

Direction des bibliothèques

AVIS

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

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

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

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

NOTICE

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

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

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

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

Université de Montréal

**Étude en dynamique moléculaire par approximation des liaisons fortes de
l'influence des défauts ponctuels dans la relaxation du silicium amorphe**

par
Xavier Urli

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

mai, 2007

© Xavier Urli, 2007.



Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Étude en dynamique moléculaire par approximation des liaisons fortes de
l'influence des défauts ponctuels dans la relaxation du silicium amorphe**

présenté par:

Xavier Urli

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

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

Mémoire accepté le:

RÉSUMÉ

Ce mémoire est consacré à l'étude des défauts ponctuels de type lacune dans des modèles de silicium amorphe. On s'intéresse à l'existence même de ce type de défaut, à leur identification et à leur influence dans la relaxation du réseau.

Les structures sur lesquelles portent ce travail sont obtenues en simulant le recuit d'un réseau aléatoire continu auquel il manque un atome sur un site. L'approche numérique utilisée est la dynamique moléculaire sous liaisons fortes (TBMD). Le calcul des forces et des énergies est fait en utilisant un modèle théorique de liaisons fortes à énergie totale non-orthogonale (TETB) qui tient compte des effets quantiques.

Pour l'existence et l'identification des lacunes, on met en relief la corrélation qui existe entre le volume de Voronoï et la charge de valence des atomes. On démontre que les atomes du réseau respectent tous cette corrélation, sauf les atomes situés autour des lacunes. Avec cette méthode, on arrive à identifier les défauts dans le silicium amorphe sans connaissance *a priori* du réseau. Cette méthode est testée avec succès sur plus de 200 échantillons défectueux, ce qui démontre son efficacité.

L'autre volet du travail est l'influence de ce type de défaut dans la relaxation du silicium amorphe. On démontre que la relaxation passe par une reconfiguration topologique et électronique à un niveau très local. Seul les atomes spatialement corrélés aux lacunes subissent des changements importants dans leur charge, liaison et volume. Les calculs montrent qu'il y a une redistribution des charges et une recombinaison des liens autour des défauts de manière à diminuer l'énergie du système lors de la relaxation. Les changements que subissent les atomes voisins d'une lacune se divisent en deux groupes. Cette séparation, pendant la relaxation du réseau, permet le déplacement des niveaux électroniques situés dans la bande interdite. Ce résultat nous permet de conclure qu'il peut exister une bande interdite vide d'états dans un échantillon peuplé de lacunes.

Mots clés: silicium amorphe, approximation des liaisons fortes, défauts ponctuels, réseaux aléatoires continus, lacunes, coordination, volume de Voronoï, charge, dynamique moléculaire.

ABSTRACT

This work is dedicated to the study of point defects, specifically vacancies, in amorphous silicon network. We address the question of the existence, the identification and the influence on the global relaxation of the network.

The structures we're working on are obtained by the simulated annealing of a model of continuous random network with 1 missing atom. The numerical approach used here is a tight-binding molecular dynamics (TBMD). All the energy and forces needed are computed using a non-orthogonal total energy tight-binding model (TETB) in order to account for quantum effects.

In order to show the existence and a method to locate the vacancies we look at the correlation between Voronoi volume and valence charge of the atoms in the network. We show that almost all the atoms follow this correlation. The only atoms that are not following it are the ones neighboring a vacancy. With this method we can identify vacancy type defects in amorphous silicon without *a priori* knowledge of the network. This method has been tested with success on more than 200 defectuous sample, which shows its efficiency.

The other aspect of the work is the investigation of the influence of vacancies in the relaxation process of amorphous silicon. We show that this relaxation goes through a very local topological and electronic rearrangement. Only the atoms spatially correlated to vacancies are showing big changes in charge, bond-order and Voronoi volume. The results on the relaxation demonstrate that there is a charge redistribution and a dangling bond recombining near the defects in order to minimize the network energy. The changes the neighboring atoms goes through separate these atoms into two group. This separation happens in the relaxation process and allow the displacement of electronics states located in the gap region. The displacement of these states in the relaxation suggest that an empty gap can exist in a amorphous silicon sample populated with vacancies.

