

2m11.2976, 11

Université de Montréal

Influence des défauts ponctuels sur la relaxation du silicium amorphe

par

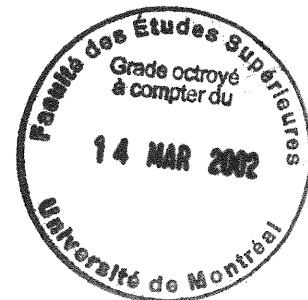
Cristiano Luis Dias

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 physique

Décembre, 2001



©Cristiano Luis Dias, 2001

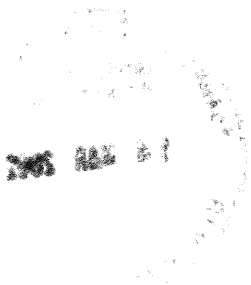
QC

3

U54

2002

V.010



Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

Influence des défauts ponctuels sur la relaxation du silicium amorphe

présenté par:

Cristiano Luis Dias

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Normand Mousseau,	président-rapporteur
Laurent J. Lewis,	directeur de recherche
Sjoerd Roorda,	codirecteur
Arthur Yelon,	membre du jury

Mémoire accepté le:

À
Stella Maris,
Alaerte et Eunice.

SOMMAIRE

Dans ce travail nous présentons les résultats d'une étude microscopique de la structure des lacunes dans le silicium amorphe. Ces structures sont obtenues en relaxant statiquement un modèle de *réseau aléatoire continu* ayant un site inoccupé. Une approche semi-empirique est utilisée afin de tenir compte des effets quantiques. La diversité de structures associées à ce défaut et les mécanismes qui entrent en compte lors de cette relaxation sont mis en évidence.

En particulier, nous étudions le rôle joué par les liens pendants lors de la relaxation statique. Nous montrons que le changement de la composition en moments angulaires de la charge associée à ces liens se produit de manière à diminuer l'énergie du système. Ce changement est corrélé avec l'arrangement atomique des atomes autour de la lacune indiquant qu'il est favorable d'augmenter les distortions angulaires autour du site manquant. Un déplacement des niveaux électroniques situés dans la bande interdite a aussi été observé montrant que cette bande restera vide d'états si l'échantillon est peuplé par des lacunes.

Basée sur cette étude, une méthode pour repérer les défauts ponctuels dans le silicium amorphe est proposée. Elle a été testée sur des échantillons ayant des lacunes et des interstitiels, démontrant son efficacité. Nous comparons ensuite les changements structuraux induits par l'annihilation des lacunes et des interstitiels de nos modèles avec des données expérimentales de recuit thermique. Ces deux changements structuraux se montrent très similaires, appuyant l'hypothèse que la relaxation du silicium amorphe se produit principalement par l'annihilation de défauts ponctuels.

Mots-clé : réseau aléatoire continu, approximation des liaisons fortes, dynamique moléculaire, lacune, interstitiel, coordination, volume de Voronoï, charge, lien pendant.

ABSTRACT

In this work we investigate the structure of vacancies in amorphous silicon. These structures are obtained by relaxing statically a model of continuous random network containing a vacant site. A semi-empirical approach is used in order to account for quantum effects. We illustrate the diversity of structures associated to the vacancy and study the mechanisms responsible for the static relaxation.

In particular, we study the role of dangling bonds for energy minimisation. We show that changes in the composition of the angular moment of the charge associated with these dangling bonds occurs in order to decrease the energy of the system. These changes are correlated with the atomic arrangement of atoms around the vacancy, indicating that it is favourable to increase the angular distortions around the missing site. A displacement of the electronic energy states located in the gap has also been observed suggesting that a sample populated by vacancies maintain an empty gap.

Based on this study, a method to locate point defects in amorphous silicon is proposed. It is tested on samples containing vacancies and interstitials, demonstrating its efficiency. The structural changes induced by the annihilation of vacancies and interstitials in our models are also compared with thermal annealing data of self-implanted amorphous silicon showing great similarity. This favours the hypothesis that the relaxation of self-implanted amorphous silicon occurs mainly by the annihilation of point defects.

Key words: continuous random network, tight-binding, molecular dynamics, vacancy, interstitial, coordination, Voronoï volume, charge, dangling bond.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	iii
ABSTRACT	v
TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTE DES FIGURES	viii
DÉDICACE	xii
REMERCIEMENTS	xiii
CHAPITRE 1: Introduction	1
CHAPITRE 2: Méthode de calcul	5
2.1 Modèle structural	5
2.2 Dynamique moléculaire	10
2.3 Statique moléculaire	11
2.4 Refroidissement simulé (<i>Simulated quenching</i>)	11
2.5 Liaisons fortes	12
2.6 Calcul des forces	19
2.7 Préparation des échantillons	19
2.7.1 Échantillon de référence	19

2.7.2	Échantillons défectueux	20
CHAPITRE 3: Analyse et résultats		22
3.1	Analyse structurale	22
3.1.1	Coordination	22
3.1.2	Volume des polyèdres de Voronoï	25
3.2	Analyse physique	28
3.2.1	Charge	29
3.2.2	Densité d'état	34
3.2.3	Résumé	41
CHAPITRE 4: Point defects in models of amorphous silicon and their role in structural relaxation		43
4.1	Commentaire sur l'article	56
4.2	Contribution de l'auteur à l'article	58
CONCLUSION		59
RÉFÉRENCES		61
ANNEXE A - Diagramme de l'algorithme des liaisons fortes		64
ANNEXE B - Paramètres du potentiel de Kwon et al. [19]		65

LISTE DES FIGURES

1	Schéma d'une expérience de diffraction des rayons X.	6
2	(a) FDR du silicium cristallin (simulation numérique à 300 K); (b) FDR du silicium amorphe obtenu expérimentalement.	7
3	Représentation de la structure diamant.	8
4	Représentation structurale du RAC utilisé dans ce travail.	8
5	Représentation de deux tétraèdres ayant un lien en commun: vues latérale (a) et perpendiculaire à l'axe les reliant (b). L'angle diédrique (θ) est représenté à la figure (b).	9
6	Distribution de l'angle diédrique du RAC utilisé dans ce travail.	10
7	Interactions non nulles entre des orbitales atomiques situées sur des atomes adjacents dont la projection du moment angulaire sur l'axe qui les relie vaut $m = 0$ ou $m = 1$. Interaction entre (a) deux orbitales $ s\rangle$; (b) une orbitale $ s\rangle$ et une orbitale $ p\rangle$; (c) deux orbitales $ p\rangle$ ayant $m = 0$; (d) deux orbitales $ p\rangle$ ayant $m = 1$	14
8	Décomposition de l'interaction entre une orbitale $ s\rangle$ et une orbitale $ p_x\rangle$ selon que la projection de leurs moments angulaires vaut $m = 0$ ou $m = 1$ par rapport à l'axe reliant les deux atomes.	15

9	Dans la figure (a), la dépendance des l'énergies électronique et ionique est montrée en fonction de la distance premiers voisins pour le silicium diamant. La deuxième figure donne la dépendance de l'énergie totale d'un réseau diamant, cubique à faces centrées (cfc) et cubique simple (cs) en fonction de cette même distance. Ces calculs ont été effectués avec les potentiels de Kwon <i>et al.</i>	18
10	Diversité de topologies représentant une lacune dans le silicium amorphe. Le nombre à côté de chaque topologie représente sa fréquence d'occurrence sur un total de 25 échantillons. Les configurations symbolisées par des croix sont interdites (voir texte).	24
11	Avantage énergétique de recombinaison des liens pendants.	25
12	Distribution des volumes de Voronoï de l'échantillon de référence à 0 K.	26
13	Variation des volumes de Voronoï des atomes entourant les lacunes, avec la relaxation (voir texte), en fonction de l'énergie de relaxation des échantillons. Chaque échantillon est symbolisé selon le nombre d'atomes tri-coordonnés qu'il contient (N_3).	27
14	Décomposition de la charge en moments angulaires dans les atomes de l'échantillon de référence (cercles) et dans les atomes tri-coordonnés entourant les lacunes (triangles). Deux classes d'atomes tri-coordonnés sont observées ici selon qu'ils ont peu de charge (triangles pointant vers le bas) ou beaucoup de charge (triangles pointant vers le haut).	30
15	Proportion de charge s composant l'hybride pendent (Q_{is}^*) en fonction de la charge de l'atome tri-coordonné (Q_i).	32
16	Angle moyen des atomes tri-coordonnés en fonction de leur charge (Q_i) avant (a) et après (b) relaxation. La ligne pointillée est tracée à 109°	33

- 17 Densité d'états électroniques du silicium amorphe (échantillon de référence).
En médaillon, nous traçons la DEE autour de la bande interdite, montrant ainsi qu'elle ne contient aucun état. 35
- 18 DEE de l'échantillon de référence et d'un échantillon défectueux caractéristique. La flèche indique un niveau dans la bande interdite. Le modèle structural représente les atomes se situant dans un rayon de 5.0 Å de la position où la lacune a été créée (en noir). Les atomes colorés en rouge contribuent de 10% à 15%, chacun, aux états dans la bande interdite; en vert se trouvent les atomes contribuant de 3% à 10%; et les atomes contribuant entre 2% et 3% sont coloré en bleu. Le reste des atomes, incluant ceux qui sont en blanc dans la figure, contribuent chacun avec moins de 1% à la bande interdite. 36
- 19 DEEL d'un atome appartenant au groupe 1 (figure a) et au groupe 2 (figure b), avant et après relaxation respectivement. La flèche indique le déplacement du niveau électronique associé au lien pendant. 37
- 20 Énergie de l'hybride pendant, avant la relaxation (figure a) et après la relaxation (b). Les lignes pointillées délimitent la bande interdite de l'échantillon de référence. 38
- 21 Déplacement des états dans la bande interdite avec la relaxation. Les flèches pointant vers la bande de conduction et de valence représentent les électrons des hybrides pendants. Seuls les états occupés par des électrons participent à la configuration électronique du réseau, contribuant ainsi à diminuer son énergie. 40

- 22 Valence charge vs Voronoï volume for samples with and without vacancies. (a) and (b) are for two particular cases. Crosses are for defect-free samples while squares are for samples containing a single vacancy. The ball-and-stick models show the spatial correlation which exists between the position of the vacancy (black circle) and the positions of the atoms exhibiting an anomalous charge-volume relation (grey circles). In (c), the corresponding data is collected for all 20 samples containing a vacancy, and are sorted according to coordination, as indicated. The full lines — which are the same in all three panels — are a guide to the eye delimiting the “normal” region of correlation. 48
- 23 RDFs of as-implanted and annealed models, for a relative concentration of vacancies of $n_V^{\text{imp}} = \frac{2}{3}$ and $d^{\text{imp}} = 5.5 \text{ \AA}$. The inset shows the *difference* between annealed and as-implanted RDFs for both model and experiment. 51
- 24 Charge de valence en fonction du Volume de Voronoï pour des échantillons ayant chacun un interstitiel. (a) et (b) représentent deux cas particuliers. L'échantillon de référence est représenté par des croix alors que le carré symbolise l'échantillon ayant un interstitiel. Le modèle structural montre la corrélation existante entre la position de l'interstitiel (en noir) et les atomes présentant une relation anormale entre leur charge et leur volume de Voronoï (en gris). Dans la figure (c), nous illustrons les données des 20 échantillons ayant un interstitiel et symbolisés selon la coordination des atomes. Les lignes, identiques dans les trois cadres, délimitent la corrélation normale entre la charge et le volume de Voronoï. Les nombres dans la figure permettent de faire la corrélation entre le modèle structural et les points présentant un comportement anormal de charge/volume de Voronoï. 57

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes directeurs de recherche, Laurent J. Lewis et Sjoerd Roorda, pour leur support financier (sans lequel ce travail n'aurait pu être réalisé), leur patience et leur remarquable intuition physique, dont j'ai pu bénéficier.

Je voudrais remercier mes collègues de travail: carriepi, lorazop, perezde, meyerr, Mélanie Fortier, Anna, lefevrea, thibaulp, Jef et Jean-Charles; votre amitié m'est chère.

Merci Mélanie Cunningham pour avoir amélioré la qualité du français de ce mémoire.

À mes amis Josivaldo et Lindomar, merci pour les bons moments que nous avons passés ensemble.

Tatiana et Luciano, votre support continuel ne peut s'exprimer en mots; mais quand même Merci !!!

CHAPITRE 1

Introduction

La structure de la phase amorphe des semi-conducteurs tétraédriques est souvent décrite par un modèle de *réseau aléatoire continu* - RAC (voir chapitre 2). Bien que ce modèle soit capable de reproduire, à peu près correctement, la plupart des caractéristiques observées expérimentalement [1] (fonction de distribution radiale, densités d'états électroniques et vibrationnels,...) des questions, en particulier concernant l'existence et le rôle joué par les défauts ponctuels dans ce réseau, doivent encore être clarifiées.

Dans ce mémoire, nous nous intéresserons aux défauts ponctuels du genre lacune et interstitiel dans le silicium amorphe pur (non-hydrogéné). D'un point de vue électronique, ces défauts se caractérisent par la présence de liens pendants et flottants: les lacunes peuvent être définies par un agglomérat de liens pendants autour d'un site inoccupé et les interstitiels, par des liens flottants pointant dans la direction d'un atome. La concentration de liens pendants, qui peuvent également se trouver isolés dans le silicium amorphe, est estimée par des expériences de résonance paramagnétique [2] entre 10^{17} et 10^{19} cm^{-3} . Concernant les liens flottants, leur présence dans le silicium amorphe a été suggérée aussi bien d'un point de vue expérimental [3] que théorique [4], mais elle doit encore être confirmée.

L'hypothèse de l'existence des défauts ponctuels dans le silicium amorphe auto-implanté a été motivée par la similitude de ses changements structuraux in-

duits par un recuit thermique et des changements causés par l'annihilation de défauts dans sa contrepartie cristalline [5]. En particulier, des mesures de calorimétrie différentielle réalisées sur deux échantillons de silicium, l'un cristallin et bombardé par des ions de He^+ et l'autre amorphe auto-implanté, sont très similaires quand le nombre de défauts induits par le bombardement est comparable dans les deux échantillons. Ces expériences ont aussi permis d'établir que les défauts s'annihilent mutuellement lors d'un recuit thermique, ce qui est en accord avec l'existence de lacunes et interstitiels : la diffusion de ces défauts, lors du recuit, favorise leurs recombinaisons, i.e. l'annihilation mutuelle d'une lacune avec un interstitiel.

Récemment, des mesures de diffraction de rayons X à haute énergie [3, 6] sur le silicium amorphe auto-implanté sont venues corroborer l'hypothèse selon laquelle la relaxation de ce matériau passe essentiellement par l'annihilation de défauts ponctuels. Les fonctions de distribution radiale de haute précision obtenues par ces expériences ont permis d'établir que la coordination d'un échantillon augmente avec le recuit sans engendrer une variation de sa densité. Ce résultat cadre bien avec un schéma d'annihilation de défauts ponctuels puisque dans le silicium cristallin [7] la recombinaison de lacunes et interstitiels se produit sans changement de densité mais avec des variations de coordination. Notons que d'autres mécanismes de relaxation qui préservent le volume pourraient aussi être envisagés.

Il est important de remarquer que ces résultats expérimentaux sont en opposition avec l'idée communément admise de la relaxation du RAC. Celle-ci suppose que tous les atomes du réseau participent à parts égales à la relaxation en diminuant la distorsion de leurs angles et la distorsion de la distance premier voisin, rapprochant ainsi le matériau de la structure cristalline. Néanmoins ce genre de relaxation ne peut tenir compte ni du changement de coordination observé par les expériences de diffraction de rayons X, ni de l'annihilation mutuelle de défauts

observés par les expériences de calorimétrie.

Compte tenu de ces idées, des mesures de spectroscopie Mössbauer [8] ont été utilisées pour sonder la structure locale du silicium amorphe auto-implanté. Pour ce faire, le matériau a été dopé avec du ^{119}Sb . Cet atome est reconnu pour piéger les lacunes dans le silicium cristallin, formant un complexe Sb-lacunaire qui peut être identifié par son *décalage isomérique* (situé entre 2.3 et 2.6 mm/sec). Dans la matrice amorphe, une analyse du décalage isomérique des atomes de ^{119}Sb montre que cet atome occupe deux positions distinctes, l'une étant la position d'un atome de Si dans le réseau RAC et l'autre, celle du complexe Sb-lacunaire. Ces résultats sont donc un indice très significatif de l'existence de lacunes dans le silicium amorphe.

C'est donc dans ce contexte que se situe notre étude : *est-il possible de définir une lacune dans le silicium amorphe ? De quelle manière le voisinage immédiat d'une lacune relaxe-t-il ? Est-ce que la recombinaison de lacunes et d'interstitiels dans un modèle RAC peut expliquer les expériences de diffraction de rayons X à haute énergie ?* Nous tenterons ici d'apporter de nouveaux éléments de réponse à ces questions.

Notons qu'une étude numérique [9, 10], utilisant le potentiel empirique de Stillinger-Weber, a déjà apporté quelques éléments de réponse à ces questions. Premièrement, elle a montré que les lacunes sont stables à 70 K et peuvent s'annihiler à température ambiante. Deuxièmement, la présence d'une corrélation entre de gros volumes vacants dans le réseau et la position d'atomes tri-coordonnés a été associée aux lacunes, servant ainsi de définition, bien que simpliste, à ce défaut. Une étude utilisant le potentiel semi-empirique de Goodwin, Skinner et Pettifor a aussi été réalisée [11, 12], montrant que les lacunes ne contribuent pas à la formation de niveaux électroniques dans la bande interdite.

