / 3L^3 \epsilon + O(L^{-5}) \quad (4.2)$$

where q is the defect charge, α the Madelung constant, Q the quadrupole moment of the defect's charge density, and ϵ the (usually experimental) dielectric constant.

This method overestimates the required correction when screening by the valence electrons occurs and it has been shown to produce unreliable results [38]. A more reliable, though more time-consuming, approach is to use finite-size scaling, where formation energies are calculated using different system sizes and the infinite cell value extrapolated. Here, we adopt a finite-size analysis approach suggested by Castleton *et al.* [9] by fitting the formation energies obtained in 64, 216 and 512 atoms cells to the function :

$$E = E^\infty + C_1/L + C_3/L^3 \quad (4.3)$$

where C_1 , C_3 and E^∞ are fitting parameters, the latter being the extrapolated energy at infinite system size.

4.4.7 Error Evaluation

A study of k -point convergence for total energy calculations shows that in the case of the k -point density given by our choice of mesh sampling (see subsection 4.4.1), these total energy calculations are converged to roughly 0.03 eV. This amounts, in the case of neutral defect formation energies calculated using (4.1), to an error of at most 0.09 eV. Taking into account the convergence versus system size shown in table 4.2, we evaluate the precision on formation energies given for neutral defects in a 216 atoms system at around 0.1 eV.

For charged defects, we must evaluate the error due to scaling. Since the formation energies used for the fitting are fairly well converged, with an error of about 0.1 eV, or 5% of the obtained energies, we can apply this relative error to the largest obtained difference between the datapoints and E^∞ (i.e., the correction obtained with our scaling method) leading to errors on the scaling of the order of a few hundredths of an eV.

The error on the energy barriers, much like that on the formation energies, stems from the k -point convergence and choice of system size, with however the added effect of saddle point convergence to be considered. The first two effects are expected to account for an error of less than 0.1 eV. The saddle point convergence criterion affects the energy barrier by determining just how precisely the saddle point has been found. We evaluate this effect by taking one of our obtained saddle points, converged until total forces were below $0.5 \text{ eV}/\text{\AA}$, and further converging it using a criterion of $0.35 \text{ eV}/\text{\AA}$. The difference in saddle point energy obtained (with the reduced basis and k -point sampling) is of roughly 0.03 eV, and further refinement is thus not expected to improve convergence by more than a few hundredths of an eV. The precision on the energy barriers is thus of at most 0.2 eV.

4.5 Results and Discussion

4.5.1 Stable Defect Structures

4.5.1.1 Relaxed configurations

Of the six starting configurations used, five contain only one added Ga atom, either at an hexagonal interstitial (Ga_{Hex}), Ga tetrahedral interstitial (Ga_T), Ga substitutional (Ga_S) site, or sharing a lattice site with a Si atom in a Dumbbell $\langle 100 \rangle$ or Split $\langle 110 \rangle$ configuration. The sixth configuration contains two Ga atoms, with a Ga_T neighboring a Ga_S aligned in the (111) direction ($\text{Ga}_S\text{-Ga}_T(111)$). A seventh neutral configuration, $\text{Ga}_S\text{-Ga}_T$ oriented along the (100) direction, was also discovered during the pathway search. This pathway search furthermore established the Split $\langle 110 \rangle$ configuration as stable in the -1 charge state.

The Ga_T , Ga_S and $\text{Ga}_S\text{-Ga}_T(111)$ configurations all relax preserving their initial symmetry and are thus considered to be stable configurations. The Ga_{Hex} and Dumbbell $\langle 100 \rangle$ both relax to a Ga_T configuration, while the Split $\langle 110 \rangle$ relaxes to a configuration where a tetrahedral Si self-interstitial neighbors a Ga_S ($\text{Ga}_S\text{-Si}_T$). These results are summarized in Fig. 4.1, along with formation energy calculation results for the relaxed configurations.

Formation energy results for these neutral relaxed configurations based on the 216 atom bulk Si system are presented in table 4.3, with corresponding values obtained from the literature shown for comparison where available. Except for Ga_{Hex} which we identified as unstable, results are generally in good agreement with the previously published work of Melis *et al.* that use a 64-atom supercell with VASP[21, 22] and the generalized gradient approximation (GGA) [29]. Binding energies for the $\text{Ga}_S\text{-Ga}_T(111)$ and (100) and $\text{Ga}_S\text{-Si}_T$ defect complexes are found to be 1.4 eV, 1.2 eV and 1.7 eV, respectively. The bound Ga dimers are significantly more stable than the isolated Ga interstitial or the bound $\text{Ga}_S\text{-Si}_T$ and show a very similar formation energy, irrespective of the orientation. Similarly the single Ga interstitial displays a formation energy relatively close to that of Si interstitial bound to a substitutional Ga.

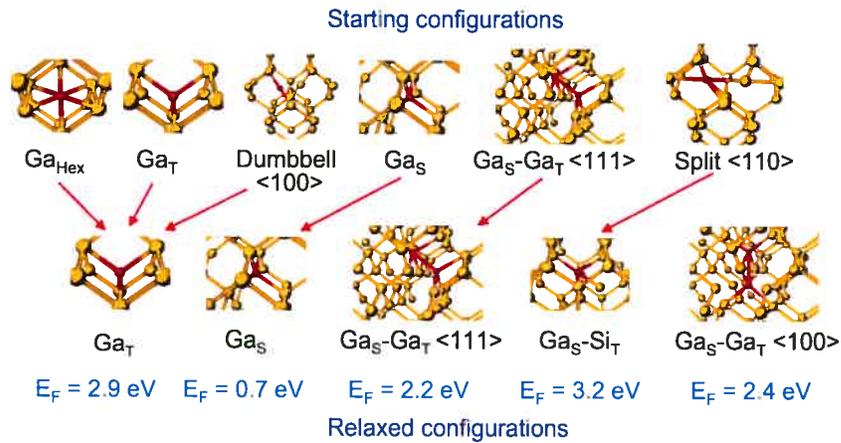


Figure 4.1 – Stable structures from relaxation calculations, with corresponding formation energies. The top row indicates the starting configuration, the bottom row the corresponding relaxed state. $\text{Ga}_S\text{-Ga}_T$ (100) was obtained in pathway searches and does not have a corresponding starting configuration. Si atoms are in yellow and Ga in red.

Tableau 4.3 – Ga_S , Ga_T , $\text{Ga}_S\text{-Ga}_T$ and $\text{Ga}_S\text{-Si}_T$ formation energies in the neutral charge state, with previously published results shown for comparison.

Defect configuration	Ga_S	Ga_T	Ga_{Hex}	$\text{Ga}_S\text{-Ga}_T$ (111)	$\text{Ga}_S\text{-Ga}_T$ (100)	$\text{Ga}_S\text{-Si}_T$
This work	0.7	2.9	–	2.2	2.4	3.2
Melis <i>et al.</i> [29]	0.67	2.8	3.8	2.3	–	–

4.5.2 Charge States

Calculations of formation energy for the +1 and –1 charge states are done on both the Ga_T and $\text{Ga}_S\text{-Ga}_T$ configurations, with a neutralizing background “jellium” charge applied to the system in order to avoid diverging values during total energy calculations.

As discussed above, we use a finite-size scaling approach, as outlined by Castleton *et al.*[9], to estimate formation energies for the charge state. This approach also allows us to verify the reliability of the results previously published[29] and based on the Makov-Payne correction [24].

A few of the fitted curves are shown in figure 4.2 for the Ga_T and figure 4.3 for the $\text{Ga}_S\text{-Ga}_T$. As is customary, formation energies are calculated over the full range of the

experimental gap (1.12 eV) since LDA calculated gaps are systematically underestimated (here, LDA predicts a gap of 0.66 eV).

For the Ga_T defect, our calculations show the +1 charge state to be the most likely state for a Fermi energy varying from the valence band to about 70% of the experimental gap, with an ionization level at 0.8 eV above the valence band maximum (VBM) to the neutral charge state (See Fig. 4.4). A second ionization level, associated with the -1 charge state, is found at 1.1 eV above the VBM and this charge state becomes the dominant one closer to the conduction band minimum. These results can be compared to those of Melis *et al.* who find, using the Makov-Payne correction, a transition from charge +1 to neutral near mid-gap, about 0.6 eV above the VBM but do not see the second transition to -1 charge state [29]. Since this second ionization occurs near the conduction band, and considering the estimated errors on charged defect formation energies (see subsection 4.4.7), our results could be in qualitative agreement with those of Melis *et al.*[29].

In the case of $\text{Ga}_S\text{-Ga}_T$, the neutral charge state is dominant for most doping levels, including roughly the bottom 80% of the gap. An ionization level is found at 0.9 eV above the VBM which stabilizes the -1 charge state defect until the conduction band edge. This indicates, contrary to previously published results [29], that the $\text{Ga}_S\text{-Ga}_T$ defect complex is not neutral for all Fermi levels, and thus not guaranteed to act as a deactivation center. These results are summarized in Figure 4.4, where the fitted formation energies are plotted as a function of Fermi energy (calculated from the VBM).

4.5.3 Migration Pathways

Starting from a neutral Ga_T configuration, we generate 4 successful events. All these converge towards to the same migration path going through a Ga_{Hex} transition state onto a new Ga_T minimum. The unstable Ga_{Hex} state, obtained here with an SZP basis for the Si atoms, is consistent with the full DZP relaxation presented above. This result, in addition to the force evaluation at the transition state using DZP showing a very small residual force, confirms the structural validity of the transition states obtained using the simpler SZP basis.