Keywords amorphous silicon, tight-binding, point defect, continuous random network, vacancy, coordination, Voronoi volume, charge, molecular dynamics.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES ANNEXES	xi
REMERCIEMENTS	xii
DÉDICACE	xiii
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 : MÉTHODE DE CALCUL	4
2.1 Structure du silicium amorphe	4
2.2 Détails du RAC	7
2.3 Préparation des échantillons	9
2.4 Modèle <i>Tight-Binding</i>	10
2.4.1 Formalisme <i>Tight-Binding</i>	10
2.4.2 Modèle de NRL	13
2.5 Dynamique moléculaire utilisant le modèle de liaisons fortes NRL	19
CHAPITRE 3 : CHANGEMENTS INDUITS PAR LES DÉFAUTS	22
3.1 Changements structuraux	22
3.1.1 Coordination	22
3.1.2 Volume de Voronoï	24

3.2	Changements électroniques	25
3.2.1	Charge	25
3.2.2	Densité locale d'états électroniques	30
3.2.3	Croisement Charge/Volume	33
CHAPITRE 4 : POINT DEFECTS IN PURE AMORPHOUS SILICON AND THEIR ROLE IN STRUCTURAL RELAXATION : A TIGHT- BINDING MOLECULAR-DYNAMICS STUDY		37
4.1	Introduction	39
4.2	Computational details	40
4.3	Results	43
4.3.1	Role and identification of structural defects	43
4.3.2	Discussion : Defects and relaxation	48
4.4	Concluding remarks	49
4.5	Acknowledgments	50
CHAPITRE 5 : DISCUSSION		53
5.1	Densité d'états électroniques	53
5.2	Le point sur la relaxation	57
CHAPITRE 6 : CONCLUSION		61
BIBLIOGRAPHIE		63

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Comparaison des propriétés du réseau initial, d'un modèle[19] et de l'expérience[2] : la densité atomique ρ , le nombre de coordination Z , la distance moyenne au premier voisin \bar{r} et l'angle moyen entre les atomes $\bar{\theta}$. Pour le silicium cristallin, $Z = 4$, $\bar{r} = 2.355$, et $\bar{\theta} = 109.47$ deg. La valeur entre parenthèses est la déviation rms.	8
3.1	Charges moyennes Q_s , Q_p , and Q_{tot} pour le modèle de <i>a</i> -Si de référence et pour le modèle défectueux. Les chiffres entre parenthèses sont les écart-types (σ).	26
3.2	Décomposition des charges Q_s et Q_p par atome dans les échantillons défectueux	29
3.3	Participation de chaque atome aux états de la bande interdites.	31
4.1	Properties of the model used as a reference ("annealed") for the present calculations, and comparison with other models[19] and with experiment :[3] atomic density ρ , coordination number Z , average nearest-neighbour distance \bar{r} and average bond angle $\bar{\theta}$. For crystalline silicon, $Z = 4$, $\bar{r} = 2.355$, and $\bar{\theta} = 109.47$ deg.	42
4.2	Average charges Q_s , Q_p , and Q_{tot} for the perfect, reference <i>a</i> -Si model (which is akin to the annealed sample) and for various categories of atoms in the defective model (~as-implanted) : first nearest-neighbours to vacancies, second nearest-neighbours to vacancies, and others ; numbers in parenthesis are the RMS variations.	46
I.1	Paramètres de l'approximation des liaisons fortes.[15]	xiv

LISTE DES FIGURES

2.1	Fonction de distribution radiale (FDR) pour un modèle de silicium amorphe et un modèle de silicium cristallin.	5
2.2	Distribution de l'angle dièdre pour un modèle de silicium amorphe. . .	6
2.3	Lacune dans un modèle <i>tel qu'implanté</i> . Le point rouge représente l'atome retiré pour créer la lacune, les atomes bleus sont ceux qui sont le plus près (à moins de 3Å) de la lacune.	9
2.4	Les différentes interactions entre orbitales.	17
2.5	Dépendance de l'énergie totale par atome pour différents modèles de c-Si en fonction de la distance premier voisin calculée par le modèle NRL.	18
3.1	Distribution de la longueur des liens (a), de l'angle de liaison (b) et de l'angle dièdre (c) avant (solide) et après (pointillée) l'introduction des défauts. Les graphiques représentent les distributions pour les 216 configurations défectueuses.	23
3.2	Distribution des volumes de Voronoï avant (ligne solide) et après (ligne pointillée) l'introduction de défauts.	25
3.3	Distribution de la charge par atome voisin (ligne solide), second voisins (tirets) et les autres (ligne pointillée) après l'introduction de défauts. On a Q_s dans le panneau supérieur, Q_p au centre et Q_{tot} en bas.	27
3.4	Charge Q_s (en bas) et Q_p (en haut) par atome en fonction de la charge totale Q_{tot} . Les atomes se divisent clairement en deux groupes : celui des atomes avoisinant une lacune (rouge) et les autres (bleu).	29
3.5	Densité d'états électroniques pour l'échantillon parfait (ligne pointillé) et l'échantillon défectueux tel qu'implanté (ligne solide).	32
3.6	Relation Volume/Charge pour un échantillon défectueux. Les atomes représentés par des carrés dans 3.6(a) sont en bleu dans 3.6(b). On voit que les atomes qui ne sont pas dans le nuage sont les atomes entourant la lacune (point rouge)	35