Ce mémoire est organisé comme suit : au chapitre 2, nous donnons de brèves

explications sur les techniques de simulation numérique utilisées ici ainsi que les méthodes de préparation des échantillons; au chapitre 3, nous présentons la discussion des résultats concernant la structure du voisinage des lacunes et les mécanismes de relaxation. Au chapitre 4, nous traitons du repérage des défauts ponctuels dans l'amorphe et les expériences de diffraction de rayons X.

CHAPITRE 2

Méthode de calcul

2.1 Modèle structural

La caractérisation de la structure d'un matériau [13] peut se faire à l'aide d'expériences de diffraction des rayons X, qui consistent à bombarder un échantillon avec des photons dont la longueur d'onde est de l'ordre de la distance interatomique ($\sim 10^{-8}$ cm). Diffractés par les atomes du réseau, les photons interfèrent entre eux, produisant ainsi un patron (*facteur de structure*) sur le détecteur (voir figure 1). L'intensité de cette mesure dépend de la position des atomes dans le matériau et sa transformée de Fourier, appelée *fonction de distribution radiale* (FDR), est directement reliée à la structure atomique par l'équation [14] :

$$g(r) = \frac{J(r)}{4\pi r^2 \rho_o} \quad (2.1)$$

où $J(r)dr$ est le nombre moyen d'atomes situés à une distance comprise entre r et $r + dr$ d'un atome donné et ρ_o est la densité moyenne. On remarque que $J(r)/4\pi r^2$ peut être associée à une densité locale et de ce fait $g(r)$ représente le rapport entre la densité locale et la densité moyenne du réseau. Tout au long de ce travail, nous représenterons la distribution radiale par la fonction $J(r)$ (aussi appelée FDR) puisque son interprétation est plus intuitive que celle de $g(r)$.

À la figure 2(a), nous montrons la fonction $J(r)$ pour le silicium cristallin. Des pics étroits, visibles sur toute l'étendue du spectre, caractérisent l'ordre régnant dans ce matériau. Le caractère tri-dimensionnel de la structure peut être obtenu

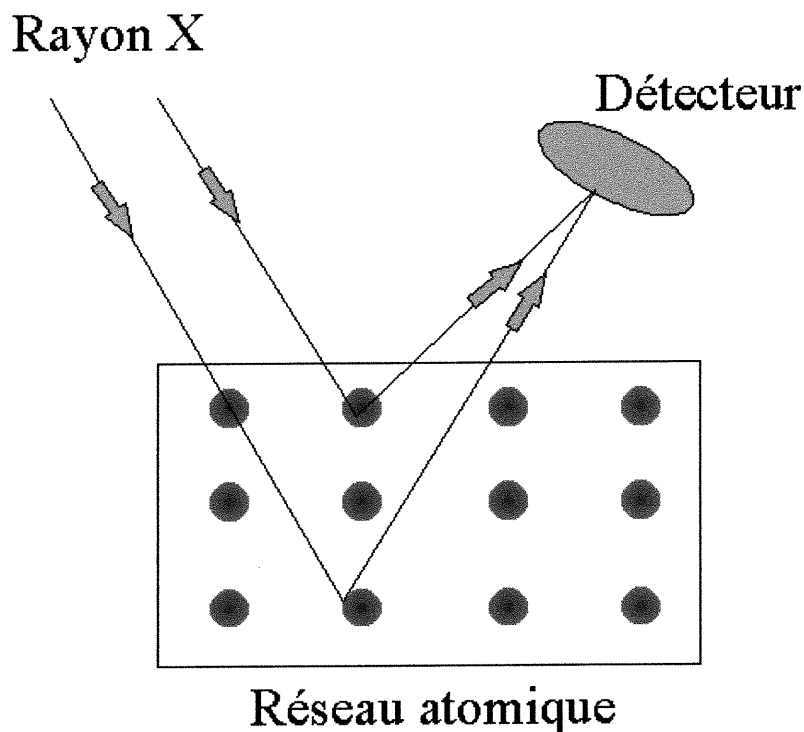


FIGURE 1. Schéma d'une expérience de diffraction des rayons X.

en comparant la FDR expérimentale à celle des modèles structuraux. Pour le silicium cristallin, le modèle qui reproduit la FDR expérimentale est celui du diamant (voir figure 3); il se définit par un réseau de Bravais du type cubique à faces centrées ayant pour motif deux atomes : l'un situé à l'origine et l'autre à $\frac{a}{4}(1, 1, 1)$, où a est le paramètre de maille. Dans cette configuration, chaque atome forme 4 liens avec ses voisins distants de $a\sqrt{3}/4$ et l'angle entre ces liens est de $109^{\circ}28'$ (à pression nulle, $a = 5.43 \text{ \AA}$).

Si on regarde maintenant la fonction $J(r)$ de l'amorphe (figure 2(b)), on remarque qu'il existe un ordre à courte portée (représenté par des pics étroits et bien définis) qui disparaît à des distances plus grandes que les deuxièmes ou troisièmes voisins. Un modèle structural [14] capable d'expliquer ce phénomène et de reproduire cette FDR expérimentale est le *réseau aléatoire continu* (RAC), illustré à la figure 4. Il présuppose que le silicium amorphe a une structure locale

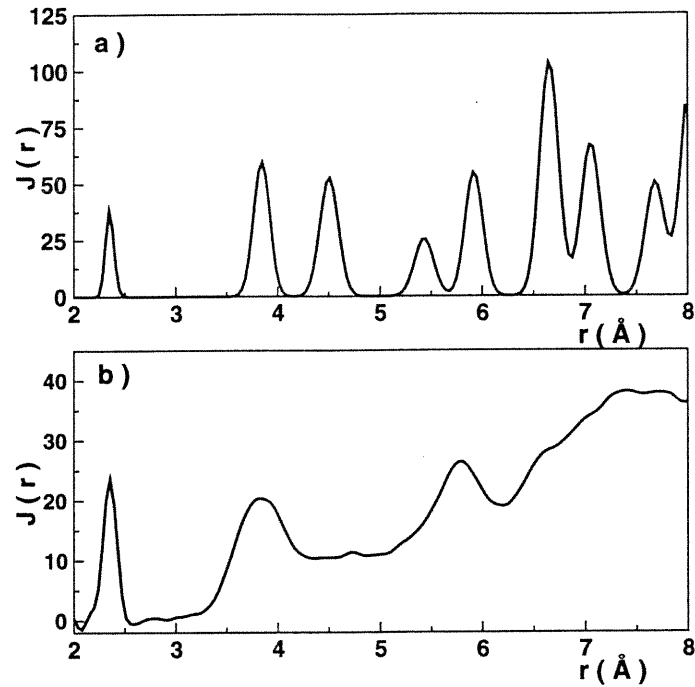


FIGURE 2. (a) FDR du silicium cristallin (simulation numérique à 300 K); (b) FDR du silicium amorphe obtenu expérimentalement.

ne présentant qu'un petit désordre par rapport à la phase cristalline. De cette manière, l'ordre à courte portée est préservé et le manque d'ordre à longue portée s'explique par l'accumulation du désordre de chaque couche atomique à mesure que l'on s'éloigne d'un atome. Ce désordre, impliquant les premiers voisins, peut être estimé à partir de l'écart type du premier pic de la FDR ($\Delta r/r = 1.31\%$) et, impliquant les deuxièmes voisins, par les angles entre les paires de liens (calculés à partir du deuxième pic de la FDR): $\Delta\theta/\theta = 8.9\%$. Ces valeurs ont été calculées à partir des données expérimentales de Laaziri et al [3].

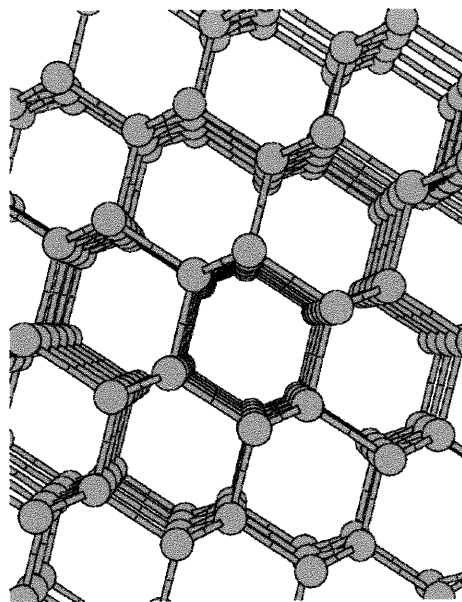


FIGURE 3. Représentation de la structure diamant.

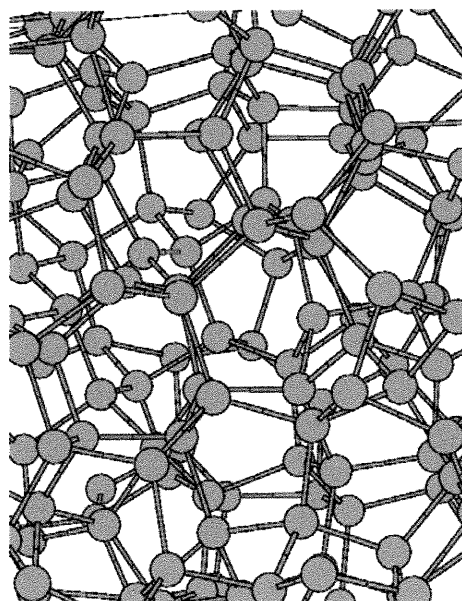
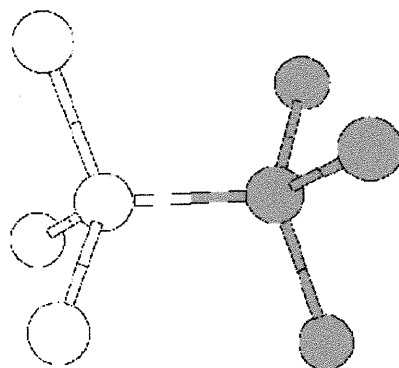


FIGURE 4. Représentation structurale du RAC utilisé dans ce travail.

La quantité qui caractérise un matériau à moyenne portée, affectant les troisièmes et quatrièmes voisins, est l'angle diédrique. Défini par l'orientation de deux tétraèdres opposés possédant un lien en commun (voir figure 5), cet angle a une valeur unique de 60° dans le cristal. Dans le RAC, l'accumulation des distortions à mesure que l'on s'éloigne d'un atome n'est pas suffisante pour détruire complètement l'ordre à moyenne portée; la distribution des angles diédriques de ce modèle (voir figure 6) a donc une valeur maximale à 60° et elle est croissante. Notons que cet angle ne peut être mesuré expérimentalement et donc sa distribution obtenu par des modèles ne peut être comparée avec l'expérience.

a)



b)

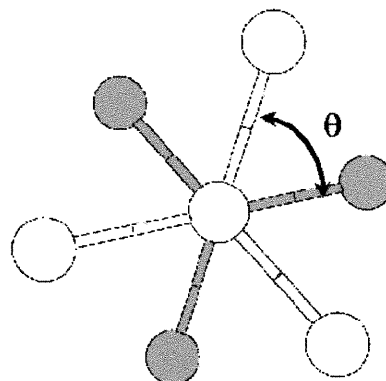


FIGURE 5. Représentation de deux tétraèdres ayant un lien en commun: vues latérale (a) et perpendiculaire à l'axe les reliant (b). L'angle diédrique (θ) est représenté à la figure (b).

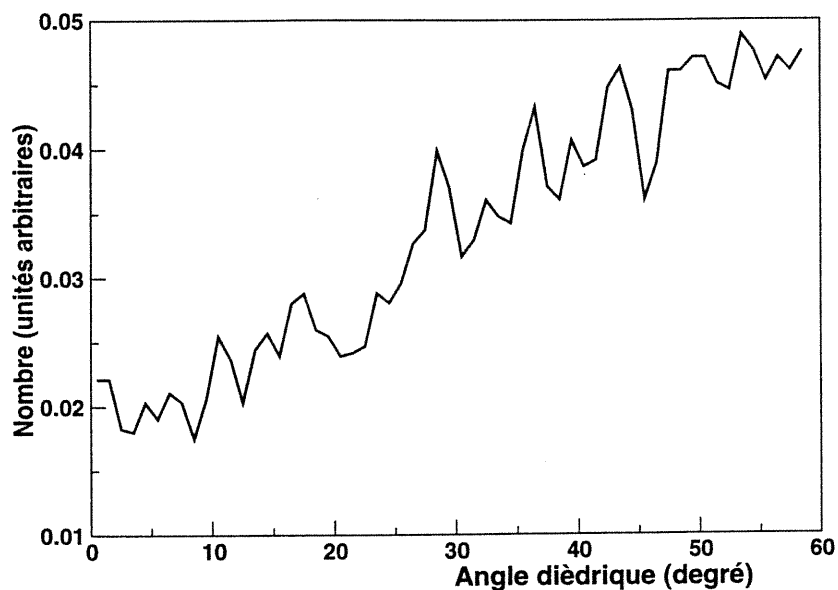


FIGURE 6. Distribution de l'angle diédrique du RAC utilisé dans ce travail.

En résumé, la structure des atomes constituant un RAC est caractérisée par :

- une coordination de 4 pour chaque atome;
- un petit désordre dans la longueur des liens (1.31 %);
- une variation considérable des angles (8.9 %);
- une absence d'ordre à longue portée.

2.2 Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire [15] consiste essentiellement à suivre l'évolution d'un système de particules dans le temps. Les équations décrivant ces mouvements peuvent être obtenues à partir de l'hamiltonien :

$$H = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\{\vec{r}_i\}^N) \quad (2.2)$$

où le premier terme correspond à l'énergie cinétique des atomes et le dernier à l'énergie potentielle du système. L'indice i symbolise les atomes et l'accolade représente la configuration des N atomes.

L'évolution temporelle des particules est décrite par le système d'équations :

$$\begin{cases} \dot{\vec{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \\ \dot{\vec{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} \end{cases} \quad (2.3)$$

qui, sous la formulation de la deuxième loi de Newton, devient :

$$m\ddot{\vec{r}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} = -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} = \vec{F}_i \quad (2.4)$$

où \vec{F}_i est la force agissant sur l'atome i .

La solution numérique de cette équation nous permet d'obtenir les positions et vitesses des atomes à tout instant. L'intégration de l'équation (2.4) peut se faire à l'aide de l'algorithme de vitesse de Verlet [15].

2.3 Statique moléculaire

La statique moléculaire [15] est une méthode de relaxation qui, pour une certaine configuration initiale, fournit l'état correspondant à son minimum local d'énergie. Parmi les divers algorithmes de minimisation existants, nous avons choisi celui du gradient (*steepest descent*) qui consiste à déplacer légèrement chacun des N atomes dans la direction de la force qu'ils subissent, c'est-à-dire vers une énergie potentielle minimale. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que l'énergie du système converge.

2.4 Refroidissement simulé (*Simulated quenching*)

Le refroidissement simulé [22] est une méthode de relaxation souvent utilisée pour trouver la configuration la plus probable dans des systèmes ayant plusieurs

minima d'énergie. Nous l'utiliserons ici afin de relaxer les structures ayant un interstitiel. Pour ce faire nous équilibrons le réseau à 300 Kelvin pendant ~ 2 picosecondes. Ensuite le système est ramené progressivement à 0 Kelvin en multipliant sa température par un facteur de 0.997 à chaque pas d'intégration. La configuration ainsi obtenue est un minimum local d'énergie.

2.5 Liaisons fortes

Comme l'équation (2.4) l'indique, la simulation d'un système physique par dynamique moléculaire requiert la connaissance de l'hamiltonien qui le décrit ou plus précisément de l'énergie potentielle U . Dans le cas du silicium, qui est un matériau covalent, les liens interatomiques se font par l'intermédiaire des électrons de valence; un hamiltonien capable de décrire le comportement de ces électrons est alors nécessaire afin de simuler le système de façon réaliste [16]. Nous avons adopté ici un potentiel semi-empirique de type liaisons fortes qui tient compte de (1) l'interaction ϕ_{ij} entre les ions (noyaux + électrons de coeur) du réseau et (2) l'énergie des électrons de valence dans un potentiel effectif :

$$U = NE_o + \sum_{i>j} \phi(r_{ij}) + 2 \sum_n^{\text{occupé}} \langle \psi^n | \hat{H}_{LF} | \psi^n \rangle \quad (2.5)$$

La constante E_o est ajustée de manière à ce que l'énergie du système soit définie relativement à celle de l'atome isolé. Un diagramme illustrant la méthode de dynamique moléculaire par liaisons fortes est présenté à l'annexe A. L'indice LF sur l'hamiltonien électronique est utilisé pour le différencier de l'hamiltonien total (équation (2.2)); mais, puisque dans le reste du mémoire nous ne parlerons que de l'hamiltonien électronique, cet indice est retiré pour alléger la notation. L'indice n dans cette équation indique le niveau dans la bande d'énergie et la sommation se fait sur les niveaux occupés.