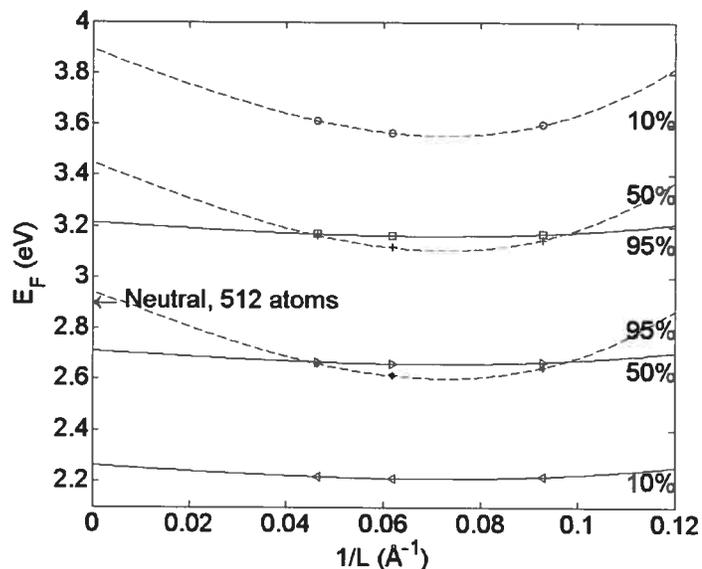


Figure 4.2 – Finite-size scaling of formation energies calculated for charged Ga_T defects. Formation energies are plotted against inverse cell sizes for 64, 216 and 512 atoms systems. Fits to equation 4.3 are included, with the y-axis intercept being the infinite-size extrapolated value. Full lines represent the -1 charged system, calculated at 95%, 50% and 10% of the gap, from top to bottom. Dashed lines represent the $+1$ charged system, calculated at 10%, 50% and 95% of the gap, from top to bottom. The formation energy for the neutral Ga_T defect in a 512 atoms system is added as reference.

The same transition state for Ga_T (Ga_{Hex}) is also found for the -1 and $+1$ charge states, indicating that this migration pathway is unaffected by the doping conditions. Barrier energy increases with charge states and goes from 0.8 eV for the negatively charged defect, to 1.0 and 1.3 eV, respectively, for the neutral and the positively charged defect. The value for the neutral defect is in excellent agreement with Melis *et al.*'s reported value of 1.05 eV [29].

Starting from the Ga_S - Ga_T configuration, we generate 2 different events, where we find two activated trajectories, each observed once. The first takes the Ga_T away from the Ga_S , loosening the bound state and moving to a new Ga_T site nearly twice as far as the original one through a roughly hexagonal saddle point (see figure 4.5). Unlike the migration of the Ga_T alone, this event is not exactly symmetrical. In the neutral defect, the energy barrier for the migration moving away from the Ga_S is found to be 1.7 eV

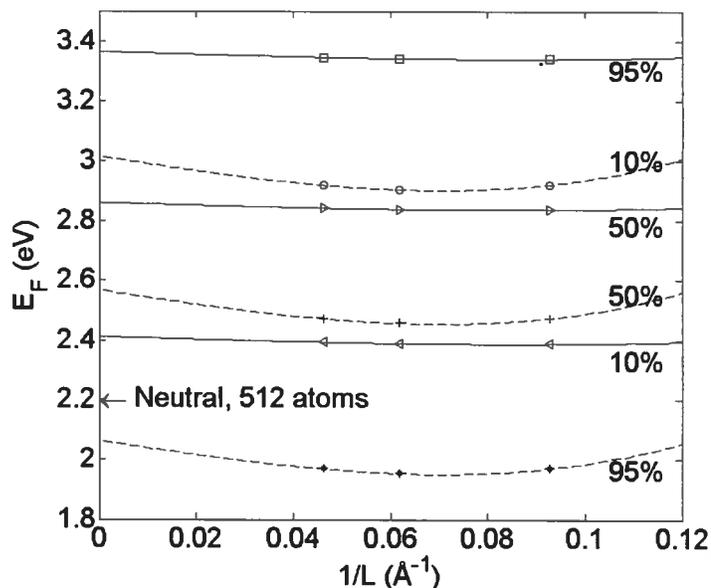


Figure 4.3 – Finite-size scaling of formation energies calculated for charged $\text{Ga}_5\text{-Ga}_7$ defects. Formation energies are plotted against inverse cell sizes for 64, 216 and 512 atoms systems. Fits to equation 4.3 are included, with the y-axis intercept being the infinite-size extrapolated value. Full lines represent the -1 charged system, calculated at 95%, 50% and 10% of the gap, from top to bottom. Dashed lines represent the $+1$ charged system, calculated at 10%, 50% and 95% of the gap, from top to bottom. The formation energy for the neutral $\text{Ga}_5\text{-Ga}_7$ defect in a 512 atoms system is added as reference.

and the energy of the new site 0.4 eV above that of $\text{Ga}_5\text{-Ga}_7(111)$. The Ga_5 and Ga_7 are not completely dissociated in the final configuration, and the new system still possesses a 0.9 eV binding energy. For the negatively charged defect, the barriers are 1.5 eV and the new site is 0.5 eV above the initial state.

The second activated path represents the motion of the Ga_7 around the Ga_5 , one of its 4 nearest neighbors, as it goes from the (111) direction into a new position, roughly tetrahedral but this time forming with the Ga_5 a complex oriented in the $\langle 100 \rangle$ direction (see figure 4.6). During this move the $\text{Ga}_5\text{-Ga}_7$ distance increases by only 0.2 Å and the formation energy of the final state is slightly higher than that of the initial minimum. This mechanism does not lead to unbinding but represents rather a rearrangement of the bound state. The obtained barriers for the neutral defect are $\Delta E = 1.3$ eV in the direction

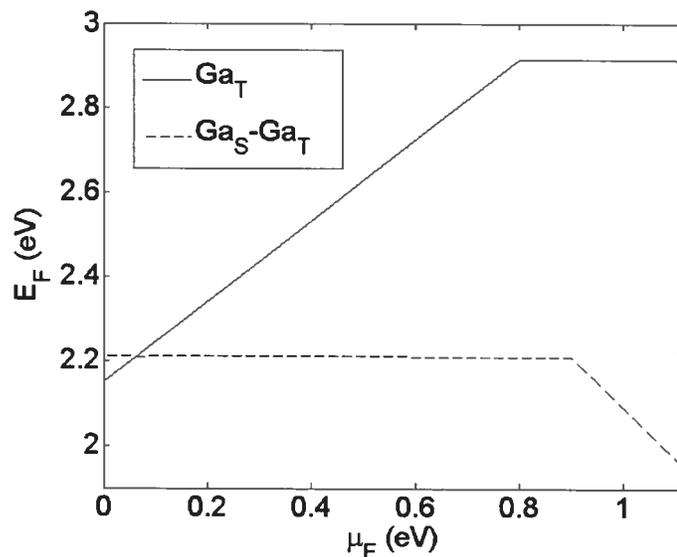


Figure 4.4 – Formation energies as function of Fermi energy for Ga_T and Ga_S-Ga_T . The sign of the slope indicates if the system is in a -1 , neutral or $+1$ charge state.

of increasing Ga_S-Ga_T distance, with an asymmetry of 0.2 eV. The barrier is reduced to 1.1 eV, but leaving the asymmetry unchanged, in the -1 charge state. A summary of the barrier energies for different charge states is provided in table 4.4.

Starting from the neutral Ga_S-Si_T configuration, we generated one successful event, in which we observe a kick-out mechanism where the Si returns to its lattice site and the Ga is pushed to a Ga_T configuration, with $\Delta E = 1.3$ eV (see figure 4.7). The reverse kick-out of a Si to a tetrahedral site by the Ga has $\Delta E = 1.7$ eV. The possibility of a Si kick-out by a neighboring Ga_T , followed by the Si returning to its lattice site and displacing the Ga to a different but equivalent Ga_T site therefore offers another possible migration path between Ga_T configurations. This mechanism is essentially the same as that reported by Melis *et al.*[29] as a migration path through the formation of a “ $Ga_{Si}-Si_i$ complex”. Whereas this group finds that the kick-out mechanism is more energetically favorable than migration through Ga_{Hex} , our results, although in agreement with the energy barrier they obtain for the latter mechanism, point to the $Ga_T \rightarrow Ga_{Hex} \rightarrow Ga_T$ path as being the most likely one for neutral defects. It should be noted that unlike other migration path calculations, the saddle point for the kick-out mechanisms is calculated

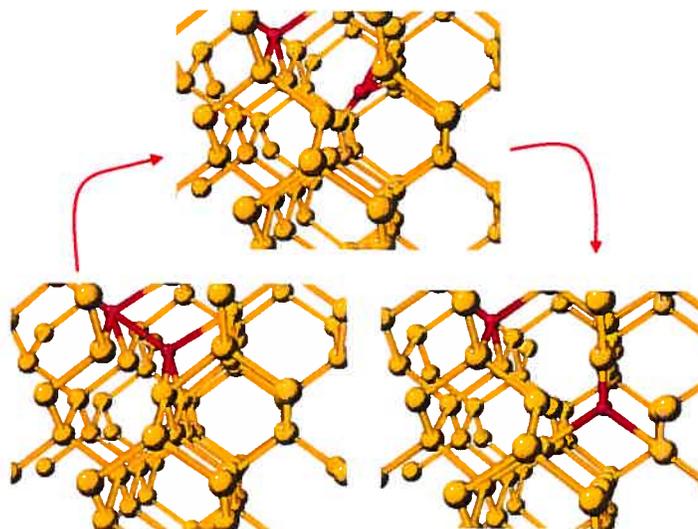


Figure 4.5 – Migration pathway for the Ga_T in the $\text{Ga}_S\text{-Ga}_T$ complex, towards another Ga_T configuration further away. The saddle point is a Ga_{Hex} configuration.

using only a 2.0 eV/\AA convergence criterion, as the converge to a lower threshold exceeds our computational capabilities, leading to a slightly larger estimated error. Moreover, we did not observe this kick-out mechanism for non-neutral charge states. In the -1 charge state, we instead generated one event where the Si in the $\text{Ga}_S\text{-Si}_T$ returns to its lattice site, but the Ga forms a split $\langle 110 \rangle$ configuration with another neighboring Si rather than becoming a Ga_T (see figure 4.8). The barrier for this event is 0.8 eV , and the split configuration is 0.1 eV below the $\text{Ga}_S\text{-Si}_T$. The difficulty in generating such events can be due to the stability of the bound state, but is more likely related to the fact that the kick-out requires a relatively important elastic deformation of the network, which is hindered by the supercell size.