4.1	(Color online) A typical defect configuration. The vacancy (position of the atom which has been removed) is indicated by the small black sphere; the blue spheres are the nearest-neighbour atoms and the red spheres are more distant atoms. Note that the same color code is used in other plots and figures.	44
4.2	(Color online) Distribution of charges Q_s (a) and Q_p (b) for all atoms in the sample.	45
4.3	(Color online) Participation of neighbours and other atoms to gap states, as indicated.	47
4.4	(Color online) Charge-volume correlation for (a) the particular defective configuration depicted, and (b) the ensemble of defective configurations. The blue squares are for neighbours and the red stars/crosses are for other atoms; the lines are a guide to the eye and are the same in both panels.	51
4.5	(Color online) Difference in the bond-order parameter during annealing for atoms neighbouring vacancies and others, as indicated.	52
4.6	(Color online) Charge distribution in (a) the as-implanted sample and (b) the relaxed sample, for the atoms forming the two groups identified in Fig. 4.4, as indicated.	52
5.1	Densité d'états électroniques pour l'échantillon défectueux tel qu'implanté (ligne tiretée) et recuit (ligne solide). On voit que la bande interdite se vide pendant le recuit	54
5.2	Distribution de la charge par atome avant (a) et après (b) la relaxation. On a Q_{tot} qui augmente pour certains atomes (groupe A) et qui diminue pour d'autres (groupe B).	56
5.3	Densité d'états électroniques locale avant (ligne pointillée) et après (ligne solide) la relaxation. Le panneau supérieur est la LDOS d'un atome du groupe A et le panneau inférieur d'un atome du groupe B.	58

5.4	Participation aux niveaux dans la bande interdite avant et après la relaxation.	60
I.1	Paramètres de l'hamiltonien I.1(a) et de recouvrement I.1(b) pour le silicium selon la distance.	xv

LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	Paramètres du modèle TB-NRL	xiv
-------------------	--	------------

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur de recherche Laurent J. Lewis pour son infinie patience, son intelligence et son support financier. Ce sont nos discussions et sa supervision qui m'ont permis d'achever ce mémoire.

Je souhaite aussi remercier les professeurs et collègues du département qui ont su rendre ces semaines passées au bureau de beaux moments. Sjoerd, Normand, Ludovic et J-F, Catherine, Simon, Paul et Guillaume, Eduardo, Danny, Pat ; votre compagnie est toujours appréciée.

À Julie qui m'a supporté des soirées entières à terminer une dernière, puis une autre dernière et encore une dernière correction.

Finalement merci à mes parents ; vos encouragements, votre support inconditionnel et vos conseils ont été essentiels à la réussite de ce projet.

À Bruno et Anne-Lynne

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Le silicium amorphe est étroitement lié au silicium amorphe hydrogéné qui est un matériel d'une grande importance industrielle dans plusieurs domaines comme l'électronique et la photovoltaïque. C'est un semi-conducteur de qualité, bon marché et qui répond bien aux besoins de l'industrie.

Le silicium amorphe est un système modèle pour l'étude de la phase désordonnée des semi-conducteurs à liaisons covalentes. Plusieurs caractéristiques en font un sujet d'étude pertinent :

- Il s'agit d'un élément de base qui, comparé aux alliages de 2 éléments ou plus, est plus simple à modéliser.
- On peut considérer que les liens dans le silicium amorphe sont simplement des hybrides d'orbitales sp^3 et que c'est le seul type de lien.
- Il y a un très bon bassin de données expérimentales qui nous permettent de comparer les prévisions théoriques des modèles.
- Il existe des modèles de silicium amorphe très élaborés sur lesquels travailler, pour étudier les défauts par exemple.

C'est en outre pour les raisons énumérées plus haut qu'on utilise dans ce mémoire un modèle de silicium amorphe pour l'étude des défauts ponctuels.

Le silicium amorphe, comme la plupart des semi-conducteurs tétraédriques à liaisons covalentes, peut être décrit par un réseau aléatoire continu (RAC). Ces modèles reproduisent très bien la plupart des caractéristiques observées expérimentalement : fonction de distribution radiale, densité d'états électroniques, distribution des angles et plus. Malgré ces succès, la coordination du silicium amorphe et sa relaxation restent des sujets controversés[1]. La physique des liaisons inter-atomiques suggère que l'état d'énergie minimale est celui pour lequel tous les liens sont satisfaits, donc une coordination par-

faite de quatre. Le problème est que rien ne prouve que c'est le cas dans le silicium amorphe. Au contraire, les résultats expérimentaux suggèrent qu'il existe des défauts de coordination dans des échantillons de silicium amorphe très purs[2].