La fonction d'onde d'un niveau d'énergie ($|\psi^n\rangle$) s'écrit comme une superpo-

sition des fonctions d'ondes atomiques ($|\chi_{i\alpha}\rangle$) :

$$|\psi^n\rangle = \sum_{i,\alpha} c_{i\alpha}^n |\chi_{i\alpha}\rangle \quad (2.6)$$

où i est l'indice des atomes et α correspond aux orbitales atomiques (s , p_x , p_y et p_z) associées aux moments angulaires $l = 0$ et $l = 1$. Le nombre quantique qui correspond à la projection du moment angulaire d'une orbitale sur une direction donnée est indiqué par m tout au long de ce chapitre. L'orthonormalité est imposée à ces orbitales :

$$\langle \chi_{i\alpha} | \chi_{j\beta} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\alpha,\beta} \quad (2.7)$$

de sorte que l'équation de Schrödinger, dont chaque valeur propre correspond à l'énergie d'un des niveaux électroniques de l'équation (2.5), s'écrit :

$$\sum_{i,\alpha} \{ \langle \chi_{j\beta} | \hat{H} | \chi_{i\alpha} \rangle - E^n \} c_{i\alpha}^n = 0 \quad (2.8)$$

Les éléments de matrice $\langle \chi_{j\beta} | \hat{H} | \chi_{i\alpha} \rangle$ sont calculés en utilisant la paramétrisation de Slater-Koster [16] selon laquelle aucune interaction entre les orbitales d'un même atome n'est prise en compte. Les éléments diagonaux de l'hamiltonien ($\langle \chi_{j\beta} | \hat{H} | \chi_{j\beta} \rangle$) correspondent à l'énergie ($\epsilon_{j\beta}$) des orbitales atomiques ayant un moment angulaire β . L'interaction entre des orbitales situées sur des atomes adjacents est décrite en fonction des quatres interactions fondamentales montrées à la figure 7. Elles correspondent aux interactions entre des orbitales ayant $m = 0$ ou $m = \pm 1$ par rapport à l'axe qui les relie. Seules les interactions entre des orbitales ayant une même valeur de m sont non nulles, ce qui permet d'identifier les interactions fondamentales par le moment angulaire des deux orbitales (l et l') et la projection de leurs moments angulaires ($m = m'$). Les interactions avec $m = 0$ et $m = \pm 1$ sont symbolisées par σ et π respectivement; de sorte que l'interaction entre, par exemple, deux orbitales $|p\rangle$ ayant $m = 1$ est symbolisée par $(pp\pi)$ et son énergie, appelée *intégrale de saut*, est indiquée par $h_{pp\pi}$.

La valeur absolue des intégrales de saut dépend de l'étendue du recouvrement des fonctions d'onde. Harrison [17] exprime leurs rapports pour une distance

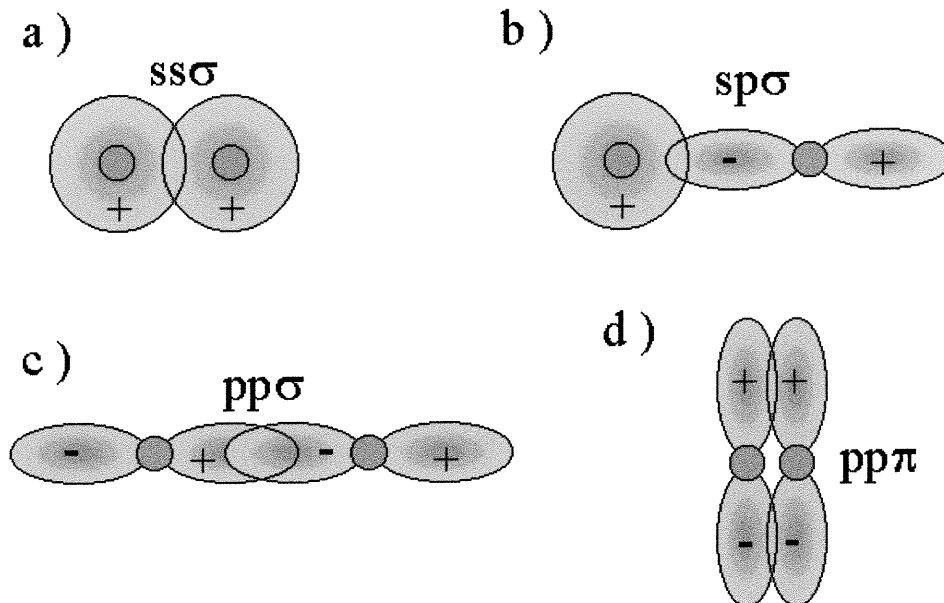


FIGURE 7. Interactions non nulles entre des orbitales atomiques situées sur des atomes adjacents dont la projection du moment angulaire sur l'axe qui les relie vaut $m = 0$ ou $m = 1$. Interaction entre (a) deux orbitales $|s\rangle$; (b) une orbitale $|s\rangle$ et une orbitale $|p\rangle$; (c) deux orbitales $|p\rangle$ ayant $m = 0$; (d) deux orbitales $|p\rangle$ ayant $m = 1$.

interatomique d fixe comme étant :

$$h_{pp\pi} : h_{ss\sigma} : h_{sp\sigma} : h_{pp\sigma} = -0.81 : -1.40 : 1.84 : 3.24$$

Le signe de ces énergies est positif (négatif) si, dans la région où il y a recouvrement, les deux fonctions d'onde ont des signes différents (égaux). De façon simplifiée, cela s'explique par le fait que le potentiel \hat{U} dû aux ions est attractif et donc négatif. L'intégrale $\langle 1|\hat{U}|2\rangle$ sera ainsi négative si les deux fonctions d'onde ($|1\rangle$ et $|2\rangle$) ont le même signe et vice-versa.

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, la paramétrisation de Slater-Koster consiste à décrire les interactions entre deux orbitales en fonction des intégrales de saut. À titre d'exemple, la décomposition de l'interaction entre des orbitales $|s\rangle$ et $|p_x\rangle$ est schématisée à la figure 8. L'orbitale $|p_x\rangle$ est projetée suivant l'axe

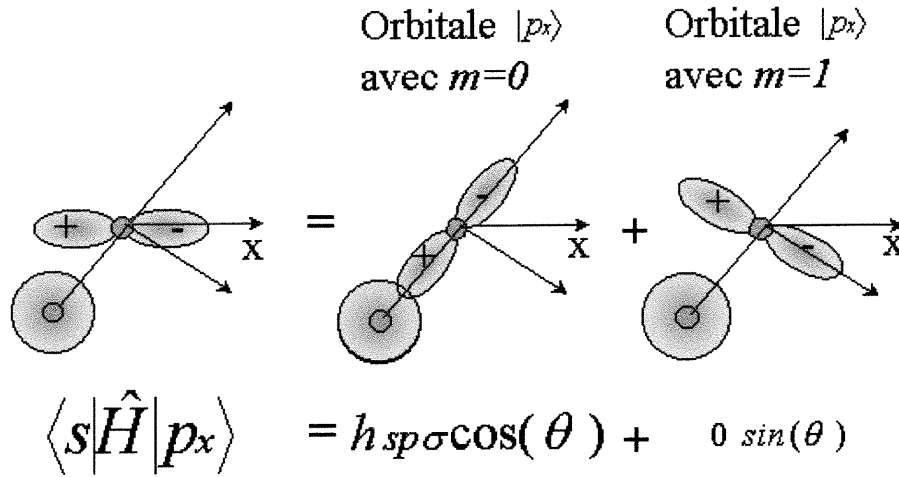


FIGURE 8. Décomposition de l'interaction entre une orbitale $|s\rangle$ et une orbitale $|p_x\rangle$ selon que la projection de leurs moments angulaires vaut $m = 0$ ou $m = 1$ par rapport à l'axe reliant les deux atomes.

qui la relie à l'orbitale $|s\rangle$ ($m = 0$) et suivant la direction perpendiculaire à cet axe ($m = 1$). À cause de sa symétrie radiale, la valeur de m pour l'orbitale $|s\rangle$ est nulle quel que soit l'axe choisi et aucune projection n'est alors effectuée. Les éléments de matrice entre les orbitales $|s\rangle$ et $|p_x\rangle$ peuvent ainsi être décrits par l'intégrale de saut $h_{sp\sigma}$ et le cosinus directeur entre les deux atomes :

$$\langle s_i | \hat{H} | p_{x,j} \rangle = h_{sp\sigma} \frac{x_{ij}}{r_{ij}}. \quad (2.9)$$

où \vec{r}_{ij} est le vecteur reliant les deux atomes et x_{ij} , y_{ij} , z_{ij} sont ses composantes. Quand l'interaction se produit entre deux orbitales $|p\rangle$ qui n'ont pas la même direction (par exemple une orbitale $|p_x\rangle$ et une orbitale $|p_y\rangle$), la décomposition se fait à partir des intégrales $h_{pp\sigma}$ et $h_{pp\pi}$:

$$\langle p_{x,i} | \hat{H} | p_{y,j} \rangle = (h_{pp\sigma} - h_{pp\pi}) \frac{x_{ij}}{r_{ij}} \frac{y_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.10)$$

et, si elles ont la même direction (par exemple deux orbitales $|p_x\rangle$), la décomposition s'effectue ainsi :

$$\langle p_{x,i} | \hat{H} | p_{x,j} \rangle = h_{pp\sigma} \left(\frac{x_{ij}}{r_{ij}} \right)^2 + h_{pp\pi} \left[1 - \left(\frac{x_{ij}}{r_{ij}} \right)^2 \right]. \quad (2.11)$$

Ces équations nous permettent ainsi d'écrire l'hamiltonien en fonction de seulement quatre paramètres: $h_{ss\sigma}$, $h_{sp\sigma}$, $h_{pp\sigma}$, $h_{pp\pi}$. À l'aide de l'équation de Schrödinger (2.8), on peut maintenant obtenir l'information quantique du système, c'est-à-dire les énergies et configurations électroniques.

Pour décrire des systèmes où les atomes ne sont pas séparés entre eux par la même distance (comme c'est le cas dans un amorphe), il faut connaître la dépendance des intégrales de saut et de l'énergie répulsive entre les ions avec la distance. Par analogie avec le modèle des électrons libres [17], une décroissance en $(\frac{1}{r})^2$ est supposée pour ces intégrales :

$$h_{\alpha}(r) = h_{\alpha}(r_o) \left(\frac{r_o}{r}\right)^2 \quad (2.12)$$

où r_o est la distance d'équilibre de la phase diamant et α représente les 4 interactions fondamentales. En ce qui concerne le potentiel répulsif des ions, une loi de puissance à été ajustée à des calculs *ab initio* :

$$\phi_{ij}(r) = \phi(r_o) \left(\frac{r_o}{r}\right)^m \quad (2.13)$$

où $\phi(r_o)$ et m sont les paramètres ajustables.

Afin de vérifier la validité de cette paramétrisation, son diagramme de phase est comparé avec celui de calculs *ab initio*. Bien que des résultats convenables soient obtenus pour le silicium diamant (la phase à laquelle les paramètres ont été ajustés), la distance d'équilibre des phases métalliques est surestimée [18].

Goodwin, Skinner et Pettifor [18] proposent d'améliorer la transférabilité de cette méthode aux autres phases du silicium en remplaçant la dépendance en r par une fonction $f(r)$:

$$\left\{ \begin{array}{l} h_{\alpha} \left(\frac{r_o}{r}\right) = h_{\alpha}(r_o) \left(\frac{f\left(\frac{r_o}{r}\right)}{f(1)}\right)^2 \\ \phi_{ij} \left(\frac{r_o}{r}\right) = \phi_{ij}(r_o) \left(\frac{f\left(\frac{r_o}{r}\right)}{f(1)}\right)^m \end{array} \right. \quad (2.14)$$

où la division par $f(1)$ fixe le volume de la phase diamant. Choisie de façon à diminuer l'étendue de l'interaction entre les atomes, et, de ce fait, la longueur des liens atomiques, la fonction $f(\frac{r_o}{r})$ s'écrit :

$$f\left(\frac{r_o}{r}\right) = \frac{r_o}{r} \exp\left[-\left(\frac{r}{r_c}\right)^{n_c}\right]. \quad (2.15)$$

À la limite des grandes valeurs de n_c , $f(r)$ est une fonction échelon où le rayon de coupure (r_c) correspond à la position de la marche. Pour des distances plus grandes que r_c , $f(r) = 0$ et aucune interaction n'est alors observée.

Avec cette fonction, les dépendances des intégrales de saut et du potentiel répulsif deviennent :

$$\begin{cases} h_\alpha(r) = h_\alpha(r_o)\left(\frac{r_o}{r}\right)^2 \exp\left[2\left(-\left(\frac{r}{r_c}\right)^{n_c} + \left(\frac{r_o}{r_c}\right)^{n_c}\right)\right] \\ \phi_{ij}(r) = \phi(r_o)\left(\frac{r_o}{r}\right)^m \exp\left[m\left(-\left(\frac{r}{r_c}\right)^{n_c} + \left(\frac{r_o}{r_c}\right)^{n_c}\right)\right]. \end{cases} \quad (2.16)$$

Ces potentiels reproduisent convenablement plusieurs phases du Si, ce qui les rend appropriés pour étudier les systèmes amorphes. Néanmoins, afin de minimiser les effets artificiels causés par un rayon de coupure entre les premiers et deuxièmes voisins (2.97 Å), nous utilisons une version améliorée de cette dépendance en r . Proposés par Kwon *et al.* [19], les potentiels qui découlent de cette correction possèdent un rayon de coupure de 4.18 Å et se sont montrés appropriés à l'étude des lacunes dans le cristal. Les intégrales de saut deviennent :

$$h_\alpha(r) = h_\alpha(r_o)\left(\frac{r_o}{r}\right)^2 \exp\left[2\left(-\left(\frac{r}{r_{c\alpha}}\right)^{n_{c\alpha}} + \left(\frac{r_o}{r_{c\alpha}}\right)^{n_{c\alpha}}\right)\right] \quad (2.17)$$

et l'énergie de répulsion entre les ions (U_{rep}) est donnée par :

$$U_{rep}(\{\vec{r}_i\}^N) = \sum_i g\left[\sum_j \phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)\right] \quad (2.18)$$

où $g(x) = c_1x + c_2x^2 + c_3x^3 + c_4x^4$ et $\phi(r) = \left(\frac{r_o}{r}\right)^m \exp\left[m\left(-\left(\frac{r}{r_c}\right)^{n_c} + \left(\frac{r_o}{r_c}\right)^{n_c}\right)\right]$. Les paramètres de ce potentiel sont donnés à l'annexe B.

À la figure 9(a), nous montrons la dépendance des énergies électroniques et ioniques de ces potentiels en fonction de la distance entre les atomes pour la phase

diamant. La compétition entre la répulsion ionique et l'attraction électronique trouve un équilibre à $r_o = 2.36 \text{ \AA}$ (voir figure 9(b)), très proche de la valeur expérimentale pour la distance premier voisin: 2.35 \AA .

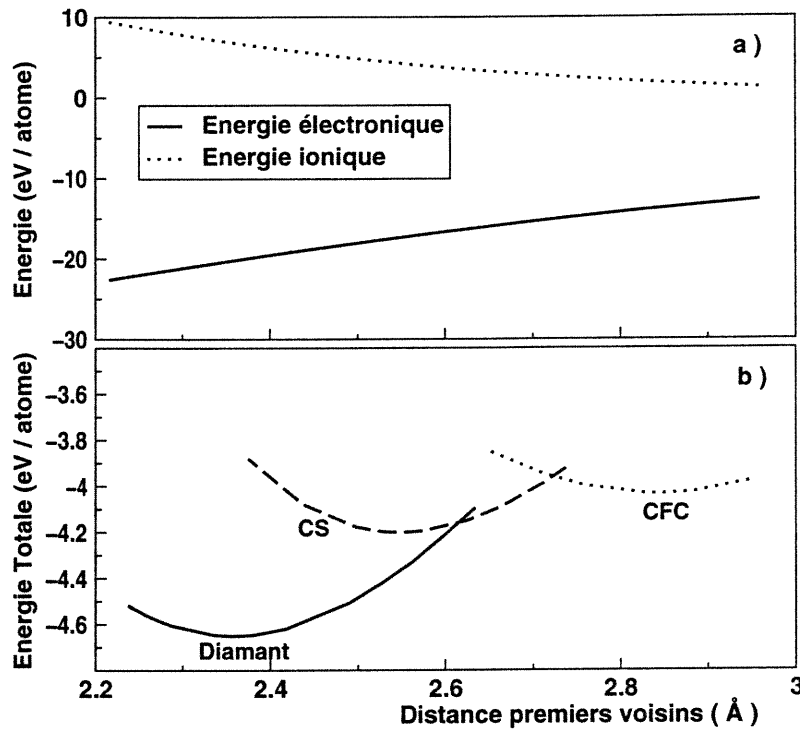


FIGURE 9. Dans la figure (a), la dépendance des l'énergies électronique et ionique est montrée en fonction de la distance premiers voisins pour le silicium diamant. La deuxième figure donne la dépendance de l'énergie totale d'un réseau diamant, cubique à faces centrées (cfc) et cubique simple (cs) en fonction de cette même distance. Ces calculs ont été effectués avec les potentiels de Kwon *et al.*

[19]

À la figure 9(b), nous traçons l'énergie de liaison par atome en fonction de la distance premiers voisins pour les phases cubique simple (cs), cubique à faces centrées (cfc) et diamant. La concordance de ces résultats avec des calculs *ab initio* pour des phases qui n'ont pas été utilisées dans l'ajustement des paramètres

suggère que le potentiel peut servir à étudier la phase amorphe.