For the other mechanisms, we observe an overall trend where energy barriers are reduced as the defect's charge states goes down : from $+1$ to neutral to -1 for the Ga_{Hex} diffusion pathway and from neutral to -1 in the cases involving $\text{Ga}_S\text{-Ga}_T$. This suggests that the presence of Si self-interstitial can enhance gallium diffusion not only through the kicking out of substitutional Si atoms (and associated Ga_T migration path), but also by adding negative charge carriers to the system as double donors. In the case of a low

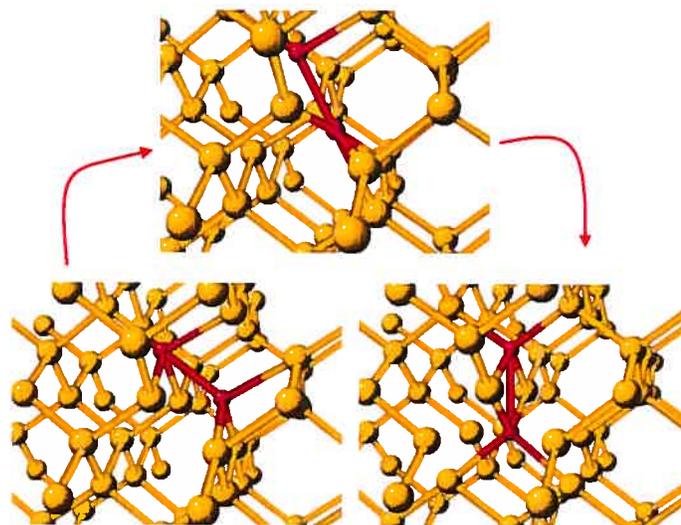


Figure 4.6 – Migration pathway for the Ga_T in the $\text{Ga}_S\text{-Ga}_T$ complex, towards another $\text{Ga}_S\text{-Ga}_T$ configuration oriented in the $\langle 100 \rangle$ direction. The saddle point is a Ga_{Hex} configuration.

Si self-interstitial concentration, migration through the kick-out mechanism is unlikely, and we expect most of the diffusion to occur through Ga_{Hex} saddle points. When the Si_I concentration augments, migration by kick-out becomes possible, but the neutralizing effects of the Si_I make the $\text{Ga}_T \rightarrow \text{Ga}_{\text{Hex}} \rightarrow \text{Ga}_T$ mechanism more energetically favorable. Overall, this migration through an hexagonal site is thus expected to be dominant.

Our results show that in the neutral state, Gallium interstitials will migrate relatively freely between tetrahedral sites, until they either kick out a Si self-interstitial and become substitutional, or form a potentially deactivating $\text{Ga}_S\text{-Ga}_T$ complex. In the first case, further migration away from the Ga_S by the Si self-interstitial would make it unlikely for the Ga_S to move again, thus leaving it in an activated site. In the second case, deactivation is expected to occur for most doping conditions.

4.6 Summary

Using SIEST-A-RT, combination of the local-basis density functional theory code SIESTA and the activation-relaxation technique, we identified the stable defect configu-

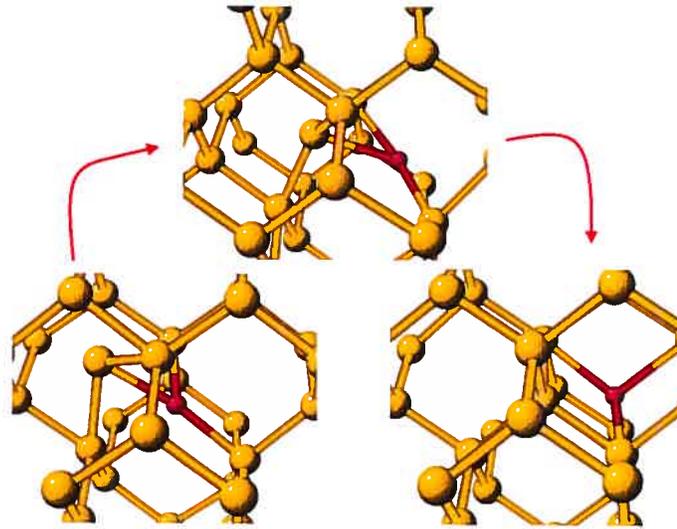


Figure 4.7 – Kick-out mechanism for a Ga substitutional by an Si self-interstitial, obtained in a 217 atoms neutral system.

rations for Ga in Si and computed their formation energies. As previously reported using a smaller unit-cell in Ref. [29], we find that the Ga_S configuration is the most likely single-atom defect and the Ga_S-Ga_T the dominant 2-atoms defect. For the bottom 70 % of the band gap, the +1 charge state is dominant for the Ga_T configuration, with a first charge-lowering ionizations occurring for values of μ_F of 0.8 eV and a second 1.0 eV above the VBM. In the case of the Ga_S-Ga_T configuration, our calculations indicate that the neutral charge state dominates in most of the gap, confirming this complex's ability to act as a deactivation center for Ga dopants. However, ionization towards a -1 charge state at $\mu_F = 0.8$ eV above the VBM, suggests that this role is not fulfilled at all doping levels.

The search for migration pathways indicates that Ga_T defects migrate mostly through Ga_{Hex} saddle points, until they either become substitutional or form multi-atoms defects after being “captured” by a Ga_S . Si self-interstitials can facilitate Ga diffusion through the addition of negative charge carriers to the system, as well as by being involved in the kicking out of Ga substitutionals.

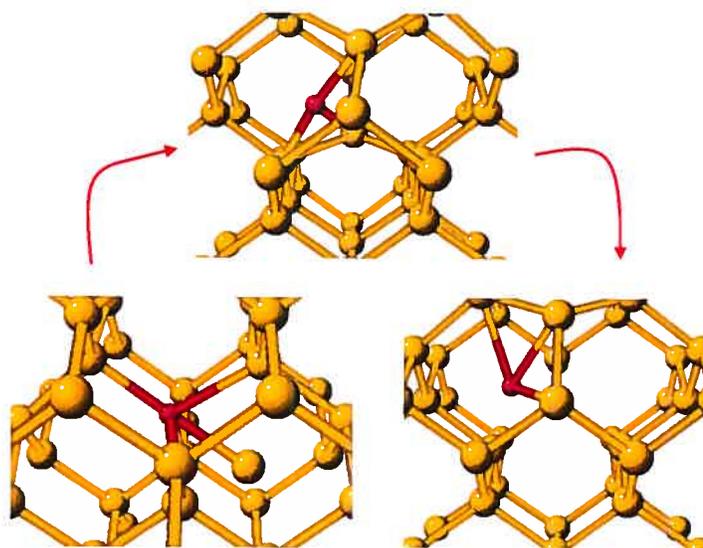


Figure 4.8 – Migration from a Ga₅-Si₇ configuration to a Split <110> configuration, obtained in a -1 charged system.

Acknowledgements

This work was funded in part by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Canada Research Chairs program and the Fonds québécois de recherche sur la nature et les technologies (FQRNT). Calculations were done using ressources from the Réseau Québécois de Calcul de Haute Performance (RQCHP).

Tableau 4.4 – Energy barriers and asymmetry for different diffusion mechanisms and charge states, in eV. The asymmetry is computed as the energy difference between the final and initial state. When available, corresponding values from Melis *et al.* are added for comparison.

Charge state	Reference	-1		0		+1	
		Barrier	Asym.	Barrier	Asym.	Barrier	Asym.
$\text{Ga}_T \rightarrow \text{Ga}_{\text{Hex}}$	This work	0.8	0.0	1.0	0.0	1.3	0.0
	Melis			1.05	0.0		
$\text{Ga}_S\text{-Ga}_T$ (unbinding)	This work	1.5	0.5	1.7	0.4	–	–
$\text{Ga}_S\text{-Ga}_T$ (rearrangement)	This work	1.1	0.2	1.3	0.2	–	–
Kick-out	This work	–	–	1.3	–0.4	–	–
	Melis			0.46	–0.4		
$\text{Ga}_S\text{-Si}_T \rightarrow \text{Split}$	This work	0.8	–0.1	–	–	–	–

CHAPITRE 5

LE GALLIUM DANS L'ARSÉNIURE DE GALLIUM CRISTALLIN

5.1 Introduction

Malgré l'importance des défauts natifs dans le GaAs au niveau des phénomènes de reconstitution du cristal lors de recuits et de diffusion de dopants médiées par ces défauts natifs, il n'y a pas, à notre connaissance, d'études numériques publiées sur les mécanismes de diffusion des interstitielles intrinsèques de Ga dans le GaAs. Nous tentons ici de combler cette lacune en présentant les premiers résultats de notre étude des mécanismes de diffusion du gallium dans le GaAs cristallin, basée sur la même méthode que les résultats présentés au chapitre précédent pour la diffusion dans le Si. Dues aux limites de temps alloué, nous nous limitons à la diffusion de défauts interstitiels dans les états de charge neutre et +1, dont l'importance a été préalablement démontrée (voir section 2.2) par Bracht et Brotzmann[7] ainsi que Malouin *et al.*[27].

5.2 Méthode employée

5.2.1 Les configurations stables

Tout comme pour le silicium, le point de départ de nos calculs de chemins de migration est l'obtention de configurations stables de départ pour les défauts. Plutôt que d'effectuer nous-mêmes les calculs de relaxation requis, nous utilisons les configurations stables obtenues par Malouin *et al.*[27]. Celles-ci ont été calculées essentiellement de la même façon que nos configurations stables dans le Si, soit par des calculs de relaxation basés sur la DFT à partir d'une série de 8 configurations possibles. Le programme employé est SIESTA (voir section 3.2), avec des systèmes de 216 atomes et une base de type DZP. Leur méthode diffère cependant de la notre par l'emploi d'un échantillonnage de maille de densité inférieure (2x2x2 MP plutôt que 3x3x3 MP) et de la correction de Makov et Payne [24] pour les énergies des systèmes chargés plutôt que notre méthode

d'extrapolation à un système infini. Les résultats de ces calculs sont présentés, pour l'état de charge neutre, à la figure 5.1. Dans le cas de la configuration dite $\text{split}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$, l'orientation trouvée varie selon l'état de charge tel que présenté à la figure 5.2.