Il y a plusieurs questions à clarifier sur ce sujet, en particulier concernant l'existence des défauts ponctuels et le rôle qu'ils jouent dans la relaxation du silicium amorphe. Par exemple, on ne sait toujours pas comment se produit la relaxation structurale du silicium amorphe. Une des théories suggère qu'un RAC relaxe de façon à ramener la structure vers l'ordre (structure cristalline) : diminution de la largeur de la distribution angulaire et de la distribution des distances premiers voisins. Pour certains, c'est ce type de relaxation que subit le silicium amorphe : une relaxation globale (diminution du désordre angulaire), alors que pour d'autres, il s'agit plutôt d'une réorganisation des défauts ponctuels[3, 4, 5].

L'expérience ne nous permet pas d'obtenir des informations détaillées sur la connectivité du réseau ou sur les défauts. Pour tenter d'obtenir une résolution à l'échelle atomique, on utilise des informations indirectes comme la spectroscopie Raman[6, 7], des mesures de diffraction[2, 8, 9] et des mesures d'EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*)[10]. Ces expériences et beaucoup de récentes simulations penchent du côté de l'existence des défauts ponctuels pour expliquer les différences entre le silicium amorphe et un RAC parfait. L'existence de ce type de défauts nous permet aussi d'accommoder la sous-coordination observée expérimentalement.

En plus de la coordination qui est légèrement inférieure à 4 selon les observations, les similitudes qui existent dans les changements structuraux entre le recuit dans la phase amorphe et la recombinaison de défauts dans la phase cristalline[2, 11] nous poussent aussi à considérer l'existence de ces défauts. De récentes simulations en TBMD[12] montrent clairement que les structures de silicium amorphe avec défauts de coordination sont énergétiquement favorables. C'est à la lumière de ces similitudes, que nous posons les questions suivantes : *Est-il possible de définir une lacune dans le silicium amorphe ?*

Peut-on montrer que la relaxation du silicium amorphe se produit à une échelle locale ? Est-ce que cette relaxation locale permet d'expliquer les effets observés par les expériences de diffraction de rayon X hautement énergétiques ?

Pour aborder ces questions, nous utilisons un modèle numérique de dynamique moléculaire par approximation des liaisons fortes[13, 14]. Ce modèle reproduit avec une grande précision les propriétés structurales et électroniques du silicium amorphe[15, 16]. Cette méthode nous permet de capturer l'information quantique qui est capitale dans l'étude des défauts dans les matériaux désordonnés.

Ces défauts ponctuels, par analogie avec la phase cristalline, peuvent se comprendre comme des lacunes et des interstitiels. D'un point de vue électronique, ce sont des liens flottants et pendants propres à la phase amorphe[17]. Il est possible, par résonance magnétique, d'estimer la concentration des liens pendants entre 10^{17} et 10^{19} cm^{-3} [18] dans les échantillons de silicium amorphe. Ici, on s'intéresse aux défauts de coordination de type lacune, c'est-à-dire l'absence d'un atome sur l'un des sites du réseau. Il est important de savoir dans quelle proportion ce type de défauts se retrouve dans le silicium amorphe. Une proportion d'environ 1%-2% d'atomes défectueux est calculée avec des méthodes numériques[12] pour obtenir une structure stable de basse énergie. C'est pour une valeur près de celle-ci qu'on simulera les réseaux.

Le texte est construit comme suit : motivations en détails, modèles utilisés, méthodes de calcul (TBMD), changements induits par l'introduction de défauts, résultats sur la relaxation du silicium et finalement, quelques résultats sur l'identification des lacunes dans le silicium amorphe.

CHAPITRE 2

MÉTHODE DE CALCUL

2.1 Structure du silicium amorphe

Le silicium est principalement connu dans sa phase cristalline. La structure atomique du silicium cristallin est la même que celle du diamant : un réseau de Bravais cubique à faces centrées (CFC) avec un motif de deux atomes de silicium, l'un à l'origine, l'autre à $\frac{a}{4}(1, 1, 1)$ (à pression nulle, $a = 5.43 \text{ \AA}$). Dans la structure diamant, chacun des atomes possède 4 voisins (coordination $Z=4$) situés à 2.35 \AA et l'angle entre les liens vaut $109^\circ 28'$. La structure cristalline est caractérisée par l'uniformité de l'environnement local des atomes : la longueur des liens et l'angle entre les atomes sont constants dans tout le réseau. Il existe dans la phase cristalline un ordre à longue portée.