2.6 Calcul des forces

Les forces agissant sur un atome i sont calculées en dérivant le potentiel de l'équation (2.5) par rapport à \vec{r}_i :

$$\begin{aligned}\vec{F}_i &= -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} \\ &= -\frac{\partial U_{rep}}{\partial \vec{r}_i} - 2 \sum_n^{\text{occupé}} \frac{d}{d\vec{r}_i} \langle \psi^n | \hat{H} | \psi^n \rangle.\end{aligned}\quad (2.19)$$

Le premier terme correspond à la dérivée analytique de l'équation (2.18). Pour le calcul de la composante électronique de la force, le deuxième terme de l'équation ci-dessus est réécrit en fonction des orbitales atomiques :

$$-2 \sum_n^{\text{occupé}} \sum_{\substack{i,\alpha \\ j,\beta}} c_{i\alpha}^* c_{j\beta} \frac{d}{d\vec{r}_i} \langle \chi_{i\alpha} | H_{i\alpha j\beta} | \chi_{j\beta} \rangle \quad (2.20)$$

où $H_{i\alpha j\beta}$ correspond à l'élément de matrice $\langle \chi_{i\alpha} | \hat{H} | \chi_{j\beta} \rangle$. En utilisant le théorème de Hellmann-Feynman, on peut écrire la force électronique comme suit :

$$-2 \sum_n^{\text{occupé}} \sum_{\substack{i,\alpha \\ j,\beta}} c_{i\alpha}^* c_{j\beta} \frac{dH_{i\alpha j\beta}}{d\vec{r}_i} \quad (2.21)$$

Cette dernière dérivée se calcule facilement puisque les éléments de matrice sont des fonctions paramétrisées de r .

2.7 Préparation des échantillons

2.7.1 Échantillon de référence

Avant de pouvoir caractériser les défauts ponctuels dans le silicium amorphe, il faut d'abord construire une configuration atomique qui caractérise ce matériau,

c'est-à-dire un RAC. Plusieurs algorithmes ont été développés dans ce but, mais le plus connu et celui qui produit les meilleurs résultats est l'algorithme de Wooten, Winer et Weaire [20]. Il consiste à déformer progressivement la structure cristalline en échangeant aléatoirement les liens atomiques. Ces permutations sont acceptées si elles engendrent une diminution de l'énergie du système et, si un accroissement ΔE de l'énergie est observé, l'acceptation se fait avec une probabilité $p = \exp(-\frac{\Delta E}{kT})$. Afin d'éliminer l'ordre à longue portée du cristal, la température (T) initiale doit être proche du point de fusion. Ramenée progressivement à la température voulue, la configuration ainsi obtenue reproduit avec une grande fidélité la structure amorphe.

Récemment, des modifications [1] ont été apportées à cet algorithme, le rendant plus efficace afin de générer des structures sans défauts électroniques et ayant plusieurs milliers d'atomes. En utilisant cet algorithme modifié, Mousseau a généré la structure de 216 atomes, utilisée dans notre travail. Cette structure a ensuite été relaxée avec la méthode des liaisons fortes pendant 20 ps à 300 K et sa température a été ramenée progressivement à 0 K. Dans une dernière étape, le paramètre du réseau a été optimisé. La configuration ainsi obtenue est appelée *échantillon de référence* et elle est caractérisée par des atomes ayant une coordination de 4, un écart-type de la distribution angulaire de $10^\circ 30'$ et une densité de 0.047 atomes/ \AA^3 .

2.7.2 Échantillons défectueux

- Lacune

Afin d'étudier les lacunes dans l'amorphe, nous avons créé 25 échantillons "défectueux". Ils proviennent de l'échantillon de référence dans lequel un atome choisi au hasard est retiré. Relaxée statiquement, la configuration ainsi obtenue est étudiée en détail dans le chapitre 3.

- Interstitiel

Nous étudions, de plus, 20 échantillons ayant chacun un interstitiel. Ce défaut est créé en occupant un site (choisi aléatoirement dans l'échantillon de référence) avec deux atomes. Relaxée avec un algorithme de refroidissement simulé, cette configuration en forme d'haltère correspond à l'interstitiel de plus basse énergie dans le cristal [7], raison pour laquelle nous l'utilisons ici. Ces configurations sont utilisées au chapitre 4 dans un modèle de relaxation du silicium amorphe.

CHAPITRE 3

Analyse et résultats

La présentation des résultats est divisée en deux parties, selon le type de propriété analysée : *structurale* (les propriétés mesurées dépendent seulement de la topologie du réseau et nullement des atomes qui le constituent) et *physique* (les quantités dépendent de l'élément chimique dont est formé le réseau).

3.1 Analyse structurale

Par analogie avec le cristal, on s'attendrait à ce que les lacunes dans l'amorphe correspondent à de gros volumes vacants autour desquels la connectivité des sites du réseau est modifiée. Afin d'étudier ce genre de structures, la coordination et le volume des polyèdres de Voronoï des échantillons défectueux ont été calculés.

3.1.1 Coordination

La coordination d'un atome correspond au nombre de ses premiers voisins et donne ainsi une indication du nombre de liens chimiques que forme l'atome. En pratique, elle est calculée en comptant le nombre d'atomes à l'intérieur d'une coquille centrée sur l'atome mesuré, l'atome central étant exclu du compte. Dans les calculs subséquents, le rayon de la coquille est fixé à 2.90 Å.

Aussi bien dans un modèle cristallin que dans un RAC sans défaut, les ato-

mes de silicium ont une coordination de quatre. Dans le cristal, lorsque l'on retire un atome de sa position d'équilibre, les déplacements des atomes entourant ce site inoccupé ne sont pas suffisants (à basse température) pour produire des changements de coordination; la configuration stable d'une lacune est donc de quatre atomes tri-coordonnés avoisinant le site inoccupé [21, 7]. Dans l'amorphe (RAC), les distorsions autour de l'atome manquant sont plus importantes, pouvant donner lieu à des changements de coordination. Comme ces déplacements dépendent de l'environnement local et que celui-ci est différent pour chaque atome que l'on retire d'un RAC, *plusieurs topologies peuvent être associées à un site inoccupé dans l'amorphe*. Remarquons que tout défaut de coordination implique nécessairement deux atomes, ce qui interdit que des structures ayant un nombre impair de défauts de coordination soient associées aux lacunes (dans un échantillon *a priori* sans défaut).

À la figure 10, nous illustrons la diversité de topologies (définies en termes de défauts de coordinations) obtenues en relaxant un RAC ayant un site inoccupé. Ici, chacun des 25 échantillons défectueux est représenté par un point ayant pour ordonnée le nombre d'atomes penta-coordonnés dans l'échantillon et pour abscisse le nombre d'atomes tri-coordonnés. Le nombre de dégénérescence des topologies est indiqué à côté de chaque point dans la figure, et les configurations interdites (parce qu'elles ont un nombre impair de défauts) sont symbolisées par une croix. Notons qu'une infinité de configurations atomiques, incluant des structures qui ne sont pas des lacunes, peuvent être associées à une même topologie (un même point dans la figure), ce qui rend le calcul de *la coordination inapproprié pour repérer les sites inoccupés dans l'amorphe*.

Le phénomène physique derrière un changement de coordination est la formation ou la destruction de liens chimiques. La variation de l'énergie du système qui découle de ces changements est illustrée à la figure 11. Ici, l'énergie de relaxation¹ (différence entre l'énergie du réseau par atome avant et après relaxa-

¹L'énergie de relaxation est l'énergie récupérée après l'insertion manuelle d'un défaut. Il est

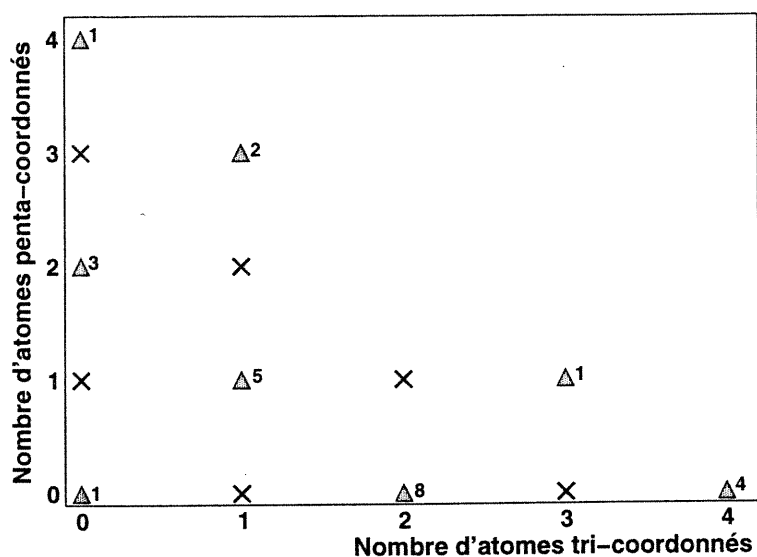


FIGURE 10. Diversité de topologies représentant une lacune dans le silicium amorphe. Le nombre à côté de chaque topologie représente sa fréquence d'occurrence sur un total de 25 échantillons. Les configurations symbolisées par des croix sont interdites (voir texte).

tion) est tracée en fonction du nombre d'atomes ayant une coordination de trois dans chacun des 25 échantillons défectueux (la coordination se réfère à l'échantillon relaxé). Notons que, comme l'énergie du réseau est négative, sa diminution, lors de la relaxation, correspond à une augmentation de l'énergie de relaxation. On peut donc conclure de la figure 11 que *la recombinaison des liens pendants (diminution du nombre d'atomes tri-coordonnés) produit une diminu-* important de remarquer que, dans la littérature, l'énergie associée à un défaut est normalement décrite par l'énergie de formation (définie comme la différence entre l'énergie par atome d'un réseau ayant un défaut et l'énergie du réseau sans défaut). Celle-ci a l'avantage de pouvoir être mesurée expérimentalement, mais elle n'est pas assez sensible pour l'usage que nous en faisons ici - raison pour laquelle nous utilisons l'énergie de relaxation. Notons que l'énergie de relaxation d'un défaut peut être définie comme la différence entre son énergie de formation lors de sa création et son énergie de formation après relaxation.

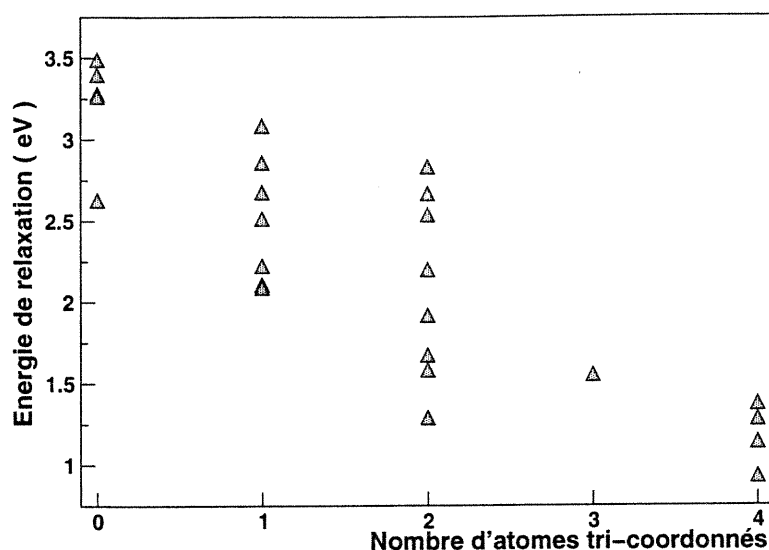


FIGURE 11. Avantage énergétique de recombinaison des liens pendants.

tion de l'énergie du système, *i.e.* est énergétiquement favorable. Ce résultat est exploité dans la prochaine section.

3.1.2 Volume des polyèdres de Voronoï

Dans le cristal, une lacune correspond à un site inoccupé du réseau, ce qui se traduit localement par une diminution importante de la densité atomique. Afin de vérifier une possible extension de ce phénomène aux lacunes dans l'amorphe, nous étudions ici la distribution du volume occupé par chaque atome dans les échantillons défectueux. Ce volume, défini par les polyèdres de Voronoï, contient l'ensemble des points de l'espace plus rapproché de l'atome mesuré que des autres atomes constituant le réseau. Il est intéressant de remarquer que cette définition se réduit à celle des cellules de Wigner-Seitz quand elle est appliquée aux matériaux cristallins.

À température nulle, la distribution des volumes de Voronoï du silicium dans la phase diamant correspond à une fonction delta de Dirac centrée à $V_o = 20.01 \text{ \AA}^3$ (V_o étant le volume du réseau divisé par le nombre d'atomes qu'il contient). La principale modification apportée à cette distribution par la création de lacunes est l'apparition d'un nouveau pic centré à $\frac{5}{4}V_o$. Il est dû aux atomes avoisinant la lacune, entre lesquels le volume de Voronoï de l'atome manquant (V_o) est réparti. Ces deux distributions ne se recouvrent pas, permettant ainsi d'identifier les atomes voisins de la lacune seulement à partir de leurs volumes de Voronoï. *La position d'une lacune peut donc être définie, dans le silicium cristallin, comme étant le point de l'espace où 4 polyèdres de Voronoï ayant des volumes en moyenne 25% plus grands que celui d'un atome normal (V_o) se rencontrent.*

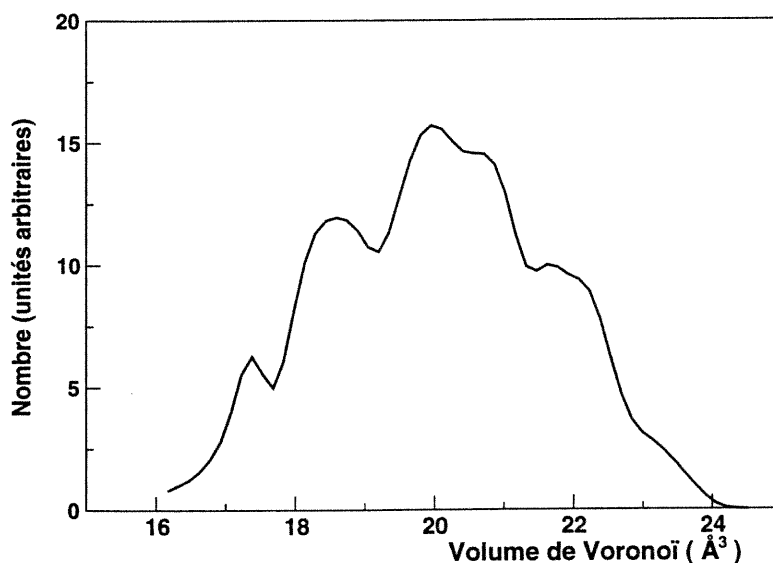


FIGURE 12. Distribution des volumes de Voronoï de l'échantillon de référence à 0 K.

Dans l'amorphe, la distribution des volumes de Voronoï a une plus grande dispersion que celle du cristal à cause du caractère aléatoire du réseau. Cette distribution est illustrée à la figure 12 pour l'échantillon de référence à température

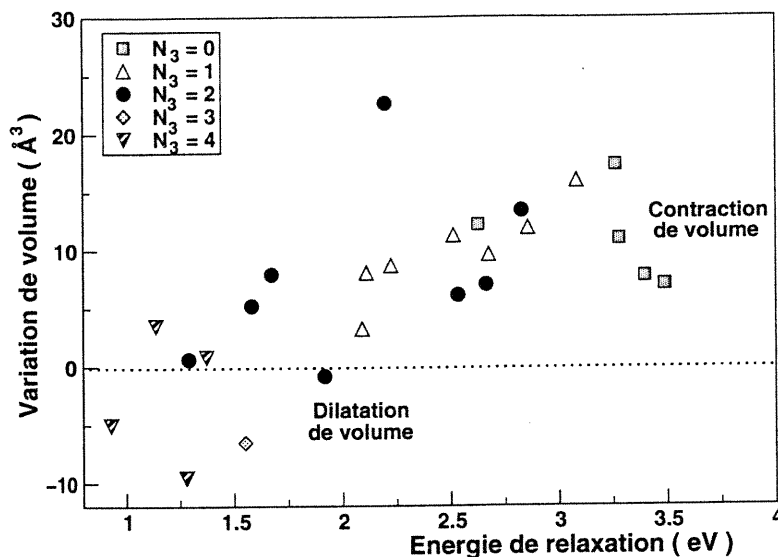


FIGURE 13. Variation des volumes de Voronoï des atomes entourant les lacunes, avec la relaxation (voir texte), en fonction de l'énergie de relaxation des échantillons. Chaque échantillon est symbolisé selon le nombre d'atomes tri-coordonnés qu'il contient (N_3).

nulle. En utilisant des potentiels empiriques, Lutz et Lewis [9, 10] ont étudié les changements induits à la distribution d'un échantillon de référence par la présence de lacunes. À 70 K, de *gros* polyèdres, plus nombreux que dans l'échantillon de référence, ont été associés à ce défaut. Toutefois, des atomes ayant un volume semblable à celui de *gros* polyèdres existent aussi dans l'échantillon de référence, ce qui empêche que les lacunes soient identifiées uniquement à partir des volumes de Voronoï, comme c'est possible dans le silicium cristallin. On peut donc conclure que *l'effet produit par la création d'une lacune dans la densité locale du silicium amorphe est du même ordre de grandeur que les variations intrinsèques de cette quantité dans le matériau.*

Afin de comprendre comment change le volume lacunaire avec la relaxa-

tion nous traçons à la figure 13, pour chacun des 25 échantillons défectueux, la différence entre le volume occupé par les quatre atomes avoisinant la lacune, avant et après relaxation, en fonction de l'énergie de relaxation de l'échantillon (une variation positive de volume correspond donc à une contraction du volume associé à la lacune). Chaque échantillon est symbolisé ici selon le nombre d'atomes tri-coordonnés qu'il contient. On observe que la variation de volume est grosso modo proportionnelle à l'énergie de relaxation, c'est-à-dire que la contraction du volume lacunaire produit une diminution de l'énergie du système. Comme cette diminution d'énergie est proportionnelle à la recombinaison des liens pendants (voir section précédente), nous pouvons conclure que *la contraction est d'autant plus marquée que le nombre de recombinaisons est grand*. Dans la limite où le nombre de recombinaisons est faible ou nul (les points dans la figure définis par $N_3 = 3$ et $N_3 = 4$), on observe même une légère dilatation du volume lacunaire.