Les trois configurations que nous prenons comme point de départ des calculs de migrations pour l'état de charge $+1$ sont $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{Ga}]}$, $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$ et $111\text{-split}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$. Les atomes de la configuration "split" partagent un site du réseau où se trouverait un atome d'arsenic. Les énergies de formations de ces configurations sont, selon Malouin *et al.*, 2.40 eV, 2.67 eV et 3.33 eV, respectivement pour un niveau de Fermi situé au VBM ($\mu_F = 0$). Nous n'étudions pour le système neutre que les deux configurations tétraédriques, dont les énergies de formation sont 3.42 eV et 3.73 eV, respectivement.

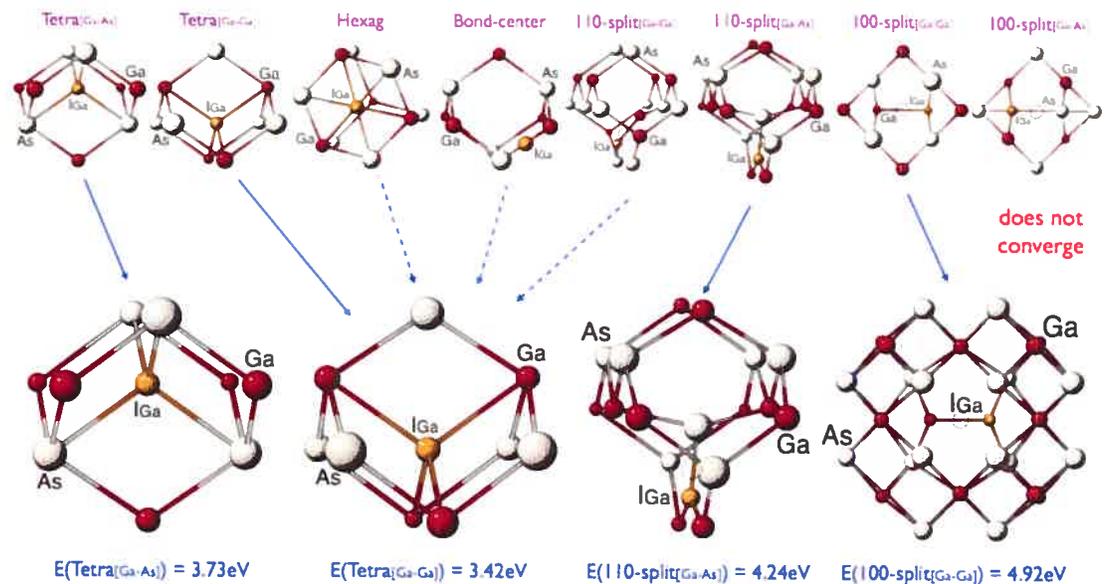


Figure 5.1 – Configurations stables pour les interstitielles neutres de gallium dans le GaAs, avec énergies de formation correspondantes. Les atomes de Ga sont en rouge, ceux d'As en blanc, et l'interstitielle de Ga est en jaune. Les cercles vides représentent l'emplacement du réseau partagé dans les configurations split.[27]

5.2.2 Calculs de chemins de migration

Nous employons pour les calculs de chemins de migration la technique d'activation et relaxation, où les forces sont calculées par SIESTA tel que décrit à la section 3.3.

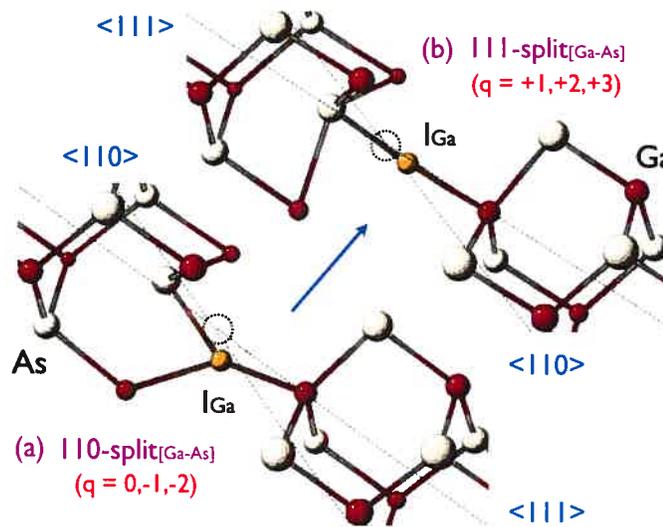


Figure 5.2 – Orientation de la configuration $\text{split}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$ selon la charge.[27]

Pour trouver les points de selle, on emploie une base SZP pour le Ga et l'As, avec un échantillonnage de maille $1 \times 1 \times 1$ MP (décalé de 0.5) et un critère de convergence sur la force totale de $2.00 \text{ eV}/\text{\AA}$, qu'on resserre à $0.5 \text{ eV}/\text{\AA}$ une fois des points de selles menant à un minimum final différent du minimum initial trouvés. Le paramètre de maille est de 5.633 \AA avec cette base. Nous calculons les barrières énergétiques à partir de calculs d'énergie totale effectués sur le point de selle et les minima initial et final avec une base DZP pour les deux éléments (paramètre de maille de 5.605 \AA) et un échantillonnage de maille $3 \times 3 \times 3$ MP (décalé de 0.5).

5.3 Résultats et discussion

5.3.1 Chemins de migration

En partant de la position $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{Ga}]}$, nous observons une migration vers une configuration $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$, en passant par un point de selle hexagonal (voir figure 5.3). Pour l'état de charge neutre, la barrière énergétique est de 1.3 eV de gauche à droite, et 0.9 eV dans la direction inverse. Les barrières correspondantes dans l'état de charge $+1$ sont 1.4 eV et 1.1 eV . En partant de la configuration $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$, nous retrouvons simplement la

migration inverse obtenue précédemment, et les barrières calculées sont en accord avec celles obtenues en partant de l'autre configuration tétraédrique.

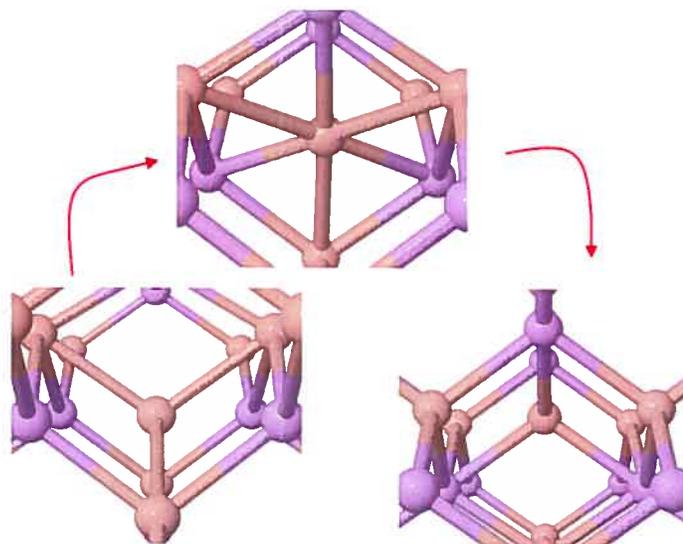


Figure 5.3 – Chemin de migration entre les configurations $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{Ga}]}$ et $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$, en passant par un point de selle hexagonal. Les atomes de Ga sont en rose, ceux d'As en mauve.

En partant de la position $111\text{-split}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$ dans l'état de charge $+1$, nous observons une migration de l'atome de Ga vers une position $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{Ga}]}$, alors que l'atome d'arsenic reprend sa place sur le réseau, tel qu'illustré à la figure 5.4. Nos calculs donnent $\Delta E = 0.4 \text{ eV}$ dans la direction résultant en un $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{Ga}]}$, et $\Delta E = 1.3 \text{ eV}$ pour la direction inverse.

La barrière pour passer de la configuration $111\text{-split}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$ à la configuration $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{Ga}]}$ est relativement basse ; on s'attend donc à ce que cet événement soit fréquent et le $111\text{-split}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$ moins stable que les configurations tétraédriques de charge $+1$. L'orientation $\langle 111 \rangle$ du défaut "split" implique qu'il y a plus d'un site $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{Ga}]}$ équiprobablement accessibles lors de la migration du Ga qu'il contient. On peut donc envisager un chemin de migration entre deux configurations $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{Ga}]}$, à travers une configuration $111\text{-split}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$ intermédiaire, avec une barrière totale de 1.3 eV . Une migration similaire en deux étapes mais passant par un $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$ aurait une barrière totale

comparable de 1.4 eV. Étant donné la faible différence entre ces deux barrières, on peut s'attendre à ce que le mécanisme impliquant le 111-split_[Ga-As] ne soit que très légèrement favorisé.

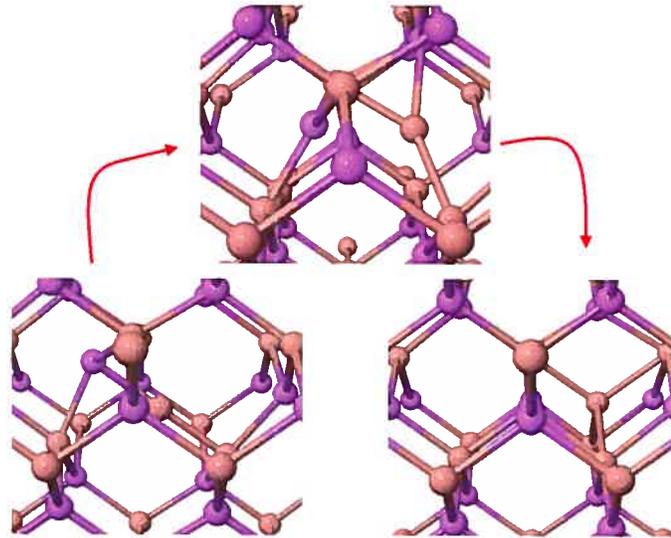


Figure 5.4 – Chemin de migration à partir de la configuration 111-split_[Ga-As], où le Ga atteint une position tetra_[Ga-Ga] et l'As reprend sa position sur le réseau.