Cet ordre à longue portée est absent dans la phase amorphe du silicium. La structure atomique du silicium amorphe a classiquement été considérée comme un réseau aléatoire continu (RAC). Dans ce dernier, une dispersion dans les longueurs de liens (r) et les angles (Θ) est introduite. Cette dispersion est une bonne mesure du désordre impliquant les premiers voisins. Des mesures récentes par diffraction de rayons X donnent $\frac{\Delta r}{r} = 1.31\%$ et $\frac{\Delta \Theta}{\Theta} = 8.9\%$ [2]. Avec ce désordre, la périodicité du réseau disparaît mais on conserve un certain ordre à courte portée. Cet ordre à l'échelle locale persiste parce que les atomes sont du silicium ; il est donc énergétiquement favorable pour un atome d'avoir 4 voisins à des distances et des angles semblables aux valeurs cristallines. L'ordre à courte portée est conservé, mais l'accumulation du désordre de chaque couche atomique fait disparaître l'ordre à longue portée.

Par des expériences de diffraction, on peut obtenir la structure atomique des matériaux. Celles-ci nous donne le facteur de structure de l'échantillon observé. En prenant la transformée de Fourier de ce facteur de structure, on obtient la fonction de distribution

radiale (FDR). La forme analytique de cette fonction est :

$$g(r) = \frac{J(r)}{4\pi r^2 \rho_0} \quad (2.1)$$

où ρ_0 est la densité moyenne et $J(r)dr$ le nombre d'atomes situés entre r et $r + dr$. Cette fonction nous donne le rapport entre la densité locale ($\frac{J(r)}{4\pi r^2}$) et la densité globale ρ_0 du réseau. On présente $J(r)$ au lieu de $g(r)$ dans ce travail, car cette quantité est plus facilement interprétée.

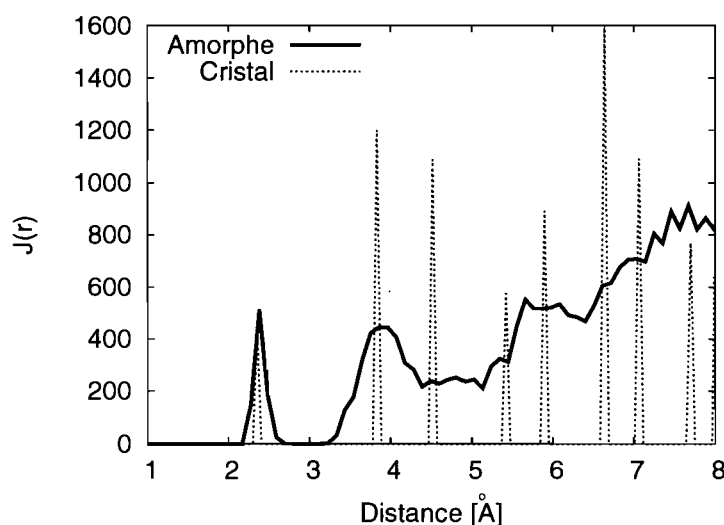


Figure 2.1 – Fonction de distribution radiale (FDR) pour un modèle de silicium amorphe et un modèle de silicium cristallin.

La Figure 2.1 compare les fonctions de distribution radiale d'un cristal et d'un échantillon amorphe. On voit bien qu'il existe un ordre à courte portée dans l'amorphe avec les deux premiers pics qui coïncident parfaitement avec les valeurs cristallines. Le pic premiers voisins est à 2.35 Å et le pic deuxième voisins à 3.84 Å. La largeur de ces pics est un indice du désordre qui s'installe, de la dispersion dont il était question plus haut. Pour des r encore plus grands, il devient difficile de distinguer les pics, conséquence de l'absence d'ordre à longue portée dans le silicium amorphe.

On a vu que les angles entre les liens et la longueur de ces liens caractérisent l'ordre à courte portée. Dans un cristal ces mesures sont fixes et elles sont les mêmes dans tout le cristal. Pour l'ordre à moyenne portée, qui affecte les troisième et quatrième voisins, la quantité caractéristique est l'angle dièdre. Cet angle est défini par l'orientation respective de deux tétraèdres possédant un lien en commun. Dans un cristal, cet angle vaut 60° ou 180° . On voit à la Figure 2.2 qu'il y a certaines caractéristiques cristallines qui sont conservées même à moyenne portée. La distribution des angles présente deux pics, très larges, mais évidents, aux angles "cristallins".

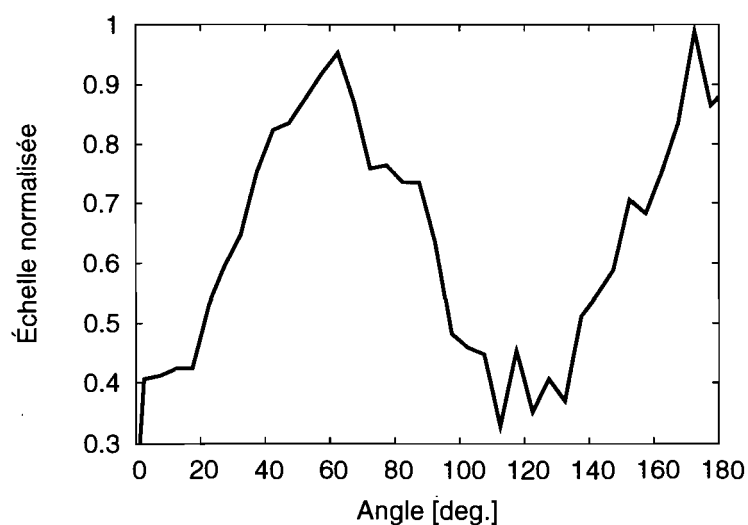


Figure 2.2 – Distribution de l'angle dièdre pour un modèle de silicium amorphe.