Nous pouvons retenir de ces données que ni la coordination ni le volume de Voronoï ne peut être utilisé, comme critère unique, pour identifier les lacunes dans l'amorphe. Aussi, la contraction du volume associé à ce défaut est proportionnelle au nombre de recombinaisons des liens pendants.

3.2 Analyse physique

D'un point de vue quantique, une lacune dans un cristal covalent est caractérisée par la présence de quatre liens pendants dont la direction pointe vers le site inoccupé du réseau. Afin d'étudier ce genre de configuration électronique dans l'amorphe, la charge et la densité d'états ont été calculées.

3.2.1 Charge

En utilisant le formalisme de l'équation (2.6), nous écrivons la charge de l'atome i comme suit :

$$Q_i = 2 \sum_{n=1}^{occupe} \sum_{\alpha} (c_{i\alpha}^n)^2 \quad (3.1)$$

et sa projection sur les orbitales ayant un moment angulaire de type s (Q_{is}) et p (Q_{ip}) se calcule en restreignant l'indice α à ces moments angulaires.

Dans le cristal, la charge de chaque atome vaut 4 et sa projection sur les orbitales s et p valent respectivement 1.5 et 2.5. Ces quantités sont données en nombre d'électrons et sont obtenues à partir de la solution de l'équation de Schrödinger (2.8). Dans le silicium amorphe, la charge autour d'un atome et sa projection sur les orbitales s et p fluctue autour des mêmes valeurs que celles du cristal. Les figures 14(a) et 14(b) présentent respectivement la projection de la charge d'un atome sur les orbitales s et p en fonction de la charge totale de l'atome. Les cercles symbolisent les atomes de l'échantillon de référence.

Dans les échantillons défectueux, des écarts de charges, plus importants que ceux qui ont été observés dans l'échantillon de référence, se produisent pour les atomes tri-coordonnés. Ces atomes sont représentés aux figures 14(a) et 14(b) par des triangles. Ils forment visiblement *deux groupes distincts selon la charge qui les entoure et la distribution de cette charge en moments angulaires*. Le premier groupe (groupe 1) contient beaucoup d'électrons ($Q_i \sim 4.4$) et se caractérise par un excès de charge du type s ($Q_{is} \sim 1.8$) par rapport aux atomes de l'échantillon de référence. Le deuxième groupe d'atomes (groupe 2) attire peu d'électrons ($Q_i \sim 3.6$) et la distribution en moments angulaires est marquée par un déficit de charge p ($Q_{ip} \sim 2.0$) par rapport aux atomes de référence. Ces résultats sont résumés dans le tableau I. On remarque que la déviation de la charge des atomes tri-coordonnés est donnée soit par un excès soit par un déficit de ~ 0.4 électrons, ce qui suggère qu'un transfert de charge s'est produit entre

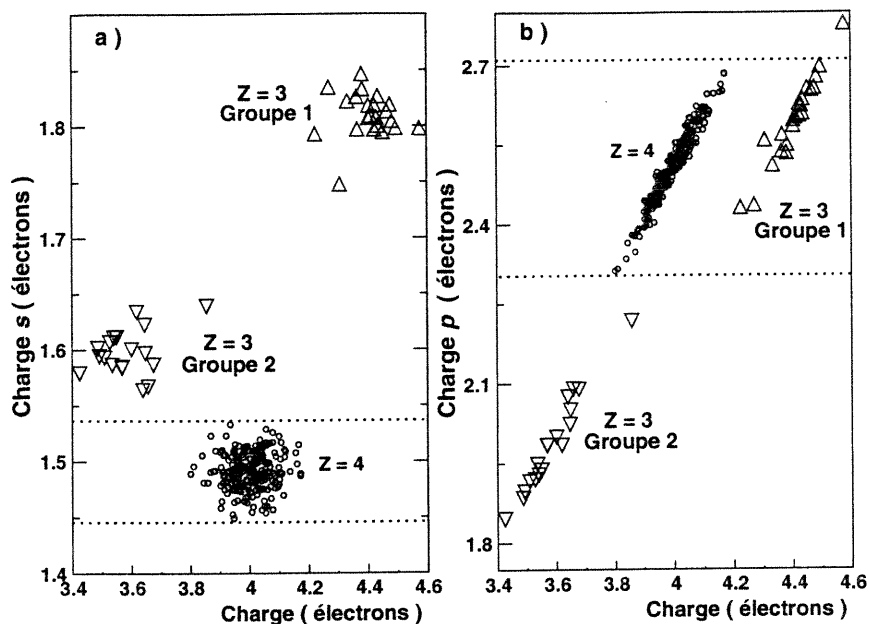


FIGURE 14. Décomposition de la charge en moments angulaires dans les atomes de l'échantillon de référence (cercles) et dans les atomes tri-coordonnés entourant les lacunes (triangles). Deux classes d'atomes tri-coordonnés sont observées ici selon qu'ils ont peu de charge (triangles pointant vers le bas) ou beaucoup de charge (triangles pointant vers le haut).

ces atomes.

Nous calculons maintenant la composition en moments angulaires de la charge associée aux liens pendants. Pour ce faire, nous construisons des hybrides sp^3 sur les atomes tri-coordonnés. Ces hybrides sont au nombre de quatre, dont trois pointent vers les premiers voisins de l'atome tri-coordonné et le quatrième, orthonormal aux trois autres, représente le lien pendant. Premièrement, nous calculons la contribution des orbitales atomiques de l'atome tri-coordonné i aux hybrides ($|h_{ij}\rangle$) qui pointent vers les premiers voisins j de cet atome. La direction entre l'atome i et j , définie par les cosinus directeurs, détermine à une constante près le coefficient des orbitales qui ont un moment angulaire p :

Z	Q_{is}	Q_{ip}	Q_i	Q_{is}^*
4	1.49	2.50	3.99	-
3 (groupe 1)	1.80	2.62	4.42	0.53
3 (groupe 2)	1.61	2.02	3.63	0.08

TABLEAU I. Distribution en moments angulaires de la charge de divers groupes d'atomes (Z représente la coordination). Q_{is}^* est la proportion de charge s située sur l'hybride pendant. On remarque que les atomes tri-coordonnés présentent une déviation de charge de ~ 0.4 par rapport aux atomes tétra-coordonnés.

$$|h_{ij}\rangle = A_{ij} \left(\frac{x_{ij}}{r_{ij}} |p_x\rangle + \frac{y_{ij}}{r_{ij}} |p_y\rangle + \frac{z_{ij}}{r_{ij}} |p_z\rangle \right) + B_{ij} |s\rangle \quad (3.2)$$

\vec{r}_{ij} est le vecteur reliant les atomes i et j ; x_{ij} , y_{ij} , z_{ij} sont les composantes de ce vecteur. Les constantes A_{ij} et B_{ij} sont obtenues en imposant l'orthonormalité de ces hybrides :

$$\langle h_{ij} | h_{il} \rangle = \delta_{jl} \quad (3.3)$$

Deuxièmement, nous calculons les coefficients de l'hybride associé au lien pendant ($|h_i^*\rangle = A_{ix}^* |p_x\rangle + A_{iy}^* |p_y\rangle + A_{iz}^* |p_z\rangle + B_i^* |s\rangle$), en imposant son orthonormalité :

$$\begin{cases} \langle h_i^* | h_{ij} \rangle = 0 \\ \langle h_i^* | h_i^* \rangle = 1 \end{cases} \quad (3.4)$$

À partir de ce calcul, nous pouvons déterminer la proportion de charge s et p de l'hybride pendant :

$$\begin{cases} Q_{is}^* = |B_i^*|^2 \\ Q_{ip}^* = |A_{ix}^*|^2 + |A_{iy}^*|^2 + |A_{iz}^*|^2 \end{cases} \quad (3.5)$$

À la figure 15, la proportion de charge s des hybrides pendants (Q_{is}^*) est tracée en fonction de la charge des atomes tri-coordonnés (Q_i). On observe ici que les atomes tri-coordonnés ayant un excès de charge (groupe 1) ont un hybride pendant composé également (53%) d'orbitales atomiques s que d'orbitales

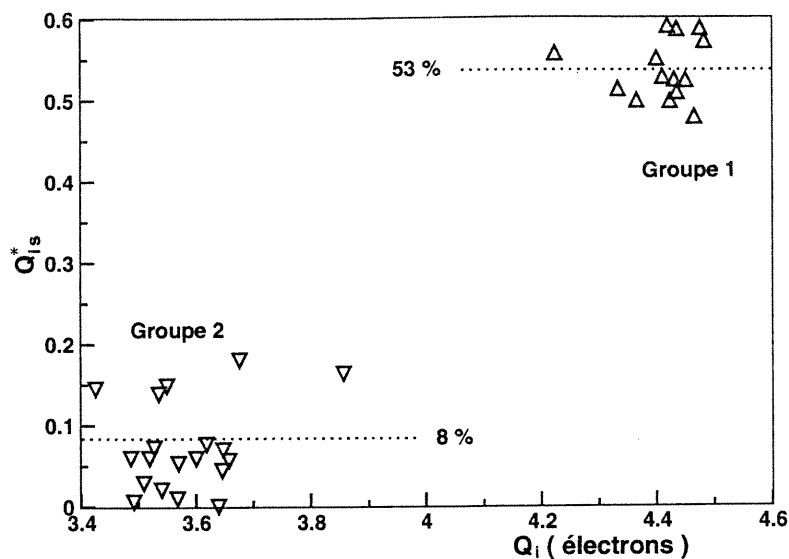


FIGURE 15. Proportion de charge s composant l'hybride pendent (Q_{is}^*) en fonction de la charge de l'atome tri-coordonné (Q_i).

p , alors que les atomes tri-coordonnés avec un déficit de charge (groupe 2) ont au contraire des hybrides pendants composés majoritairement (92%) d'orbitales ayant un moment angulaire p .

Puisque la composition en moments angulaires des liens pendants divise les atomes tri-coordonnés en deux groupes et que cette composition a été déterminée uniquement par la géométrie autour de l'atome tri-coordonné (c'est-à-dire la direction de ses premiers voisins), il doit être possible de trouver des propriétés structurales communes à chacun des deux groupes d'atomes tri-coordonnés avoisinant la lacune. Nous avons ici calculé l'angle moyen qu'effectuent ces atomes avec leurs premiers voisins. Aux figures 16(a) et 16(b), nous illustrons la dépendance de cet angle avec la charge entourant l'atome i (Q_i) respectivement avant et après la relaxation. On voit clairement que les atomes donateurs d'électrons (groupe 2) relaxent de manière à augmenter l'angle entre leurs paires de liens et que les atomes

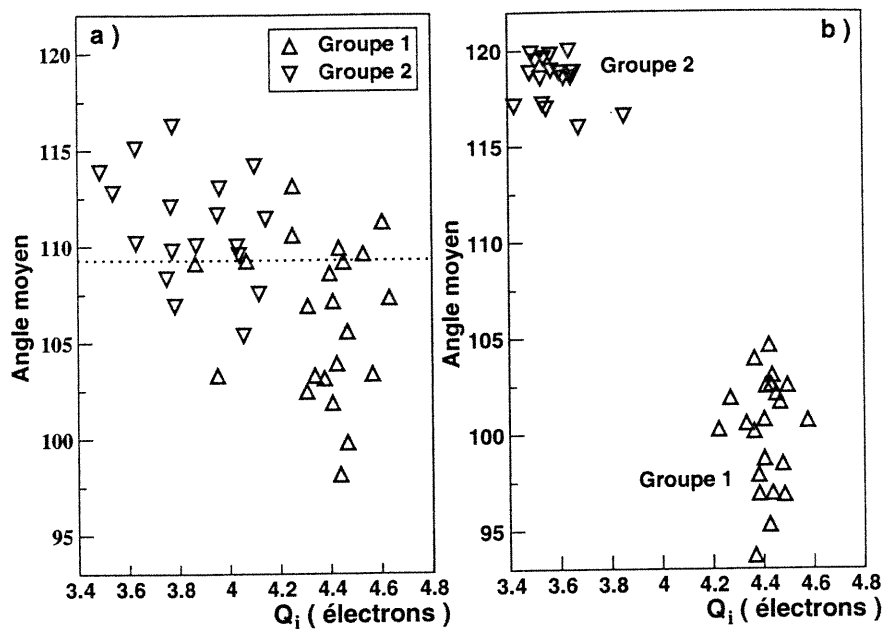


FIGURE 16. Angle moyen des atomes tri-coordonnés en fonction de leur charge (Q_i) avant (a) et après (b) relaxation. La ligne pointillée est tracée à 109° .

accepteurs d'électrons (groupe 1) relaxent en sens inverse. Ces déplacements se produisent en augmentant l'écart par rapport à la structure cristalline - c'est-à-dire en s'éloignant de $109^\circ 28'$. Quoique ce genre de relaxation soit énergétiquement coûteux pour des atomes "normaux", ce n'est pas le cas pour les atomes voisins d'une lacune.

On observe aussi (voir figure 16(a)) que les atomes ayant des angles moyens supérieurs à $109^\circ 28'$ avant la relaxation appartiennent essentiellement au groupe 2; alors que des angles inférieurs à $109^\circ 28'$ avant la relaxation impliquent des atomes du groupe 1. Notons que l'angle moyen d'un atome situé autour d'une lacune avant relaxation est égal à l'angle moyen du même atome avant que le défaut ait été créé, c'est-à-dire dans le RAC sans défaut. On peut donc prédire, en regardant seulement l'environnement local d'un atome tétra-coordonné, à quel groupe cet atome appartiendra si un de ses voisins est retiré de l'échantillon.

On peut retenir de ces données que la relaxation d'une lacune dans le silicium amorphe se produit par : (1) une redistribution de la charge autour de la lacune, constituant ainsi deux classes différentes d'atomes tri-coordonnés selon le nombre d'électrons qu'ils attirent et leur distribution en moments angulaires; (2) un déplacement des atomes tri-coordonnés menant à une augmentation ou à une diminution des angles moyens par rapport à $109^{\circ}28'$, selon la classe à laquelle ils appartiennent. À la section suivante, nous étudions l'avantage énergétique de ce genre de relaxation qui résulte en une augmentation de la distorsion par rapport à la structure cristalline.

3.2.2 Densité d'état

Pour une valeur d'énergie E , la *densité d'états électroniques* (DEE) est définie comme étant le nombre de niveaux électroniques (E^n) ayant une énergie entre E et $E + \delta E$:

$$\rho(E)dE = \sum_n \delta(E - E^n). \quad (3.6)$$

Dans un milieu où les atomes ne sont pas tous équivalents, il est intéressant de connaître la contribution individuelle de chaque atome à la DEE. Ceci s'effectue en ajoutant un poids multiplicatif (associé à la contribution de l'atome étudié) à chaque élément de la sommation de l'équation (3.6). Ce poids correspond au nombre d'électrons que cet atome contient dans le niveau d'énergie n (c'est-à-dire $Q_i^n = \sum_{\alpha} |\langle \chi_{i\alpha} | \psi^n \rangle|^2$). La fonction qui en découle, appelée *densité d'états électroniques locale* (DEEL), s'écrit :

$$\rho_i(E)dE = \sum_n Q_i^n \delta(E - E^n). \quad (3.7)$$

La figure 17 illustre la DEE de l'échantillon de référence. Comme pour la phase cristalline, les niveaux électroniques du silicium amorphe sont répartis en deux continuums, appelés bande de valence et bande de conduction, séparés par

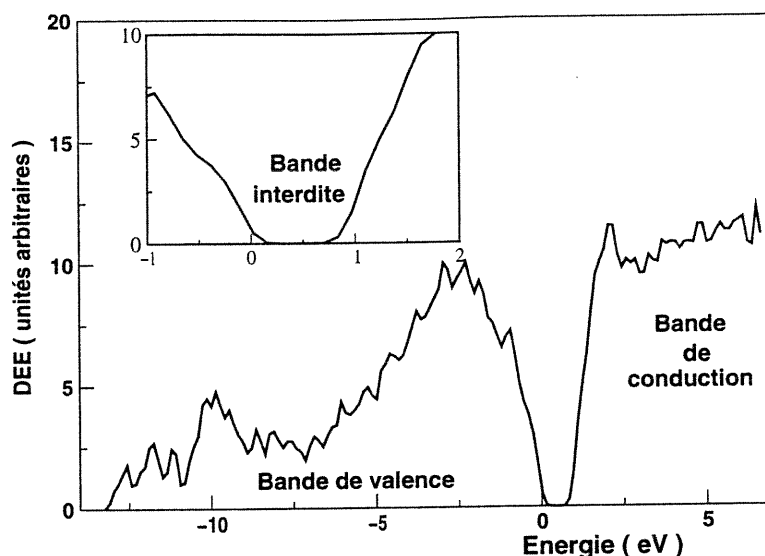


FIGURE 17. Densité d'états électroniques du silicium amorphe (échantillon de référence). En médaillon, nous traçons la DEE autour de la bande interdite, montrant ainsi qu'elle ne contient aucun état.

une région vide d'états (bande interdite). L'ordre à courte portée, étant commun à ces deux phases, est responsable de cette division, ce qui a longtemps été un sujet de controverse [16].