5.3.2 Enthalpies d'activation

Les enthalpies d'activation sont calculées comme la somme de l'énergie de formation d'un défaut et de la barrière énergétique pour sa migration :

$$H_A = E_F + \Delta E \quad (5.1)$$

Nous employons les énergies de formations obtenues par Malouin *et al.*, et les barrières présentées à la section 5.3.1. L'erreur sur E_F étant estimée à 0.1 eV et celle sur ΔE à 0.2 eV, similairement aux incertitudes présentées à la section 4.4.7, nous obtenons une précision totale sur H_A de 0.3 eV. Lorsque nous étudions les interstitielles dans l'état de charge +1, l'énergie de formation et donc l'enthalpie d'activation dépendent des conditions de dopage à travers le niveau de Fermi μ_F . Afin de comparer avec les données

expérimentales de Bracht et Brotzmann, valides pour des concentrations de porteurs de charges intrinsèques, nous calculons H_A dans des conditions identiques, soit pour μ_F au milieu du gap (0.76 eV au dessus du VBM). Dans l'état de charge +1, nous obtenons $H_A = 4.6$ eV et $H_A = 4.5$ eV, pour les migrations $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{Ga}]} \rightarrow \text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$ et $111\text{-split}_{[\text{Ga}-\text{As}]} \rightarrow \text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{Ga}]}$, respectivement. À l'état neutre, nous obtenons $H_A = 4.7$ pour la première migration.

Ces valeurs diffèrent des résultats expérimentaux de Bracht et Brotzmann, soit 5.45 ± 0.12 eV et 5.80 ± 0.32 eV pour les systèmes neutres et +1, respectivement. L'écart entre les valeurs est plus grand (presque le double) pour le système chargé. Il est peu probable que ces différences soient dues à la valeur des barrières obtenues, puisqu'étant donné les énergies de formations employées dans le calcul de H_A , il faudrait des valeurs de ΔE de 2 eV et plus pour être en accord avec Bracht et Brotzmann, ce qui est élevé pour la migration d'interstitielles. Il est cependant possible, mais encore une fois peu probable, que les barrières augmentent avec la température et donc que nos calculs de chemins de migration, effectués à température nulle, sous-estiment ΔE .

Il semble plus raisonnable que la différence entre les valeurs soit due à des erreurs dans le calcul des énergies de formation et/ou dans le modèle employé pour obtenir les données expérimentales. En effet, l'incompatibilité avec l'expérience de nos résultats pour le système chargé pourrait être partiellement expliquée par la méthode de correction de Makov et Payne employée par Malouin *et al.* pour corriger les erreurs d'énergie de formation attribuables aux interactions entre les défauts et leur copie due à l'emploi de conditions aux frontières périodiques. Cette méthode est reconnue pour être de faible fiabilité. Afin d'évaluer l'impact de l'emploi de cette méthode, nous avons effectué, sur le défaut $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{Ga}]}$, une étude de l'état de charge employant la méthode d'extrapolation à un système infini présentée au chapitre 4. La figure 5.5 présente cette extrapolation. On observe une augmentation de l'énergie de formation de 0.3 eV par rapport aux résultats de Malouin *et al.*. Cette explication (partielle) n'est cependant pas suffisante pour expliquer complètement l'écart observée, et ne s'applique évidemment pas au système neutre.

Une autre source possible d'erreur dans l'énergie de formation, s'appliquant cette

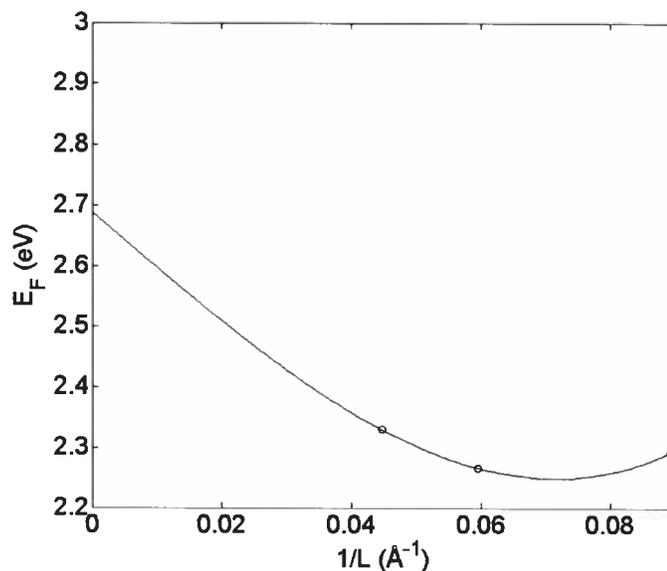


Figure 5.5 – Extrapolation à un système de taille infinie pour le défaut $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{Ga}]}$ chargé +1, à $\mu_F = 0.0$. Les énergies de formations sont affichées en fonction de l'inverse des tailles de supercellules pour 64, 216 et 512 atomes. La régression faite avec l'équation 4.3 est incluse, et son ordonnée à l'origine représente la valeur extrapolée pour un système de taille infinie.

fois aux deux états de charge, vient du fait que les calculs d'énergie de formation de Malouin *et al.* n'incluent pas les effets de la température sur les énergies de formation et les niveaux d'ionisations. Or, il a été montré[1, 12] que l'inclusion des termes thermiques et entropiques dans les calculs d'énergie libre de formation permet d'observer des variations dans ces énergies de formation avec la température, pouvant même causer dans le cas des lacunes dans le GaAs une modification de l'état de charge favorisé. Ces corrections manquantes pourraient donc elles aussi expliquer partiellement l'incompatibilité entre nos valeurs supposant une température nulle et les valeurs expérimentales obtenues à des températures entre 620°C et 907°C. Notons au passage que l'existence d'une source d'erreur supplémentaire dans le cas du système chargé est cohérente avec l'écart plus prononcé observé pour cet état de charge.

Cependant, étant donné non seulement que la taille des corrections thermiques et entropiques rapportées dans les références citées plus haut est de moins de 1 eV pour les températures pertinentes, mais aussi que ces corrections viennent en fait y dimi-

nuer les énergies de formation, il semble peu probable qu'elles soient suffisantes pour expliquer totalement l'écart observé, ce qui nous pousse à remettre en question l'exactitude des valeurs expérimentales employées pour la comparaison. En effet, le modèle employé par Bracht et Brotzmann est complexe et requiert quelques suppositions qui laissent facilement place à l'erreur. Notamment, il présuppose que les deux seuls mécanismes de diffusion impliquant des interstitielles qui entrent en jeu dans la diffusion des dopants font intervenir les interstitielles neutres ou chargées +1. Ils justifient ce choix par l'absence observée de désactivation des dopants, qui devrait avoir lieu en présence des interstitielles de charge +2 et +3 que de précédents auteurs avaient employés dans leur modèle comme principaux agents de diffusion médiée par les interstitielles. Or, une absence de désactivation généralisée ne signifie pas pour autant que ces états de charge ne jouent aucun rôle dans la diffusion et qu'il est justifié de les omettre complètement du modèle, d'autant plus que les auteurs précédents, notamment Bosker *et al.*[6], obtenaient des accords similaires à ceux obtenus par Bracht et Brotzmann entre leur modèle et les données expérimentales à partir de modèles qui n'employaient que les charges +2 et +3 en négligeant les interstitielles neutres et +1. De plus, tel que mentionné au paragraphe précédent, il n'est pas impossible que les états de charge favorisés changent avec la température, ce qui remet également en question le choix d'un modèle limité aux deux seuls états neutres et +1 peu importe la température employée lors des mesures. Enfin, on suppose dans le modèle que la diffusion du Ga est limitée à son sous-réseau et qu'il n'y a donc aucune interférence entre la diffusion du gallium et celle de l'arsenic. Or, l'existence et l'implication dans la diffusion du Ga (que nous avons démontrée numériquement) de défauts $111\text{-split}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$, où Ga et As partagent un site d'As, met fortement en doute la validité de cette supposition.

5.4 Conclusion

Nous avons obtenu, par des calculs *ab-initio* basés sur la DFT et la technique d'activation et relaxation, des chemins de migration pour les interstitielles de Ga (de charge neutre et +1) dans le GaAs, à partir de configurations relaxées tirées de la littérature.

Nos résultats indiquent qu'une interstitielle positivement chargée peut se déplacer entre deux configurations $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{Ga}]}$ en passant par une configuration intermédiaire étant soit $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$, soit $111\text{-split}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$. Les barrières énergétiques totales associées à ces mécanismes sont similaires : 1.4 eV et 1.3 eV, respectivement. Seul le premier chemin a été observé pour le système neutre, avec une barrière totale de 1.3 eV. Les calculs d'enthalpie de formation basés sur ces barrières et les énergies de formation tirées de la littérature sont en désaccord avec les résultats expérimentaux de Bracht et Brotzmann. Cette incompatibilité s'explique partiellement par la méthode employée pour corriger les effets de tailles dans les systèmes chargés. Cette explication n'est cependant pas suffisante et ne s'applique pas au système neutre. La différence restante pourrait s'expliquer par des effets thermiques et entropiques sur les énergies de formation qui n'ont pas été pris en compte, ce que des calculs supplémentaires permettraient d'éclaircir. Cependant, ces deux effets ne semblent pas *a priori* suffisants pour expliquer la taille des écarts observés, que nous soupçonnons donc d'être en partie due au modèle employé pour obtenir les valeurs expérimentales. Celui-ci emploie certaines suppositions et approximations pouvant être remises en question, notamment la diffusion du Ga qu'on assume limitée au sous-réseau de gallium, en contradiction avec l'un des mécanismes de diffusion que nous avons observés.