L'accumulation des distorsions au fur et à mesure que l'on s'éloigne d'un atome n'est pas suffisante pour détruire totalement l'ordre dans les troisième et quatrième couches de voisins. Cet ordre disparaît dans les couches plus éloignées.

2.2 Détails du RAC

La structure d'un RAC de silicium amorphe représente bien la topologie générale ainsi que certaines caractéristiques dynamiques des vrais matériaux désordonnés. Il faut par contre garder à l'esprit qu'il s'agit d'une approximation de la vraie structure, d'un modèle idéal. Par exemple, le RAC est parfaitement tétra-coordonné alors qu'on observe systématiquement des défauts de coordination dans les matériaux amorphes. Les mesures expérimentales dont nous disposons vont toutes dans le sens de défauts de coordination dans la phase amorphe[2]. Il faut donc aller plus loin que le RAC classique pour obtenir un modèle qui représente bien le vrai matériau.

Le modèle de silicium amorphe que nous utilisons est généré par une version modifiée de l'algorithme de Wooten-Winer-Weaire (WWW)[1]. Cet algorithme permet d'obtenir des réseaux aux propriétés structurales et électroniques qui sont en très bon accord avec la théorie des RAC. Ces réseaux sont un très bon point de départ pour des simulations dans l'approximation des liaisons fortes.

Pour générer ces réseaux, on utilise le modèle développé par Normand Mousseau. On place d'abord les atomes aléatoirement avec pour seule contrainte une distance interatomique minimale de 2.3 Å. Une fois tous les atomes en place, on les relie entre eux pour s'assurer qu'ils sont tous tétra-coordonnés. Cette structure initiale contient un stress énorme ; on applique alors une première relaxation en utilisant un potentiel modifié de Stillinger-Weber (SW). Le réseau obtenu est la base sur laquelle l'algorithme WWW est appliqué. L'algorithme consiste en une transposition de liens suivie d'une relaxation structurale complète (toujours avec le potentiel SW). Cette transposition est acceptée/refusée selon un critère Metropolis. On optimise ainsi le réseau jusqu'à ce qu'à ce que toutes les transpositions aient été essayées et refusées. On obtient ainsi un réseau optimisé avec des caractéristiques qui reproduisent les observations expérimentales[1].

Ce réseau de 216 atomes parfaitement tétra-coordonné est ce que nous allons appe-

	Réseau Initial	Autres Modèles	Expérience
ρ (at/Å ³)	0.04743	—	0.0489
Z	4.00	3.98	3.88
\bar{r} (Å)	2.390 (0.070)	—	2.350 (0.065)
$\bar{\theta}$ (deg)	109.25 (9.55)	109.4 (10.0)	109.3 (10.4)

Tableau 2.1 – Comparaison des propriétés du réseau initial, d’un modèle[19] et de l’expérience[2] : la densité atomique ρ , le nombre de coordination Z , la distance moyenne au premier voisin \bar{r} et l’angle moyen entre les atomes $\bar{\theta}$. Pour le silicium cristallin, $Z = 4$, $\bar{r} = 2.355$, et $\bar{\theta} = 109.47$ deg. La valeur entre parenthèses est la déviation rms.

ler le réseau initial. Les mesures topologiques nous indiquent que ce modèle est de très bonne qualité. La dispersion angulaire élevée montre le désordre du matériau amorphe, la fonction de distribution radiale (RDF) présente l’ordre à courte portée et le désordre à longue portée. Le Tableau 2.1 donne les mesures sur ce modèle et compare celles-ci avec quelques mesures expérimentales et quelques autres modèles obtenus par différentes méthodes : recuit simulé, méthode *ab-initio*, approximation des liaisons fortes. On remarque que le désordre angulaire de notre modèle (9.55°) est plus petit que les autres. Cette distribution plus étroite que les résultats expérimentaux s’explique facilement : les mesures du modèle sont prises à 0K alors que les mesures expérimentales contiennent une agitation thermique, ce qui explique la différence dans les largeurs des pics. C’est avec cet échantillon de base, le réseau initial, que nous allons préparer les échantillons défectueux.