À la figure 18 nous montrons la DEE d'un échantillon défectueux [23] (c'est-à-dire un RAC ayant une lacune et relaxé statiquement). On remarque que la principale modification apportée à la DEE de l'échantillon de référence (figure 17) par la présence de lacunes est l'introduction d'états dans la bande interdite (voir figure 18). Ces états, indiqués par une flèche dans la figure 18, sont une conséquence du manque d'ordre à courte portée autour de la lacune. L'influence directe de ce défaut dans la formation de ces états est montrée par le modèle structural dans cette figure. Ici les atomes sont colorés selon leur contribution à la bande interdite (c'est-à-dire selon leur charge associée aux niveaux dans la

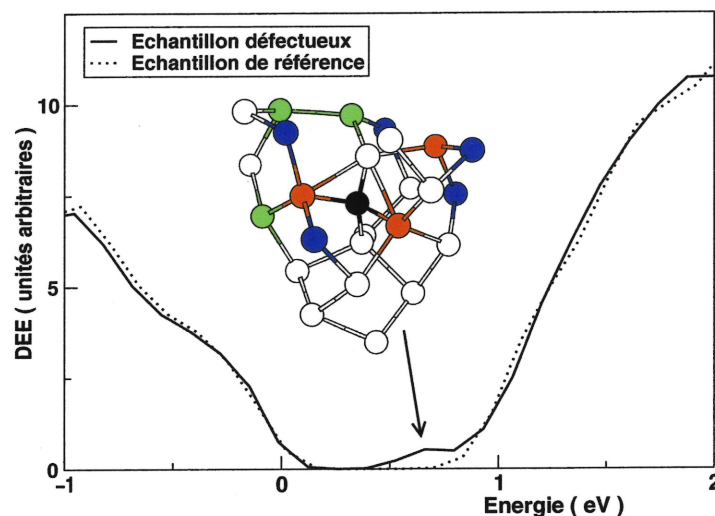


FIGURE 18. DEE de l'échantillon de référence et d'un échantillon défectueux caractéristique. La flèche indique un niveau dans la bande interdite. Le modèle structural représente les atomes se situant dans un rayon de 5.0 Å de la position où la lacune a été créée (en noir). Les atomes colorés en rouge contribuent de 10% à 15%, chacun, aux états dans la bande interdite; en vert se trouvent les atomes contribuant de 3% à 10%; et les atomes contribuant entre 2% et 3% sont coloré en bleu. Le reste des atomes, incluant ceux qui sont en blanc dans la figure, contribuent chacun avec moins de 1% à la bande interdite.

bande interdite); seuls les atomes se situant dans un rayon de 5.0 Å de la lacune sont montrés. On voit que *les atomes qui contribuent le plus à la bande interdite (les cercles colorés dans la figure) se situent près de la position où la lacune a été créée (en noir)*. Notons que 63 % de la charge associée aux états dans la bande interdite est due aux atomes colorés de la figure 18.

La figure 18 laisse supposer qu'il serait possible de définir une lacune à partir d'une analyse de la contribution des atomes du réseau à la bande interdite. Néanmoins d'autres défauts, comme les liens pendants isolés, contribuent aussi à la bande interdite [24, 25, 26, 27] et l'étude de ces états n'est pas suffisante pour

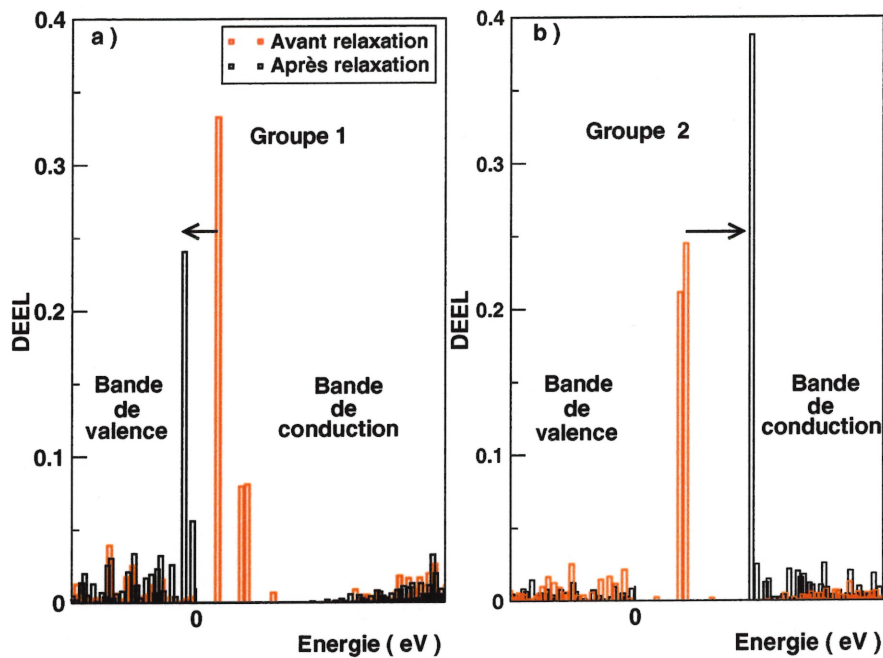


FIGURE 19. DEEL d'un atome appartenant au groupe 1 (figure a) et au groupe 2 (figure b), avant et après relaxation respectivement. La flèche indique le déplacement du niveau électronique associé au lien pendant.

différencier la lacune de ces autres défauts. Malgré cela, cette étude est pertinente pour comprendre les processus énergétiques de la lacune.

Les figures 19(a) et 19(b) illustrent la DEEL de deux atomes tri-coordonnés appartenant respectivement au groupe 1 et 2. Les lignes en rouges et noire représentent la DEEL avant et après relaxation. On observe la présence, dans la bande interdite, d'un pic très intense. Comme l'atome qui contribue² majoritairement à ce pic est tri-coordonné et que les états dans la bande interdite sont reliés à des défauts, ce pic est associé à un lien pendant. Son déplacement avec la relaxation est indiqué par une flèche dans la figure : *l'énergie de l'état associé à*

²Comme les niveaux électroniques sont orthonormaux entre eux, la fraction de la charge d'un atome associé à un état (c'est-à-dire la contribution d'un atome à un état) est donnée par Q_i^n . Pour les états formant les pics intenses de la figure 19, cette fraction associée aux atomes tri-coordonnés varie entre 0.25 et 0.40.

l'hybride pendant diminue s'il appartient au groupe 1 et augmente s'il appartient au groupe 2. Ce résultat est représenté de manière systématique aux figures 20(a) et 20(b). Ici, l'énergie de l'état associé à l'hybride pendant de tous les atomes tri-coordonnés présents dans les 25 échantillons défectueux est représentée avant et après relaxation en fonction de leurs charges. Comme dans la figure 19, l'énergie de l'état associé à l'hybride pendant situé sur des atomes du groupe 2 augmente, se figeant près de la bande de conduction, et celle qui est associée aux atomes du groupe 1 diminue, se localisant autour de la valeur maximale de la bande de valence.

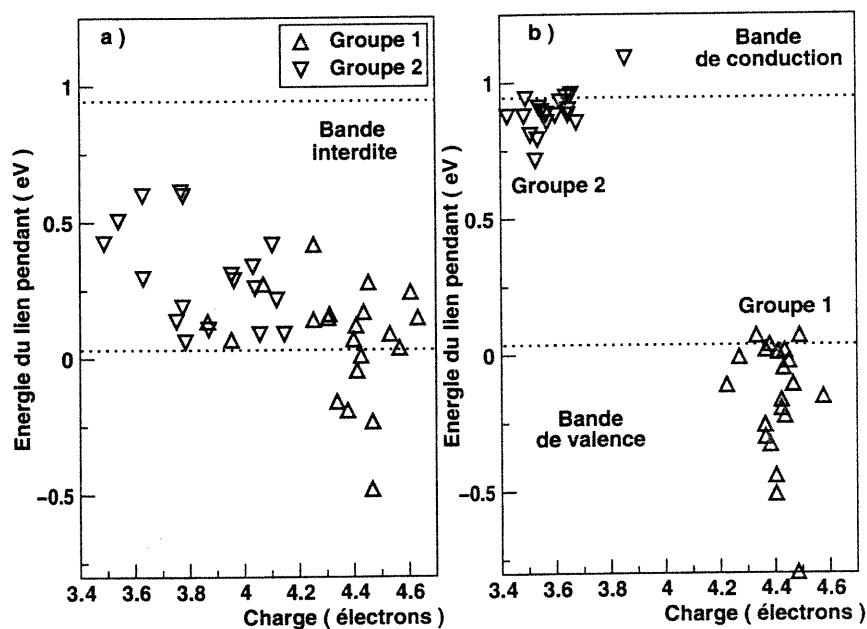


FIGURE 20. Énergie de l'hybride pendant, avant la relaxation (figure a) et après la relaxation (b). Les lignes pointillées délimitent la bande interdite de l'échantillon de référence.

On remarque que, comme les liens pendants induisent des niveaux dans la bande interdite, une grande concentration de ces défauts pourrait impliquer une absence de bande interdite (toutes les régions du spectre d'énergie seraient peuplées d'états électroniques). Toutefois, si ces liens pendant étaient distribués

autour des lacunes, les niveaux qui leur sont associés occuperaient principalement les extrémités de la bande interdite (comme dans la figure 20) laissant une région vide d'états. *La bande interdite peut donc exister dans un échantillon ayant une forte concentration de liens pendants, si ces défauts sont distribués autour de lacunes.*

Le déplacement des niveaux énergétiques de l'hybride pendant est directement relié à sa composition en moments angulaires. Puisqu'il n'interagit pas avec les hybrides des atomes voisins, son énergie s'écrit approximativement [17] :

$$E_i^* = Q_{is}^* \epsilon_s + Q_{ip}^* \epsilon_p \quad (3.8)$$

où $\epsilon_s = -5.25$ eV et $\epsilon_p = 1.20$ eV. La variation d'énergie de ces niveaux avec la relaxation s'écrit alors:

$$\Delta E_i^* = (Q_{is}^* - \frac{1}{4}) \epsilon_s + (Q_{ip}^* - \frac{3}{4}) \epsilon_p \quad (3.9)$$

où les valeurs $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ correspondent à la composition en moments angulaires s et p du lien pendant avant relaxation; c'est-à-dire une configuration sp^3 . Pour les atomes du groupe 1 ($Q_{is}^*=0.53$ et $Q_{ip}^*=0.47$) $\Delta E_i^* = -1.80$ eV, correspondant à un déplacement du niveau électronique vers la bande de valence; pour les atomes du groupe 2 ($Q_{is}^*=0.08$ et $Q_{ip}^*=0.92$) $\Delta E_i^* = 1.09$ eV, ce qui correspond à un déplacement vers la bande de conduction. La direction de ces déplacements correspond bien aux résultats de la figure 20, mais leur intensité est surestimée. Cette divergence peut s'expliquer par le fait qu'il est approximatif d'associer les états dans la bande interdite uniquement aux liens pendants. Comme nous l'avons vu, l'atome tri-coordonné contribue seulement pour $\sim 30\%$ des états dans la bande interdite - voir figure 19.

À la figure 21, nous schématisons le déplacement des niveaux électroniques situés dans la bande interdite lors de la relaxation. On rappelle que la configuration électronique du réseau est obtenue en remplissant les niveaux électroniques un à un, en commençant par les plus profonds, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus

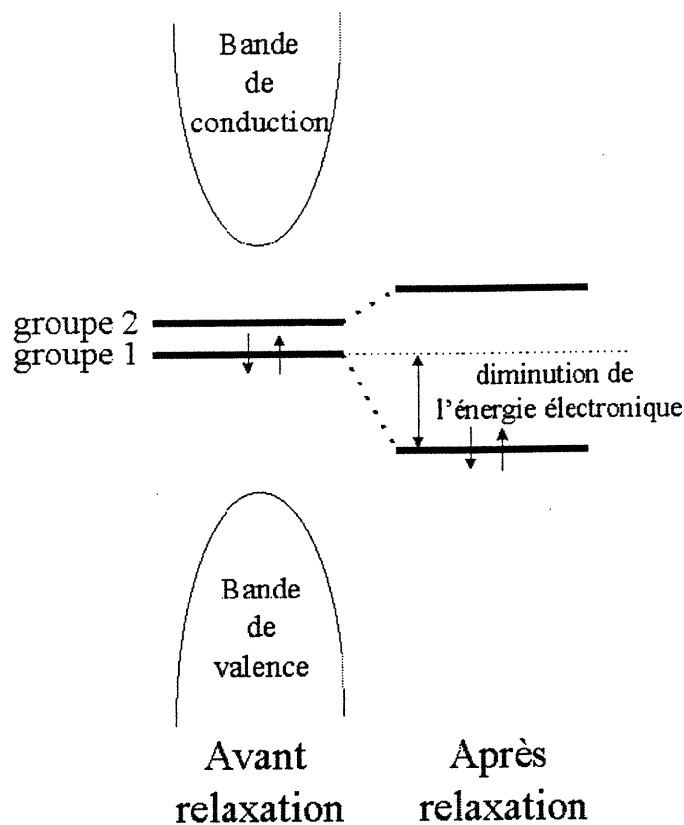


FIGURE 21. Déplacement des états dans la bande interdite avec la relaxation. Les flèches pointant vers la bande de conduction et de valence représentent les électrons des hybrides pendants. Seuls les états occupés par des électrons participent à la configuration électronique du réseau, contribuant ainsi à diminuer son énergie.

d'électrons dans le réseau. Ce processus, appliqué à un échantillon où tous les atomes ont une coordination de 4, mène à une bande de valence complètement occupée et une bande de conduction vide d'électrons. La lacune dans ce réseau introduit quatre niveaux dans la bande interdite, dont les deux ayant les plus basses énergies seront occupés par les quatre électrons des hybrides pendants. Comme nous l'avons vu dans le présent chapitre, ces niveaux sont associés à des atomes du groupe 1 (dont l'énergie de l'hybride pendant diminue avec la relaxation) et l'énergie électronique du réseau, qui ne dépend que des niveaux occupés, va donc

diminuer avec la relaxation.

3.2.3 Résumé

Dans ce chapitre, nous avons étudié les structures obtenues par la relaxation statique d'un CRN ayant un site inoccupé. La position de ce site est choisie aléatoirement dans l'échantillon et la structure ainsi obtenue est appelée *lacune*. Une analyse en termes de coordination et de volume de Voronoï montre que chaque lacune est unique, ce qui empêche que ce défaut soit défini sans ambiguïté par ces quantités (voir aussi [9]).

Les liens pendants, situés sur les atomes avoisinant la lacune, jouent un rôle primordial dans la relaxation. En particulier, nous montrons qu'il se produit une redistribution en moments angulaires des charges qui leur sont associées, contribuant ainsi à baisser l'énergie du système. Cette redistribution permet de diviser les atomes tri-coordonnés en deux groupes distincts d'atomes selon que leur lien pendant est composé majoritairement de charge s (groupe 1) ou en égale proportion de charge s et p (groupe 2). Nous montrons aussi l'existence d'une corrélation entre l'angle moyen des atomes tri-coordonnés et leurs charges de valence. Finalement, nous observons des transferts de charge entre les atomes tri-coordonnés. Les atomes du groupe 2 donnent $\sim 40\%$ de la charge de leur hybride pendant aux atomes du groupe 1 (voir tableau I), un processus qui contribue à baisser l'énergie du système.

En termes de densité d'états, nous montrons que les niveaux associés aux liens pendants se déplacent lors de la relaxation. En particulier, les niveaux des atomes du groupe 1, initialement dans la bande interdite, se déplacent vers la bande de valence; et les niveaux des atomes du groupe 2 se déplacent vers la bande de conduction. On observe ainsi que la bande interdite, initialement peuplée de niveaux électroniques, restera vide d'états après la relaxation (voir aussi [11, 12]).

Nous pouvons conclure de ce chapitre que les atomes voisins de la lacune ont des propriétés physiques différentes du reste des atomes du réseau. Il est donc envisageable de d'identifier la lacune en termes de ces propriétés; c'est ce que nous effectuerons dans le prochain chapitre.

CHAPITRE 4

**Point defects in models of amorphous silicon and their
role in structural relaxation**

Article soumis à *Physical Review Letters*

Auteurs: Cristiano L. Dias, Laurent J. Lewis et Sjoerd Roorda

Point defects in models of amorphous silicon and their role in structural relaxation

Cristiano L. Dias, Laurent J. Lewis et Sjoerd Roorda

Groupe de recherche en physique et technologie des couches minces (GCM)
and Département de physique,
Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada, H3C 3J7

Abstract

We have used tight-binding molecular-dynamics simulations to investigate the role of point defects (vacancies and interstitials) on structural relaxation in amorphous silicon. Our calculations give unambiguous evidence that point defects can be defined in the amorphous structure, showing up as anomalies in the valence-charge/Voronoi-volume relation. The calculated changes in the radial distribution functions that take place during annealing are shown to be in close agreement with recent, high-accuracy x-ray diffraction measurements. Our model thus provides strong evidence that structural relaxation in *a*-Si proceeds by the mutual annihilation of vacancies and interstitials, i.e., local structural changes rather than an overall relaxation of the network.

pacs: 61.43.Dq, 61.43.Bn, 71.55.Jv

The amorphous phase of tetrahedral covalent semiconductors is usually described in terms of an ideal continuous random network (CRN) [1], which is fully connected and perfectly fourfold coordinated; in this model, the angular and radial distributions differ only slightly from their crystalline counterparts at short range. Yet, the atomic structure of these materials — and in particular that of the prototypical amorphous silicon (*a*-Si) — has not been completely resolved and the analogy with the CRN not fully established. In particular, the presence of point defects in the network and their role during structural relaxation remains unclear. This is the problem we address here.