CHAPITRE 6

CONCLUSION

Notre étude des mécanismes de diffusion du Ga nous a permis, dans le Si, de trouver cinq configurations stables dont la plus énergétiquement favorable est, pour les défauts à un atome, la substitutionnelle, alors qu'il s'agit du complexe Ga_S-Ga_T pour les défauts multiatomiques. L'étude des états de charge indique pour le défaut tétraédrique que l'état +1 est favorisé, avec cependant deux ionisation possibles vers les états neutres et -1. Dans le cas du complexe Ga_S-Ga_T , une étude similaire confirme la capacité de ce défaut à agir comme centre de désactivation, mais rend également possible l'observation d'une ionisation vers l'état de charge -1 pour un niveau de Fermi situé à 0.8 eV au-dessus de la bande de valence (donc pour des système hautement dopés n). Les calculs de migration effectués à partir des configurations stables obtenues et pour différents états de charge indiquent que le Ga diffuse entre deux positions tétraédriques principalement en passant par une configuration instable intermédiaire Ga_{Hex} , et ce jusqu'à ce qu'il déloge un atome de Si pour devenir substitutionnel ou trouve un Ga substitutionnel avec lequel il forme un complexe Ga_S-Ga_T . Les barrières énergétiques pour cette migration diminuent avec la charge, et nous en concluons que la présence d'interstitielles intrinsèques de Si facilite la diffusion du gallium non seulement en rendant un mécanisme de diffusion par "kick-out" possible, mais aussi en fournissant des porteurs de charge négatifs au système en tant que défauts doublement donneurs. Cette participation des interstitielles intrinsèques de Si est en accord avec les résultats expérimentaux de Gwilliam *et al.*[14] qui, par comparaison de la diffusion dans des échantillons cristallins ou préamorphisés, prédisent une influence importante des défauts intrinsèques sur la diffusion, de même qu'avec ceux de Romano *et al.*[35] qui observent une augmentation de la diffusion avec la concentration de Si_I .

Une étude similaire dans le GaAs, à partir de configurations stables obtenues de la littérature, indique pour sa part qu'une interstitielle intrinsèque de Ga neutre ou chargée +1 peut s'y déplacer entre deux configuration tetra $_{[Ga-Ga]}$ en passant par une configu-

ration intermédiaire (mais non instable) $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$. Le passage entre la configuration de départ et l'état intermédiaire se fait par une configuration Ga_{Hex} de façon similaire à celle observée dans le Si, à la différence près que l'existence du sous-réseau d'As brise la symétrie des barrières. Un chemin supplémentaire est observé pour l'état de charge +1 entre deux configurations $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{Ga}]}$, cette fois à travers une configuration $111\text{-split}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$. Ce chemin, ayant une barrière de 1.3 eV, n'est que très légèrement favorisé versus celui passant par le $\text{tetra}_{[\text{Ga}-\text{As}]}$ avec une barrière de 1.4 eV. On peut y observer une similitude avec le mécanisme de "kick-out" ayant lieu dans le Si, cependant plutôt que d'avoir pour état intermédiaire un antisite de Ga avoisinant un As tétraédrique (l'équivalent du $\text{Ga}_5\text{-Si}_7$ dans le Si), les deux atomes se partagent le site de l'As. Le calcul de l'enthalpie d'activation pour les mécanismes de diffusion observés donne, dans les états de charge neutre et +1, des valeurs de 4.7 eV et environ 4.6 eV, respectivement. Celles-ci sont en désaccord avec les résultats expérimentaux de 5.45 ± 0.12 eV et 5.80 ± 0.32 eV de Bracht et Brotzmann. Nous pensons que ces différences peuvent s'expliquer par des erreurs dans le calcul des énergies de formation, de même que par le choix du modèle employé pour obtenir les valeurs expérimentales, dont l'une des hypothèses de base est en contradiction avec nos résultats.

Ces résultats viennent combler une lacune dans notre compréhension des mécanismes de diffusion du gallium qui était d'autant plus flagrante que les substrats étudiés sont d'usage très courant dans le domaine de l'électronique. Plusieurs avenues sont cependant toujours disponibles pour approfondir le sujet. Dans le GaAs, l'explication des différences observées entre nos résultats théoriques et les valeurs expérimentales nécessitera des calculs numériques supplémentaires, notamment au niveau des effets thermiques/entropiques sur les énergies de formation. Il serait également intéressant d'y étudier la possibilité de chemins de migration impliquant la configuration stable $100\text{-split}_{[\text{Ga}-\text{Ga}]}$ ou des états de charge autres que neutre et +1, ce que nous n'avons pas eu le temps d'aborder ici. Les barrières obtenues dans les deux substrats pourraient maintenant être employées avec des méthodes Monte Carlo afin d'étudier la diffusion (et dans le cas du Si, l'agrégation) des défauts sur des systèmes de plus grande taille. En employant également les données existant dans la littérature sur les lacunes dans le Si et

le GaAs, une telle étude à grande échelle permettrait notamment d'étudier l'interaction lacune-interstitielle et la compétition entre les mécanismes de diffusion propres à ces deux types de défauts. Dans un même ordre d'idée, l'emploi de nos résultats en conjonction avec des données similaires sur la diffusion de l'As dans le silicium devrait aider à mieux comprendre le phénomène d'auto-assemblage de nanoparticules de GaAs dans le silicium mentionné dans notre introduction, et sur lequel certains groupes de recherche ont commencé à se pencher.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] O. K. Al-Murshadani et R. J. Needs. Free-energy calculations of intrinsic point defects in silicon. *Phys. Rev. B*, 68(235205), 2003.
- [2] E. Anglada, J. M. Soler, J. Junquera et E. Artacho. Systematic generation of finite-range atomic basis sets for linear-scaling calculations. *Phys. Rev. B*, 66(205101), 2002.
- [3] G.T. Barkema et N. Mousseau. Event-based relaxation of continuous disordered systems. *Phys. Rev. Lett.*, 77(004358), 1996.
- [4] S. Biesemans, S. Kubicek et K. De Meyer. Use of indium and gallium as p-type dopants in si 0.1 μ m mosfets. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35:1037–1040, 1996.
- [5] M. Bockstedte et M. Scheffler. Theory of self-diffusion in gaas. *arXiv :cond-mat/9612026v1*, 1996.
- [6] G. Bösker, N.A. Stolwijk, H.-G. Hettwer, A. Rucki, W. Jäger et U. Södervall. Use of zinc diffusion into gaas for determining properties of gallium interstitials. *Phys. Rev. B*, 52(16):11927–11931, 1995.
- [7] H. Bracht et Brotzmann S. Zinc diffusion in gallium arsenide and the properties of gallium interstitials. *Phys. Rev. B*, 71(115216), 2005.
- [8] K. Capelle. A bird's-eye view of density-functional theory. *arXiv :cond-mat/0211443v2*, 2003.
- [9] C.W.M. Castleton, A. Höglund et S. Mirbt. Managing the supercell approximation for charged defects in semiconductors : Finite-size scaling, charge correction factors, the band-gap problem, and the *ab initio* dielectric constant. *Phys. Rev. B*, 73(035215), 2006.
- [10] D.J. Chadi. Self-interstitial bonding configurations in gaas and si. *Phys. Rev. B*, 46(15):9400–9407, 1992.

- [11] F. El-Mellouhi et N. Mousseau. Charge-dependent migration pathways for the Ga vacancy in GaAs. *Phys. Rev. B*, 74(205207), 2006.
- [12] F. El-Mellouhi et N. Mousseau. Thermally activated charge reversibility of gallium vacancies in GaAs. *J. Appl. Phys.*, 100(083521), 2006.
- [13] F. El-Mellouhi, N. Mousseau et P. Ordejón. Sampling the diffusion paths of a neutral vacancy in silicon with quantum mechanical calculations. *Phys. Rev. B*, 70(205202), 2004.
- [14] R. Gwilliam, S. Gennaro, G. Claudio, B.J. Sealy, C. Mulcahy et S. Biswas. Ultra shallow junction formation and dopant activation study of Ga implanted Si. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 237:121–125, 2005.
- [15] P. Hohenberg et W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev*, 136(3 B):B 864 – B 871, 1964.
- [16] J.C. Hu, M.D. Deal et J.D. Plummer. Modeling the diffusion of grown-in Be in molecular beam epitaxy GaAs. *J. Appl. Phys.*, 78:1595–1605, 1995.
- [17] J.C. Hu, M.D. Deal et J.D. Plummer. Modeling the diffusion of implanted Be in GaAs. *J. Appl. Phys.*, 78:1606–1613, 1995.
- [18] J. Junquera, Ó. Paz, D. Sánchez-Portal et E. Artacho. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Phys. Rev. B*, 64(235111), 2001.
- [19] L. Kleinman et D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48(20):1425–1428, 1982.
- [20] W. Kohn et L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev*, 140(4 A):A 1133 – A 1138, 1965.
- [21] G. Kresse et J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.*, 15(6), 1996.