Le réseau initial est un RAC, donc toujours un modèle idéal. Comme il a été dit plus haut, ce réseau initial ne contient pas de défauts de coordination, chaque lien de chaque atome est satisfait. Comme on s’intéresse aux défauts ponctuels et à leur influence dans la relaxation, on a besoin de modèles peuplés de défauts. L’introduction de lacunes dans la structure parfaite du réseau initial nous permet d’étudier les méthodes d’identification de ce type de défauts et l’influence qu’ils ont dans la relaxation.

2.3 Préparation des échantillons

Pour préparer les échantillons défectueux (qu'on appelle modèle *tel qu'implanté*), on crée une lacune en retirant 1 atome du réseau initial. On obtient donc un modèle *tel qu'implanté* qui possède quatre atomes tri-coordonnés, donc quatre liens pendants qui pointent dans la direction de la lacune. Cette configuration de 4 atomes sous-coordonnés est un exemple parmi les 216 échantillons défectueux possible, puisque le réseau initial est parfaitement tétra-coordonné. Cela implique que chaque fois qu'on retire un atome, on brise quatre liens et on crée quatre atomes tri-coordonnés ($Z=3$), ce qui donne une concentration de défauts de 1.8%. Cette proportion de défauts correspond à ce qui est calculé avec certaines méthodes numériques[12] pour obtenir une structure stable de basse énergie. C'est aussi la proportion que l'on observe expérimentalement. On sait que le silicium amorphe contient de 1%[3][19] à 1.5% [20] de défauts. Cette valeur est en bon accord avec nos modèles défectueux.

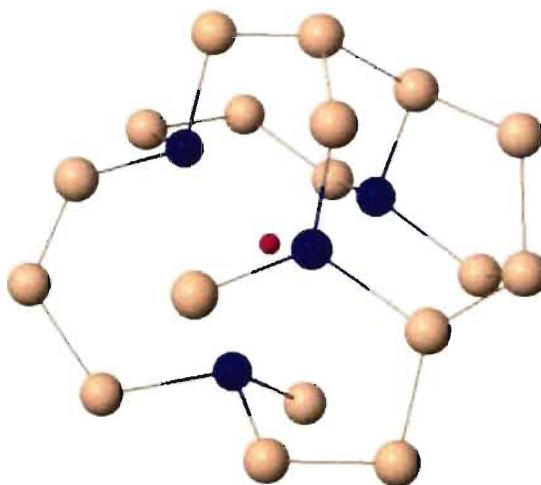


Figure 2.3 – Lacune dans un modèle *tel qu'implanté*. Le point rouge représente l'atome retiré pour créer la lacune, les atomes bleus sont ceux qui sont le plus près (à moins de 3Å) de la lacune.

Un exemple du genre de configuration des défauts de type lacune obtenu dans les modèles *tel qu'implanté* est présenté à la Figure 2.3. Les atomes en bleu sont les atomes

voisinant la lacune en rouge. Il s'agit de tous les atomes dans un rayon de 3 Å de celui qui a été retiré pour créer la lacune. Ces atomes seront appelés les atomes voisins de la lacune (ou simplement atomes voisins). C'est en étudiant ces atomes que l'on va tenter d'identifier les défauts et de comprendre leur impact dans la relaxation. On s'intéresse particulièrement aux caractéristiques structurales et électroniques de ces atomes par rapport aux atomes qui se situent plus loin des défauts.

Il y a un stress dans ces échantillons défectueux (*tel qu'implanté*) dû à l'introduction des défauts. Pour atteindre un point d'équilibre mécanique, les échantillons *tel qu'implanté* sont relaxés pour relâcher ce stress. Cette première relaxation utilise un algorithme de gradients conjugués. Elle ne permet par contre pas de diffusion, les températures utilisées étant trop faibles. Les forces inter-atomiques utilisées pour ce faire sont calculées par une méthode d'approximation des liaisons fortes. Cette méthode possède des propriétés très intéressantes pour l'étude des systèmes désordonnés.

2.4 Modèle *Tight-Binding*

Pour faire de la dynamique moléculaire, on a besoin des forces sur chaque atome. On peut utiliser différents modèles pour le calcul de ces forces : méthodes *ab-initio* (précises, lourdes en temps de calcul) ou des méthodes empiriques (rapides mais qui ne contiennent pas l'information quantique). Ici, on utilise un modèle de calcul par approximation des liaisons fortes qui est un bon compromis entre les deux types d'approches notées plus haut. Il allie rapidité de calcul et précision dans le calcul des forces et énergies.