A striking similarity has been noted in *a*-Si between the changes induced by annealing (structural relaxation) and those associated with the removal of damage caused by radiation in *crystalline* Si [2]. This has led to the suggestion that point defects such as vacancies and interstitials (i) do exist in *a*-Si and (ii) are closely related to structural relaxation. Experimental evidence for the existence of such defects, and their role in relaxation, is based on the kinetics of heat release upon annealing [2], Mössbauer spectroscopy [3], Cu solubility and diffusion [4] and, more recently, high-energy X-ray diffraction (XRD) measurements [5]. In the latter experiment, the radial distribution function (RDF) of *pure*, ion-implanted *a*-Si was measured with very high precision, both before and after annealing. Both samples were found to be under-coordinated and *equally dense*; the average coordination number was found to increase from 3.79 to 3.88 upon annealing. This, as well as other details of the RDFs, was interpreted in terms of the mutual annihilation of vacancies and interstitials during relaxation, which brings about an increase in the average coordination number without affecting the density.

The concept of point defects provides an attractive perspective for understanding the structure of amorphous semiconductors, since it is an extension of well-known ideas developed for the corresponding crystalline phases. However, some questions remain before this interpretation can be fully accepted. In particu-

lar, can theory provide further evidence for the existence of point defects in these materials, and can they be held responsible for structural relaxation? What are the structural and electronic properties of vacancies and interstitials in amorphous semiconductors? In this Letter, we demonstrate, based on quantum-mechanical tight-binding simulations, that the interpretation of structural relaxation in *a*-Si in terms of point defects is indeed correct. We propose specific criteria for identifying point defects and show that the changes in the RDF observed in the XRD experiments can be reproduced in detail if defects are assumed to exist and to annihilate.

Our study is based on an atomistic description of the material. We employed, as a starting point, a CRN model containing 216 atoms prepared using a modified Wooten-Winer-Weaire algorithm [6] and the empirical Stillinger-Weber potential. This sample was then relaxed using tight-binding molecular dynamics [7] (TBMD) at constant volume. The TBMD scheme ensures a proper, and “affordable”, description of the energetics of the material, while also providing information on the electronic structure; *ab initio* simulations are out of reach given the size of the simulations needed for the present study. The specific implementation of TBMD we used is that of Kwon *et al* [8], which is cut-off at 4.18 Å, i.e., beyond the second-neighbour shell. The TBMD-relaxed sample has a density of 0.047 atoms Å⁻³, is perfectly fourfold coordinated, and the width of the angular distribution is a minuscule 10.30 °. This model will be taken as representing the fully-relaxed material.

In order to assess the role of point defects on relaxation, we also prepared “as-made” samples by introducing, by hand, a number of defects in the fully-relaxed sample. A vacancy is created, simply, by removing one atom from its equilibrium position, and an interstitial by adding an atom to the CRN. For the latter case, there exist many possibilities; we chose configurations closest to the dumbbell, as this is the one with the lowest energy in the crystal [9]. After the introduction

of each defect, the system was fully relaxed. For vacancies, a static relaxation was found to be sufficient. For interstitials, the relaxation is sensitive to initial conditions; a simulated annealing algorithm was used to scan the energy landscape for a global minimum by quenching slowly from 300 K to 0 — the temperature was scaled down by a factor of 0.997 at every timestep = 1.08×10^{-15} s. It should be stressed that a detailed study of the complete path from the as-made to the fully-relaxed material is beyond the reach of atomistic simulations.

Altogether, 40 samples, each containing a single vacancy or a single interstitial (located at random) were prepared. In order to demonstrate that defects do exist, it is necessary to be able to locate them with reasonable confidence in the structure, *without a priori knowledge*. Evidently, no criterion will give a perfect score, as there will always be marginal cases due to the continuously disordered nature of the material. We have found that a criterion based solely on distance — e.g., to identify clusters of threefold atoms which may signify the presence of a vacancy — are not sufficiently robust for this purpose. Nevertheless, it is possible to identify defects by looking for correlations between local properties; the assumption, which we have verified, is that the presence of a defect is felt more strongly at short range. In particular, defects are expected to have a sizeable effect on the volume available to neighbouring atoms [10] — the Voronoï volume — as well as on their valence charges [11,12].

To illustrate this point, we plot, in Figs. 22(a) and (b), the Voronoï volumes and valence charges of all atoms for the fully-relaxed sample (crosses) as well as two defective samples, each containing a single vacancy (squares); as will be shown below, these particular samples are typical of the set we generated. *Modulo* some dispersion, a clear correlation can be observed, *for most atoms*, between the volume and the valence charge. Both quantities are well bounded and the valence charge decreases with the Voronoï volume. This can be understood as follows: The Voronoï volume is proportional to the cube of the mean nearest-neighbour

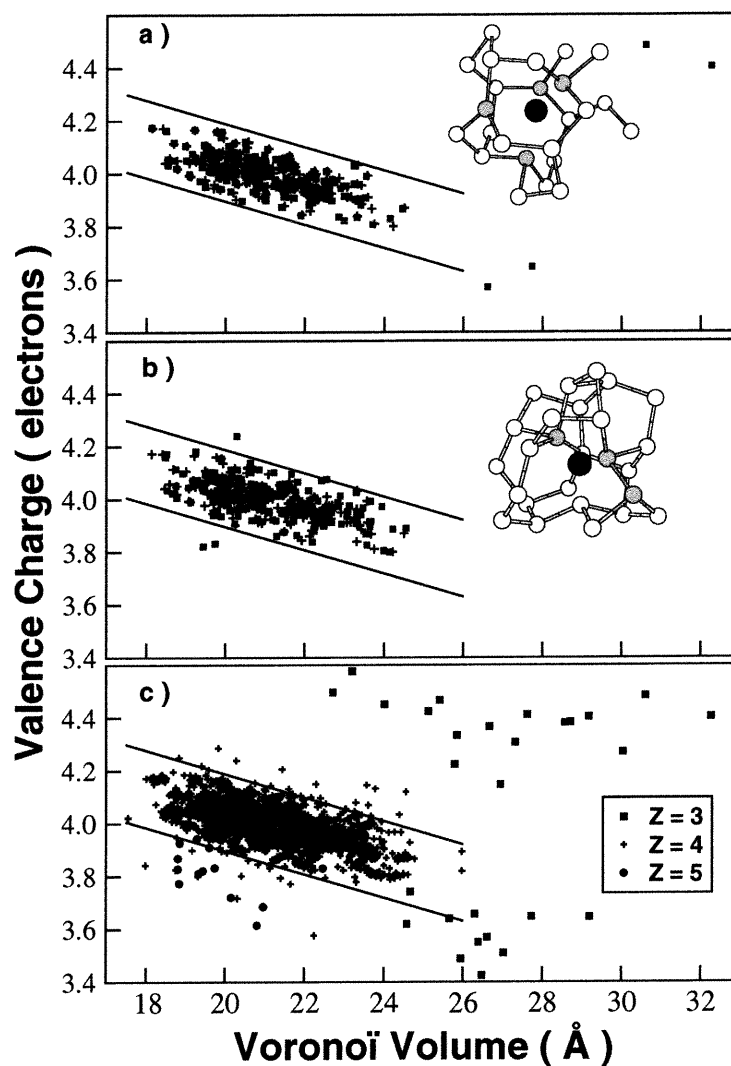


FIGURE 22. Valence charge vs Voronoi volume for samples with and without vacancies. (a) and (b) are for two particular cases. Crosses are for defect-free samples while squares are for samples containing a single vacancy. The ball-and-stick models show the spatial correlation which exists between the position of the vacancy (black circle) and the positions of the atoms exhibiting an anomalous charge-volume relation (grey circles). In (c), the corresponding data is collected for all 20 samples containing a vacancy, and are sorted according to coordination, as indicated. The full lines — which are the same in all three panels — are a guide to the eye delimiting the “normal” region of correlation.

distance; thus, small Voronoï volumes are related to large ion-ion repulsions which can only lead to stable structures if screened by large amounts of valence electrons.

For some atoms, however, the correlation fails: some points — all of which belonging to the defective samples — clearly fall outside the main region. Examination of ball-and-stick models of the structures (insets) reveals that these atoms are spatially correlated, and in fact sit near the sites where the vacancies were created. We note that in one case, Fig. 22(b), the “peculiar” atoms do not possess a particularly large volumes (two of them are fivefold coordinated and the other is fourfold), while they do in the case of Fig. 22(a) (with all four atoms threefold coordinated); the Voronoï volume, therefore, is *not* a good probe of the presence of vacancies, in contrast to the situation in crystalline material.

Having established that vacancies can be identified in *a*-Si without *a priori* knowledge of their position, we now present a statistical analysis of all 20 samples containing a vacancy. Fig. 22(c) shows the correlation between valence charge, Voronoï volume, and coordination (as determined by a distance cutoff argument). Again, most atoms are found to belong to the main region, but a number of data points fall outside of it. Ball-and-stick models of the atomic structures reveal, again, that these points correspond to atoms surrounding vacancies. The particular examples of Fig. 22(a) and 22(b) are thus representative of all samples studied. Similar observations apply to interstitial-type defects, which we do not show here for lack of space.

The distribution of points outside the main region is found to correlate to coordination: Threefold-coordinated atoms (squares) tend to have large volumes and exhibit a “bimodal” distribution of valence charge — either large or small compared to the atoms in the main region. Fivefold atoms (circles), in contrast, occupy relatively small volumes and are surrounded by low amounts of valence charge. The volume and valence charge of fourfold-coordinated atoms, finally, present no peculiarity; their distribution must be taken as inherent to

the amorphous structure. Thus, while vacancies are predominantly associated to threefold-coordinated atoms, as is the case in crystalline systems, fivefold-coordinated atoms can also signify the presence of a vacancy in the amorphous phase.

We have demonstrated that defects are stable entities that can be identified in amorphous structures. We move on to assess their role in relaxation by comparing the RDFs of models for the as-implanted and the annealed states, displayed in Fig. 23, and constructed as follows: We first define a *local*, atom-dependent RDF, $J_i(r)$, which is the number of particles per unit length at distance r from atom i . This can then be used to compute the RDF associated to a particular vacancy, which is done by summing the $J_i(r)$ of all atoms located within a distance d from the vacancy; this will be labeled $J_V^d(r)$. Likewise, we may define a $J_I^d(r)$ for interstitials. We may now combine J_V^d and J_I^d into the *total* RDF $J(r)$ of a sample containing N_V vacancies and N_I interstitials, on average $2d$ apart:

$$J(r) = n_V J_V^d(r) + n_I J_I^d(r) \quad (4.1)$$

where $n_V = N_V/(N_V + N_I)$ and $n_I = N_I/(N_V + N_I)$. The latter expression is formally equivalent to the usual RDF for a sample containing a density ρ of defects with relative concentrations of n_V vacancies and n_I interstitials. For proper statistics, J_V^d and J_I^d were averaged over many samples — 20 with a vacancy and 20 with an interstitial. There is a single defect per sample and defect-defect interactions are ignored. Our results are therefore valid in the limit of low defect densities, the latter being determined by the value of d as $\rho = 1/\frac{4}{3}\pi d^3$.

We now examine the structural changes brought about by the annihilation of defects. We assume here that the structure of as-implanted and annealed samples are similar, except for the defect density and relative concentration. Thus, we can mimic both states of the material by simply varying d and n_V (or n_I). The precise form of the evolution from one state to the other can only be obtained through a detailed analysis of the atomic mechanisms that take place during annealing,

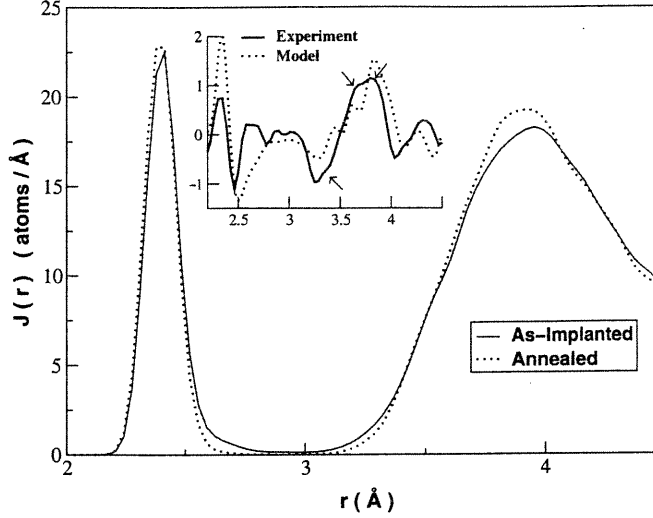


FIGURE 23. RDFs of as-implanted and annealed models, for a relative concentration of vacancies of $n_V^{\text{imp}} = \frac{2}{3}$ and $d^{\text{imp}} = 5.5 \text{ \AA}$. The inset shows the *difference* between annealed and as-implanted RDFs for both model and experiment.

which is beyond the reach of current simulations.

As noted earlier, the XRD measurements of Laaziri *et al* [5] suggest that the structural relaxation between as-implanted and annealed samples proceeds by the annihilation of point defects, more precisely the diffusion and recombination of vacancies and interstitials, which not only cause the coordination to increase, but also is such that the density is conserved. Thus, it must be the case that

$$N_V^{\text{ann}} = N_V^{\text{imp}} - N_I^{\text{imp}}, \quad (4.2)$$

where N_V^{imp} and N_I^{imp} are the number of vacancies and interstitials in the as-implanted sample, respectively, and N_V^{ann} is the number of vacancies in the annealed material; we assume here that all interstitials annihilate with vacancies, $N_I^{\text{ann}} = 0$, which imposes $n_V^{\text{imp}} \geq 0.5$.

Because density, and thus volume, is conserved during annealing, it must

also be the case that

$$N_V^{\text{ann}}(d^{\text{ann}})^3 = (N_V^{\text{imp}} + N_I^{\text{imp}})(d^{\text{imp}})^3 \quad (4.3)$$

where $2d^{\text{imp}}$ and $2d^{\text{ann}}$ are the average distances between defects in the as-implanted and annealed sample, respectively. Combining eqs. 4.3 and 4.2, we thus have

$$d^{\text{ann}} = d^{\text{imp}} \sqrt[3]{\frac{N_V^{\text{imp}} + N_I^{\text{imp}}}{N_V^{\text{imp}} - N_I^{\text{imp}}}} \quad (4.4)$$

The above constraints reduce from 6 to 3 the number of parameters needed to calculate the RDF of the as-implanted and annealed materials, viz. N_V^{imp} , N_I^{imp} and d^{imp} .

We now demonstrate that the mutual annihilation of vacancies and interstitials are responsible for the changes observed during structural relaxation, i.e., increase in coordination number of the first and second neighbour peaks in the RDF and corresponding decrease of the “noise” in-between those peaks. We show in Fig. 23 the simulated RDFs for the as-implanted and annealed models, using $n_V^{\text{imp}} = \frac{2}{3}$ (and thus $n_I^{\text{imp}} = \frac{1}{3}$) and $d^{\text{imp}} = 5.5 \text{ \AA}$. The corresponding densities of defects are 3.1 at.% for the as-implanted material and 1.0 at.% for the annealed one, of the same order as those inferred from the experiments of Laaziri *et al* [5].

We indeed observe, in Fig. 23, a decrease of the “noise” in between the first and second-neighbour peaks and an increase in the amplitude of the second peak following the annihilation of defects. Quantitatively, the coordination of the second peak — computed by fitting the first half to a Gaussian — increases by 0.43, in good agreement with experiment (0.28) considering the “error bars” inherent to both approaches.

Concerning the first peak, now, an analysis of the as-implanted sample shows that the large- r tail is overestimated when compared to experiment. This is to a large extent an artifact of the computational approach, as complete relaxation of the defects — in particular the interstitials — is extremely difficult. In order to

eliminate these artifacts, we follow the same procedure as that used to analyze the experimental RDF: we evaluate the coordination of the nearest-neighbour shell by fitting the first peak to a Gaussian lineshape and integrating. We find the coordination to increase by 0.06 from $Z = 3.91$ in the as-implanted sample to $Z = 3.97$ in the annealed sample. This difference is very significant: for $Z = 3.91$, one atom in 11 is, on average, threefold coordinated, while the proportion drops to one in 33 for $Z = 3.97$. Taking error bars into account, this change in coordination is in excellent agreement with the experimental value of $3.88 - 3.79 = 0.09$. It should be noted that the precise correspondance between experimental and model as-implanted samples is impossible to establish; we are really only interested in relative changes upon annealing.

The agreement between model and experiment — and thus the interpretation of relaxation in terms of point-defect annihilation — is unambiguously established in the inset of Fig. 23, where we plot the *difference* between annealed and as-implanted material for both experiment (full line) and the present model (dotted line). In order to set a common reference, the positions of the first peak of the RDFs were forced to match. The coincidence between the two data sets is striking, even though the amplitudes of the various peaks is not perfect, due to the approximate character of the computational approach. The reduction of noise between first- and second-neighbour peaks is qualitatively reproduced, and even such fine details as the small peaks or shoulders in the second-neighbour shell (3.25–4.0 Å), indicated by arrows, are correctly reproduced. These results provide strong evidence that point-defect annihilation is, indeed, the mechanism responsible for structural relaxation in amorphous silicon.

In summary, we have demonstrated, based on TBMD calculations of point defects in amorphous silicon, that there exists a correlation between the valence charge and the Voronoï volume that is broken in the presence of defects. Comparison between model as-implanted and annealed samples provides strong evidence

for the interpretation of structural relaxation in a -Si in terms of the mutual annihilation of vacancies and interstitials, which recombine such as to increase the nearest-neighbour coordination while keeping the density constant. Thus, the concept of point defects is relevant to amorphous silicon. Annealing evidently proceeds by local structural changes rather than an overall relaxation of the network.