- [22] G. Kresse et J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B.*, 11169(54), 1996.
- [23] M. Leslie et M.J. Gillan. The energy and elastic dipole tensor of defects in ionic crystals calculated by the supercell method. *J. Phys C*, 18:973–982, 1985.
- [24] G. Makov et M.C. Payne. Periodic boundary conditions in *ab initio* calculations. *Phys. Rev. B*, 51(7):4014–4022, 1995.
- [25] R. Malek et N. Mousseau. Dynamics of lennard-jones clusters : A characterization of the activation-relaxation technique. *Phys. Rev. Lett.*, 77(004358), 1996.
- [26] R. Malek et N. Mousseau. Dynamics of lennard-jones clusters : A characterization of the activation-relaxation technique. *Phys. Rev. E*, 62(6):7723–7728, Dec 2000. ISSN 1063-651X.
- [27] M.-A. Malouin, F. El-Mellouhi et N. Mousseau. Gallium self-interstitial relaxation in gallium arsenide : An *ab initio* characterization. *Phys. Rev. B.*, 76(045211), 2007.
- [28] A. Meldrum, R. F. Haglund Jr., L. A. Boatner et C. Woody White. Nanocomposite materials formed by ion implantation. *Adv. Matter*, 13(19):1431–1444, 2001.
- [29] C. Melis, G. M. Lopez et V. Fiorentini. Anomalous energetics and defect-assisted diffusion of ga in silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 85(21):4902–4904, 2004.
- [30] H. J. Monkhorst et J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, 1976.
- [31] R. Mosca, P. Bussei, S. Franchi, P. Frigeri, E. Gombia, A. Carnera et M. Peroni. Be diffusion in molecular beam epitaxy-grown gaas structure. *J. Appl. Phys.*, 93(12): 9709–9716, 2003.
- [32] N. Mousseau, P. Derreumaux, G.T. Barkema et R. Malek. Sampling activated mechanisms in proteins with the activation-relaxation technique. *Phys. Rev. Lett.*, 77 (004358), 1996.

- [33] C.P. Parry, T.E. Whall et E.H.C Parker. Structural and electrical properties of p^+n junctions in si by low energy ga^+ implantation. *J. Appl. Phys.*, 82(10):4990–4993, 1997.
- [34] L. Romano, A. M. Piro, M. G. Grimaldi, G. M. Lopez et V. Fiorentini. Influence of point defects injection on the stability of a supersaturated ga-si solid solution. *Phys. Rev. B*, 71(165201), 2005.
- [35] L. Romano, A.M. Piro, M.G. Grimaldi et E. Rimini. Impurities-si interstitials interaction in si doped with b or ga during ion implantation. *J. Phys : Cond. Mat.*, 17:S2279–S2284, 2005.
- [36] L. Romano, A.M. Piro, E. Napolitani, G. Bisognin, A. Spada, M. G. Grimaldi et E. Rimini. Electrical activation and lattice location of b and ga impurities implanted in si. *NIM B*, 219-220:727–731, 2004.
- [37] Y. Sato, I. Sakaguchi et H. Haneda. Characterization of ion-implanted gallium diffusion in silicon. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43(12):8024–8025, 2004.
- [38] J. Shim, E.-K. Lee, Y.J. Lee et R.M. Nieminen. Density-functional calculations of defect formatio energies using supercell methods : Defects in diamond. *Phys. Rev. B*, 71(035206), 2005.
- [39] J. M. *et al.* Soler. The siesta method for ab initio order-n materials simulations. *J. Phys. :Condens. Matter*, 14:2745–2779, 2002.
- [40] M. Uematsu, K. Wada et U. Gösele. Non-equilibrium point defect phenomena influencing beryllium and zinc diffusion in gaas and related compunds. *Appl. Phys. A*, 55:301–312, 1992.
- [41] P. Villar et L.D. Calvert. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Inter-metallic Phases*. ASM International, 1985.

- [42] M. Volpe, G. Zollo et L. Colombo. Structural, electronic and energetic properties of small self-interstitial clusters in GaAs by tight-binding molecular dynamics. *Phys. Rev. B*, 71(075207), 2005.
- [43] C. Woody White, J.D. Budai, J.G. Zhu, S.P. Withrow et M.J. Aziz. Ion-beam synthesis and stability of GaAs nanocrystals in silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 68(17):2389–2391, 1996.
- [44] S. Yu, T.Y. Tan et U. Gösele. Diffusion mechanism of zinc and beryllium in gallium arsenide. *J. Appl. Phys.*, 69:3547–3565, 1991.
- [45] G. Zollo, Y.J. Lee et R.M. Nieminen. Properties of intrinsic di-interstitials in GaAs. *J. Phys. Condens. Matter*, 16:8991–9000, 2004.
- [46] G. Zollo et R.M. Nieminen. Small self-interstitial clusters in GaAs. *J. Phys. Condens. Matter*, 15:843–853, 2003.
- [47] E.P. Zucker, A. Hashimoto, T. Fukunaga et N. Watanabe. Ion-implanted Zn diffusion and impurity-induced disordering of an AlGaAs superlattice. *Appl. Phys. Lett.*, 54:564–566, 1989.

Annexe I

Paramètres de simulation pour SIESTA

Nous présentons ici les paramètres de SIESTA qu'il nous a fallu considérer pour nos calculs.

La première priorité est évidemment la définition du système sous étude. Le nombre d'atomes et d'éléments différents, ainsi que leur position, doivent être fournis. Pour le positionnement, les vecteurs de bases et le paramètre de maille sont à préciser, de même que les coordonnées de chaque atome. Ces dernières peuvent être données en terme de fractions des vecteurs de base, ou en coordonnées cartésiennes pouvant être fournies en fractions du paramètre de maille ou directement en angströms ou en Bohr. Le format des coordonnées finales dans la sortie peut aussi être précisé. De façon générale, toute quantité "réelle" (longueur, énergie, force) doit être donnée avec l'unité correspondante, puisque le programme en accepte plusieurs (ex : m, nm, Å et Bohr pour les longueurs).

Le paramètre `NetCharge` permet de déterminer la charge du système (avec comme valeur par défaut 0), en multiples de e . La localisation de tout surplus (ou manque) de charge, si localisation il y a, n'est pas connue *a priori* et est le résultat des calculs de DFT. Pour éviter la divergence des calculs d'énergie dues à la longue portée de l'interaction électromagnétique entre les défauts et leurs copies créées par les conditions de frontières périodiques, SIESTA applique automatiquement une charge uniforme de fond ("jellium"), compensant tout écart avec la neutralité. Cette charge uniforme, bien qu'elle empêche ainsi d'obtenir des valeurs infinies pour l'énergie, n'élimine pas pour autant l'interaction entre les copies du défaut chargé, menant à une erreur allant en $1/L$ (ou L est la dimension de la supercellule) dans l'énergie de formation de ces défauts dont il faut tenir compte et corriger. La charge du "jellium" étant uniformément répartie sur le volume de la supercellule de simulation, la densité de celle-ci dépend du volume de la cellule, et on introduit donc également des effets allant en $1/L^3$. Nous présentons au chapitre 4 la méthode employée pour effectuer les corrections requises.

La base employée pour les fonctions d'ondes de Kohn et Sham peut être indiquée

par l'utilisateur dans un bloc du fichier d'entrée, `PAO.Basis`, où l'on précise la forme voulue. Un exemple d'un tel bloc, avec les différentes valeurs à donner, est fourni dans le manuel d'instructions et nous le reproduisons à la figure I.1.

Pour les calculs de relaxation que nous avons effectués dans le Si, les bases à employer étaient précisées dans de tels blocs `PAO.Basis`, dont les auteurs étaient Javier Junquera pour le Si et Fedwa El-Mellouhi et Pablo Ordejón pour le Ga. Il en va de même pour les calculs de mécanismes de diffusion dans le Si. Dans le GaAs, les calculs de mécanismes de diffusions employaient pour le Ga et l'As les bases produites par SIESTA en fournissant le paramètre `PAO.BasisSize` et `PAO.EnergyShift`. Le premier détermine si on emploie une base SZ, SZP, etc. Le deuxième détermine le rayon de coupure (à partir duquel l'orbitale vaut 0), en fonction de l'énergie d'excitation de l'orbitale due au confinement.

```
%block PAO.Basis      # Define Basis set
O 2 nodes 1.0         # Label, l_shells, type (opt), ionic_charge (opt)
n=2 0 2 E 50.0 2.5    # n (opt if not using semicore levels), l, Nzeta, Softconf(opt)
3.50 3.50             # rc(izeta=1,Nzeta)(Bohr)
0.95 1.00            # scaleFactor(izeta=1,Nzeta) (opt)
1 1 P 2              # l, Nzeta, PolOrb (opt), NzetaPol (opt)
3.50                 # rc(izeta=1,Nzeta)(Bohr)
H 1                  # Label, l_shells, type (opt), ionic_charge (opt)
0 2                  # l, Nzeta
5.00 0.00            # rc(izeta=1,Nzeta)(Bohr)
%endblock PAO.Basis
```

Figure I.1 – Exemple d'un bloc `PAO.Basis` définissant les bases à employer dans SIESTA. Les # indiquent les commentaires.

Tel que mentionné à la section précédente, une partie de l'hamiltonien de Kohn et Sham est calculée par SIESTA dans l'espace réel, et une autre portion dans l'espace réciproque. Dans l'espace réel, les calculs sont effectués sur une grille tridimensionnelle dont la "finesse" des mailles est déterminée par le paramètre `MeshCutoff`. Ce paramètre est une énergie correspondant à l'énergie cinétique maximale d'une onde plane pouvant être représentée sur la grille sans crénelage[39]. Plus la grille est fine et plus précis sont les

calculs, mais également plus coûteux. La plupart des calculs de relaxation de cet ouvrage ont été effectués avec un `MeshCutoff` de 80 Ry, alors que les calculs subséquents de chemins de migration ont été effectués avec une valeur de 50 Ry pour réduire les temps de calcul. La différence en énergie totale pour ces deux valeurs s'est avérée négligeable, les autres paramètres étant égaux, et nous avons observé une bonne compatibilité entre les résultats de relaxation effectués à 80 Ry et ceux des chemins de migration effectués à 50 Ry, indiquant que ce `MeshCutoff` était suffisant pour obtenir des chemins de migration valides. Pour ce qui est de l'espace réciproque, la qualité de l'échantillonnage est précisée dans le bloc `kgrid_Monkhorst_Pack`, composé de 3 lignes à 4 valeurs chacune. Comme son nom l'indique, ce bloc emploie la méthode de Monkhorst-Pack[30] pour déterminer les points de l'espace réciproque ("points-k") à échantillonner. On ne travaille cependant pas directement dans cet espace. Les 3 premières valeurs de chaque ligne forment une matrice 3x3 qui définit une cellule de l'espace réel, dont c'est la cellule réciproque qui sert à l'échantillonnage. Les dernières valeurs de chaque ligne (on emploie généralement 0 ou 0.5) déterminent le déplacement de la grille. Les calculs de relaxations ont été effectués avec un échantillonnage 3x3x3 (déplacé de 0.5) pour les systèmes à 216 atomes et un échantillonnage donnant une densité de points-k équivalente lors de calculs sur des systèmes de 64 ou 512 atomes. Pour les calculs de diffusion, l'échantillonnage était réduit à 1x1x1 (déplacé de 0.5) pour réduire le temps de calcul. Malgré la perte de précision dans les calculs associée à cette diminution de la qualité de l'échantillonnage, la compatibilité observée entre certains des résultats de calculs de diffusion effectués à 1x1x1 et des relaxations effectuées à 3x3x3 indique ici aussi que cet échantillonnage était suffisant pour obtenir adéquatement les chemins de diffusion. Comme précaution supplémentaire, les barrières de ces chemins étaient recalculées à 3x3x3 avec relaxations des minima afin de s'assurer de leur précision.

La solution des équations de Kohn et Sham se fait de façon autocohérente, jusqu'à ce qu'un critère de convergence soit atteint. Dans SIESTA, ce critère de convergence est sur l'énergie et est précisé par le paramètre `DM.Tolerance`. Les valeurs employées ici étaient de 10^{-5} pour les calculs de relaxation, et de 10^{-4} pour ceux de diffusion. La convergence peut aussi être affectée par les paramètres `ElectronicTemperature`,

`DM.MixingWeight` et `DM.NumberPulay`. Le premier représente la température des électrons et détermine la forme de la distribution de ceux-ci (distribution de Fermi-Dirac à température non nulle). Nous avons employé dans tous nos calculs une température de 25 meV, soit environ 290 K. Le deuxième paramètre représente la proportion de la densité obtenue à un des pas du cycle autocohérent à réutiliser dans la densité de départ du pas suivant. Suite à quelques tests de rapidité de convergence en fonction de ce paramètre, nous avons employé une valeur de 0.5 pour la plupart de nos calculs. Une exception importante est à noter pour les calculs sur des systèmes de 512 atomes. Ceux-ci n'arrivaient pas à converger pour des valeurs de `DM.MixingWeight` de plus de 0.1, et nous avons donc employé une valeur de 0.05 pour ces calculs. Enfin, `DM.NumberPulay` détermine le nombre de pas précédant un pas n dont la densité obtenue sert à construire la densité de départ du pas n , avec pour objectif d'accélérer la convergence. Ce nombre redéfini en un sens `DM.MixingWeight`, puisque pour des valeurs de `DM.NumberPulay` de plus de 1, `DM.MixingWeight` détermine la proportion à employer non pas de la densité du pas précédent, mais bien d'une densité construite à partir des `DM.NumberPulay` itérations précédentes. Dans nos calculs, une valeur de 10 était employée pour la plupart des calculs dans le Si, et de 3 pour ceux dans le GaAs. Il est à noter que dans la plupart des cas, une valeur quelconque entre 3 et 10 ne change que très peu le nombre d'itérations du cycle autocohérent requises pour converger. Les valeurs de 10 et 3 n'étaient donc pas nécessairement les valeurs optimales pour tous les calculs, mais une optimisation au "cas par cas" aurait demandé plus de temps qu'elle n'aurait permis d'en gagner.

Les derniers paramètres à considérer dans le fichier d'entrée ne sont utilisés que dans les calculs de relaxation du système. `MD.TypeOfRun` détermine quel algorithme de dynamique moléculaire (DM) est employé pour minimiser l'énergie du système. La méthode employée dans nos calculs était celle du gradient conjugué (donc une valeur de CG pour `MD.TypeOfRun`). Associé à cette méthode est `MD.NumCGSteps`, qui détermine le nombre maximal d'itérations CG permises. Comme la plupart des calculs convergent en moins de 200 pas, ce nombre est généralement suffisant. `MD.MaxForceTol` est le critère de convergence employé pour la minimisation ; les forces sur chaque atome

doivent y être inférieures pour que le système soit considéré comme relaxé. Finalement, `MD.VariableCell` peut être employé avec une valeur logique (“True” ou “False”) pour déterminer si la relaxation inclue les vecteurs de base du système. Nous avons employé cette méthode pour obtenir les valeurs du paramètre de maille correspondant à chaque type de base pour le Si. En effet, employer un paramètre de maille qui n’a pas été optimisé pour la base employée ajoute un stress sur le système qui fausse les énergies totales obtenues.

Enfin, puisque SIESTA peut être employé en mode parallèle, le choix du nombre de processeurs à employer est important. Les tests de rapidité d’exécution que nous avons effectués nous ont permis d’observer qu’un plateau est éventuellement atteint dans les gains en vitesse, et qu’il existe donc un nombre de processeurs optimal au-delà duquel les gains sont négligeables. Pour obtenir des temps d’exécutions semblables, nous employons 8 et 16 processeurs sur le Cray XD1 et le SGI Altix 4700 (ressources du RQCHP), respectivement.

Annexe II

Paramètres de simulation pour ART

Nous présentons ici les paramètres de ART qu'il nous a fallu considérer pour nos calculs.

`Temperature` : Détermine la température (fictive), employée pour déterminer si un événement est accepté (le minimum trouvé sert de nouveau point de départ) ou rejeté, selon un critère Métropolis. Une température négative signifie qu'on rejette tous les événements. Dans cet ouvrage, nous employions une température de -0.4 puisque nous ne sommes intéressés qu'à explorer les alentours d'un minimum donné.

`Event_Type` : Type de simulation effectuée : "New" pour partir d'un minimum, "Refine_Saddle" pour raffiner le calcul d'un point de selle, en changeant par exemple vers un critère de force totale plus restrictif. "Refine_Saddle" ne relaxe pas la configuration vers le minimum après avoir raffiner le point de selle : il faut pour cela employer "Refine_and_Relax".

`NATOMS` : Nombres d'atomes de la simulation.

`Prefactor_Push_Over_Saddle` : Détermine l'ampleur de la "poussée" donnée à la configuration une fois le point de selle atteint. Donnée comme fraction de la distance entre le minimum initial et le point de selle. Nous employions habituellement 0.3.

`Type1, Type2` : On spécifie les éléments impliqués dans la simulation par leur symbole chimique.

`Type_of_Events` : Type d'événement, local ou global. Dans un événement local le déplacement initial implique un nombre restreint d'atomes, alors qu'ils sont tous impliqués dans un événement global. Nos simulations étaient de type local, puisque l'on se concentrait sur le défaut qui diffuse.

`Central_Atom` et `Radius_Initial_Deformation` : Pour les événements locaux, ces paramètres déterminent quel est l'atome central considéré pour le déplacement initial, ainsi que le rayon autour de cet atome (en Å) contenant les autres atomes

déplacés initialement. Pour simuler le déplacement initial d'un seul atome, par exemple dans les défauts qui n'en contiennent qu'un, nous employons un rayon de 0.5 Å. Pour les défauts multi-atomiques comme les complexes à 2 atomes, nous employons un rayon tel que les 2 atomes du défaut, ainsi que quelques voisins, étaient initialement déplacés.

`Max_Perp_Moves_Basin`, `Max_Perp_Moves_Active`,

`Force_Threshold_Perp_Rel` : Ces paramètres contrôlent la minimisation des forces dans les directions perpendiculaires à celle du déplacement.

`Force_Threshold_Perp_Rel` détermine le critère de minimisation pour ces forces perpendiculaires. Les paramètres `Max_Perp_Moves_Basin` et `Max_Perp_Moves_Active` déterminent le nombre maximal de pas de relaxation employés (même si le critère de minimisation n'est pas encore atteint) lorsque l'on quitte le bassin et lorsque l'on se dirige ensuite vers le point de selle, respectivement. Nous employons des valeurs de 2, 8 et 0.5 eV/Å respectivement.

`Sym_Break_Dist` : Détermine la distance par laquelle les atomes sont déplacés dans une direction aléatoire pour briser la symétrie initiale. Nous employons généralement 0.2 Å.

`Increment_Size`, `Initial_Step_Size`, `Basin_Factor` : Le premier détermine l'ampleur des déplacements dans la direction donnée par la plus basse valeur propre, alors que le deuxième indique l'ampleur du déplacement aléatoire initial à partir du minimum (après brisure de symétrie). `Basin_Factor` détermine l'ampleur des déplacements pour quitter le bassin initial, donnés par

`Basin_Factor * Increment_Size`. Nous employons des valeurs de 0.06 Å, 0.1 Å et 3, respectivement.

`Eigenvalue_Threshold`, `Min_Number_Ksteps` : Pour que le bassin autour du minimum initial soit considéré comme quitté, il faut en principe que la plus basse valeur propre soit négative. On peut cependant choisir un critère plus exigeant sur cette valeur propre avec `Eigenvalue_Threshold`. Nous exigeons une valeur propre de -1.0. Cependant, puisque l'appel de l'algorithme Lanczos est coûteux, nous attendons un nombre `Min_Number_Ksteps` de déplacements à partir du minimum (en minimisant quand même les forces perpendiculaires à chaque pas), avant d'y faire appel pour obtenir

les valeurs propres et tester ces critères.

`Number_Lanczos_Vectors` : C'est le nombre M , discuté à la section 3.3.1, de lignes dans la matrice tridiagonale réduite. Nous en employons 16.

`Exit_Force_Threshold` : Critère sur la force totale pour considérer le point de selle comme atteint. Dans nos simulations, nous commençons par trouver des points de selle avec un critère peu restrictif de 2.0 eV/\AA , pour ensuite raffiner les points de selles intéressants (donc qui ne menaient pas à un retour vers le minimum initial) avec un critère de 0.5 eV/\AA .