Acknowledgments – It is a pleasure to thank Normand Mousseau and Ralf Meyer for useful discussions. This work is supported by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada and the “Fonds pour la formation de chercheurs et l’aide à la recherche” (FCAR) of the Province of Québec. We are indebted to the “Réseau québécois de calcul de haute performance” (RQCHP) for generous allocations of computer resources.

References:

- [1] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids* (Wiley, New York, 1983).
- [2] S. Roorda, W. C. Sinke, J. M. Poate, D. C. Jacobson, S. Dierker, B. S. Dennis, D. J. Eaglesham, F. Spaepen, and P. Fuoss, *Phys. Rev. B* **44**, 3702 (1991).
- [3] G. N. van den Hoven, Z.N. Liang, L. Niesen, and J. S. Custer, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3714 (1992).
- [4] A. Polman, D. C. Jacobson, S. Coffa, and J. M. Poate, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1230 (1990).
- [5] K. Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J.L. Robertson, J. Wang, and S.C. Moss, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3460 (1999).
- [6] G. T. Barkema and N. Mousseau, *Phys. Rev. B* **62**, 4985 (2000).
- [7] See e.g., L. J. Lewis and N. Mousseau, *Comput. Mat. Sci.* **12**, 210 (1998).
- [8] I. Kwon, R. Biswas, C. Z. Wang, K. M. Ho, and C. M. Soukoulis, *Phys. Rev. B* **49**, 7242 (1994).
- [9] M. Tang, L. Colombo, J. Zhu and, T. Diaz de la Rubia, *Phys. Rev. B* **55**, 14 279 (1997).
- [10] R. Lutz and L. J. Lewis, *Phys. Rev. B* **47**, 9896 (1993).
- [11] E. Kim, Y. H. Lee, C. Chen and T. Pang, *Phys. Rev. B* **59**, 2713 (1999).
- [12] E. Kim and Y. H. Lee, *Phys. Rev. B* **51**, 5429 (1995).

4.1 Commentaire sur l'article

Dans cet article, nous avons mis en évidence une corrélation entre la charge des atomes dans un amorphe et leurs volumes de Voronoï. Une déviation de cette corrélation a été associée aux lacunes (voir figure 22) et la coordination des atomes responsables de la déviation est montrée à la figure 22(c). Le caractère *bimodal* des atomes tri-coordonnés, c'est-à-dire le fait qu'ils ont soit beaucoup soit peu de charge, a été largement discuté au chapitre 3.

Ici nous montrons comment la corrélation entre le volume de Voronoï et la charge de valence change en présence d'un interstitiel. Aux figures 24(a) et 24(b), le volume de Voronoï est tracé en fonction de la charge des atomes de l'échantillon de référence (*fully-relaxed*) ainsi que de deux échantillons ayant chacun un interstitiel. Pour quelques atomes, la corrélation entre ces deux quantités n'est pas respectée : quelques points sont très à l'écart de la corrélation. Une analyse structurale (voir médaillon) permet d'établir que ces atomes (en gris) sont proches de l'interstitiel (noir) - montrant ainsi qu'il est possible de déterminer la position d'un interstitiel dans l'amorphe.

À la figure 24(c), nous présentons une analyse statistique des 20 échantillons ayant un interstitiel. Comme dans les figures 24(a) et 24(b), seuls quelques atomes n'obéissent pas à la corrélation. Une analyse structurale permet d'établir que ces atomes se localisent près de l'interstitiel, ce qui nous permet d'affirmer que les figures 24(a) et 24(b) sont des exemples représentatifs des échantillons étudiés.

En ce qui concerne la coordination des atomes qui n'obéissent pas à la corrélation, on observe à la figure 24(c) une absence d'atomes tri-coordonnés ayant un gros volume de Voronoï, comme dans le cas des lacunes. Les atomes ayant une coordination de cinq ou de six occupent peu d'espace dans le réseau et ont un déficit de charge par rapport au cristal.

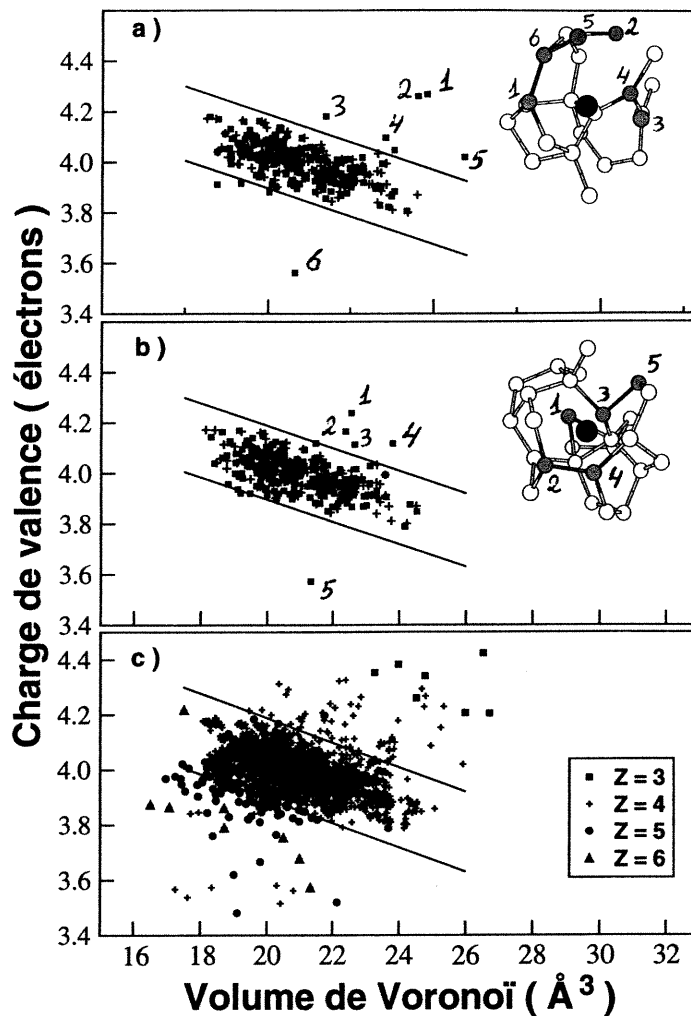


FIGURE 24. Charge de valence en fonction du Volume de Voronoï pour des échantillons ayant chacun un interstitiel. (a) et (b) représentent deux cas particuliers. L'échantillon de référence est représenté par des croix alors que le carré symbolise l'échantillon ayant un interstitiel. Le modèle structural montre la corrélation existante entre la position de l'interstitiel (en noir) et les atomes présentant une relation anormale entre leur charge et leur volume de Voronoï (en gris). Dans la figure (c), nous illustrons les données des 20 échantillons ayant un interstitiel et symbolisés selon la coordination des atomes. Les lignes, identiques dans les trois cadres, délimitent la corrélation normale entre la charge et le volume de Voronoï. Les nombres dans la figure permettent de faire la corrélation entre le modèle structural et les points présentant un comportement anormal de charge/volume de Voronoï.

4.2 Contribution de l'auteur à l'article

J'ai effectué les simulations indiquées dans l'article, l'analyse des résultats et l'élaboration des concepts théoriques. La rédaction de l'article à été faite en collaboration avec messieurs Laurent J. Lewis et Sjoerd Roorda.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié en détail la structure microscopique des lacunes dans le silicium amorphe. Nous montrons que les distortions angulaires dans le voisinage de ce défaut sont plus importantes que dans le reste de l'échantillon. Cette caractéristique est reliée à la présence de liens pendants et plus précisément à la composition de leurs charge en moments angulaires. En accord avec Kim et al. [11, 12], nous observons un déplacement des niveaux électroniques associés à ces liens pendants lors de la relaxation de ce défaut. Ces déplacements se produisent de manière à vider la bande interdite de niveaux électroniques. Nous montrons que ces déplacements sont un mécanisme pour diminuer l'énergie du système. Des transferts de charge entre les atomes tri-coordonnés situés autour de la lacune ont aussi été observés.

Bien que nous ayons caractérisé les propriétés des atomes situés autour de la lacune et vérifié que ces propriétés sont différentes du reste des atomes du réseau, nous n'avons pu définir ce défaut, à cause de la diversité de structure qui lui est associée. Une étude de la densité électronique autour de la lacune pourrait être un pas dans cette direction, puisqu'elle permettrait d'identifier des distributions anormales de charge (en particulier les liens pendants). Notons que les calculs présentés ici ont été réalisés à température nulle et une extension de ce travail pourrait inclure des fluctuations thermiques, c'est-à-dire étudier la structure des lacunes à température finie.

Basée sur cette étude microscopique, une méthode pour repérer les défauts ponctuels dans le silicium amorphe est proposée. Elle a été testée sur des échantillons ayant des lacunes et des interstitiels, démontrant son efficacité. Il serait

intéressant, dans un travail subséquent de vérifier la validité de cette méthode dans des échantillons où figurent d'autres types défauts, par exemple des défauts étendus. Notons que des calculs électroniques plus précis, du genre *ab initio*, ne devraient pas influencer de manière significative l'efficacité du repérage des lacunes puisque la méthode du repérage est basée sur des principes électronique bien établis (voir chapitre 3). Nous comparons ensuite les changements structuraux induits par l'annihilation des lacunes et des interstitiels de nos modèles avec des données expérimentales de recuit thermique. Ces deux changements structuraux se montrent très similaires, appuyant ainsi l'hypothèse que la relaxation structurale du silicium amorphe se produit principalement par l'annihilation de défauts ponctuels.

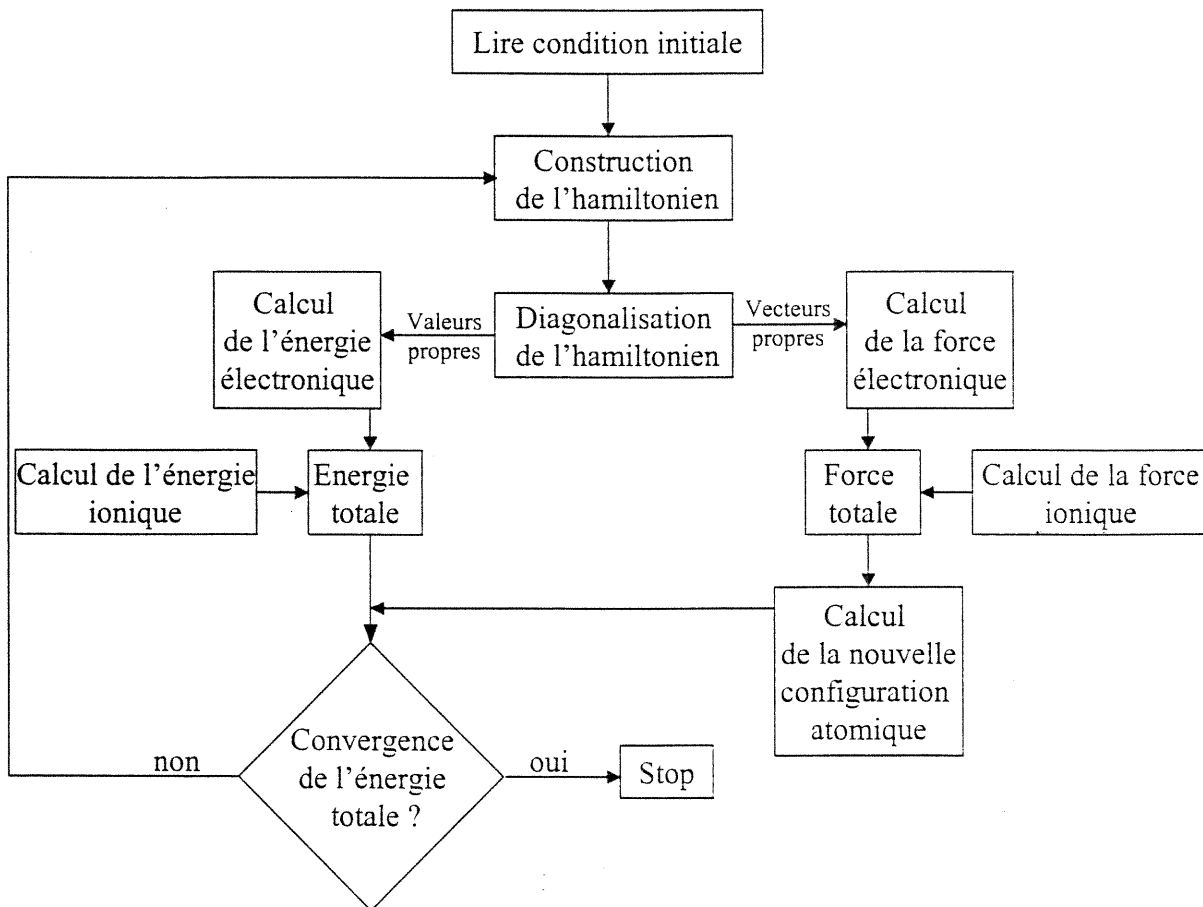
RÉFÉRENCES

- [1] G.T. Barkema et Normand Mousseau, Phys. Rev. B **62**, 4985 (2000)
- [2] P.A. Stolk, F.W. Saris, A.J.M. Berntsen, W.F. van der Weg, L.T. Sealy, R.C. Barklie, G. Krötz and G. Müller, J. Appl. Phys. **75**, 7266 (1994)
- [3] Khalid Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. Wang et S.C. Moss, Phys. Rev. B **60**, 13520 (1999)
- [4] Sokrates T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **57**, 2979 (1986)
- [5] S. Roorda, W.C. Sinke, J.M. Poate, D.C. Jacobson, S. Dierker, B.S. Dennis, D.J. Eaglesham, F. Spaepen, P. Fuoss, Phys. Rev. B **44**, 3702 (1991)
- [6] Khalid Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J.L. Robert, J. Wang et S.C. Moss, Phys. Rev. Lett. **82**, 3460 (1999)
- [7] M. Tang, L. Colombo, J. Zhu et T. Diaz de la Rubia, Phys. Rev. B **55**, 14279 (1997)
- [8] G.N. van den Hoven, Z.N. Liang et L. Niesen, Phys. Rev. Lett. **68**, 3714 (1992)
- [9] Raymond Lutz, *Étude de la relaxation des défauts ponctuels dans les matériaux amorphes par dynamique moléculaire*, mémoire de maîtrise, Université de Montréal (1993)
- [10] R. Lutz et L.J. Lewis, Phys. Rev. B **47**, 9896 (1993)
- [11] Eunja Kim et Young Hee Lee, Phys. Rev. B, **51**, 5429 (1995)
- [12] E. Kim, Y.H. Lee, C. Chen et T. Pang, Phys. Rev. B **59**, 2713 (1999)

- [13] Neil W. Ashcroft et N. David Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing (1976)
- [14] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, John Wiley and Sons Inc., New York (1983)
- [15] M.P. Allen et D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications, Oxford (1987)
- [16] Adrian P. Sutton, *Electronic Structure of Materials*, Oxford University Press, Oxford (1993)
- [17] Walter A. Harrison, *Electronic structure and the properties of solids - The Physics of the Chemical Bond*, Dover Publications, Inc., New York (1989)
- [18] L. Goodwin, A.J. Skinner et D.G. Pettifor, *Europhys. Lett.* **9**, 701-706 (1989)
- [19] I. Kwon, R. Biswas, C.Z. Wang, K.M. Ho et C.M. Soukoulis, *Phys. Rev. B* **49**, 7242 (1994)
- [20] F. Wooten, K. Winer et D. Weaire, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1392 (1985)
- [21] E. G. Song, E. Kim, Y.H. Lee, et Y.G. Hwang, *Phys. Rev. B* **48**, 1486 (1993)
- [22] Michael Plischke et Birger Bergersen, *Equilibrium Statistical Physics*, World Scientific Publishing Co., Singapore (1994).
- [23] JianJun Dong et D. A. Drabold, *Physical Review Letters* **80**, 1928 (1998)
- [24] P. A. Fedders, D. A. Drabold et Stefan Klemm, *Physical Review B* **45**, 4048 (1992)
- [25] P. A. Fedders, D. A. Drabold et S. Nakhmanson, *Physical Review B* **58**, 15624 (1998)
- [26] P. A. Fedders, A. E. Carlsson, *Physical Review B* **37**, 8506 (1988)

- [27] R. Biswas, C. Z. Wang, C. T. Chan, K. M. Ho et C. M. Soukoulis, Physical Review Letters **63**, 1491 (1989)

ANNEXE A - Diagramme de l'algorithme des liaisons fortes



ANNEXE B - Paramètres du potentiel de Kwon et al. [19]

$r_o=2.360352 \text{ \AA}$, $n=2$, $\epsilon_s=-5.25 \text{ eV}$, $\epsilon_p=1.20 \text{ eV}$ et $E_o=1.20 \text{ eV}$

Paramètres électroniques

α	ss σ	sp σ	pp σ	pp π
$h_\alpha(r_o)$ (eV)	-2.038	1.745	2.75	-1.075
$n_{c,\alpha}$	9.5	8.5	7.5	7.5
$r_{c,\alpha}$ (\AA)	3.4	3.55	3.7	3.7

Paramètres du potentiel répulsif

m	6.8755
m_c	13.017
r_c (\AA)	3.66995
c_1 (eV)	2.1604385
c_2 (eV)	-0.1384393
c_3 (eV)	$5.8398423 \cdot 10^{-3}$
c_4 (eV)	$-8.0263577 \cdot 10^{-5}$