2.4.1 Formalisme *Tight-Binding*

La simulation d'un système physique requiert la connaissance de l'hamiltonien qui le décrit. Cet hamiltonien représente l'énergie potentielle du système. L'approche de l'approximation des liaisons fortes (*tight-binding*) est une méthode qui nous fournit cet hamiltonien. Elle se situe dans le cadre des équations de Kohn-Sham de la théorie fonctionnelle de la densité (champs auto-cohérents)[21]. Dans cette méthode, on remplace

l'hamiltonien à plusieurs corps par un hamiltonien paramétrisé pour chaque atome isolé situé sur un site du réseau. Toute l'information sur le système physique que l'on modélise est contenue dans l'hamiltonien.

Le calcul des propriétés électroniques s'effectue par la résolution de l'équation de Schrödinger qu'on formule de façon matricielle comme suit :

$$H\psi_e = E_e\psi_e \quad (2.2)$$

Ici ψ_e est la fonction d'onde du système pour l'état e , E_e la valeur propre de l'état e et H l'hamiltonien. Pour résoudre l'équation 2.2, on utilise une base d'orbitales atomiques centrées sur les atomes. Ces orbitales disparaissent à des longueurs plus grandes qu'une ou deux distances inter-atomiques ; c'est pourquoi cette méthode s'appelle approximation des liaisons fortes. Cette base correspond aux vraies orbitales atomiques dans la mesure où elle possède les mêmes symétries. On peut donc écrire la fonction d'onde totale ψ_s comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques :

$$\psi_e(\vec{r}) = \sum_{i\alpha} c_{i\alpha} \chi_{i\alpha}(\vec{r}) \quad (2.3)$$

Ici i est l'index atomique et α est l'indice des différentes orbitales de la base. L'orbitale $\chi_{i\alpha}(\vec{r})$ est l'orbitale α centrée sur l'atome i , à la position \vec{r}_i de l'atome. La liaison du silicium est covalente, la force de liaison est donc dominée par les électrons de valence. On inclut donc dans la base seulement les orbitales qui se lient par recouvrement ou par "hybridation". Pour le silicium, cette base est définie par les orbitales s et p ($|\chi_{i\alpha}\rangle = |s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle$).

On suppose cette base d'orbitales non-orthogonales, il faut donc définir une matrice de recouvrement $S_{i\alpha j\beta}$:

$$S_{i\alpha j\beta} = \langle i\alpha | j\beta \rangle = \int \chi_{i\alpha}^* \chi_{j\beta} d\vec{r} \quad (2.4)$$

Cette matrice se divise en deux composantes : les termes locaux (*on-site*) qui forment la diagonale et les termes à deux corps qui représentent le recouvrement des orbitales. L'utilisation d'une base non-orthogonale nous permet d'utiliser des fonctions d'onde qui ont une portée plus courte que dans le cas orthogonal. Cette courte portée permet de seulement échantillonner l'environnement local des atomes, ce qui donne une meilleure transférabilité des paramètres. Cet aspect est très important dans l'étude des matériaux désordonnés puisqu'ils n'ont pas de structure fixe à longue portée. On a donc besoin de paramètres qui expriment bien la physique des liaisons inter-atomiques pour décrire ce genre de système.

On possède maintenant tous les éléments pour calculer la fonction d'onde totale ψ du système. L'équation aux valeurs propres 2.2 peut s'écrire, en considérant une base non-orthogonale, comme suit :

$$H\vec{c} = \epsilon S\vec{c} \quad (2.5)$$

où \vec{c} est le vecteur propre des coefficients $c_{i\alpha}$, S la matrice de recouvrement définie en 2.4 et H est l'hamiltonien défini comme suit :

$$H_{i\alpha j\beta} = \langle i\alpha | H | j\beta \rangle = \int \chi_{i\alpha}^* H \chi_{j\beta} d\vec{r} \quad (2.6)$$

Explicitement, on doit résoudre

$$\sum_{j\beta} (H_{i\alpha j\beta} - \epsilon S_{i\alpha j\beta}) c_{j\beta} = 0 \quad (2.7)$$

où la somme est sur tous les atomes et sur toutes les orbitales. On obtient ainsi un simple problème d'algèbre linéaire. Les matrices sont très grandes (216 atomes * 4 orbitales, donc des matrices de 868x868) ce qui pourrait rendre les calculs très pénibles. Une caractéristique cruciale de la méthode *tight-binding* est la diminution rapide des orbitales centrées autour des atomes. Ainsi, grâce à cette diminution rapide, les éléments des matrices S et H sont différents de zéro seulement pour les termes *on-site* ($i = j$) et pour les termes hors-diagonale qui représentent les paires d'atomes i et j séparées par une

distance plus petite que la distance de coupure \vec{r}_c . Les calculs sont plus rapides car beaucoup des termes sont nuls.

La solution de l'équation 2.7 consiste donc en un ensemble de valeurs propres ϵ_e correspondant aux niveaux d'énergie et aux vecteurs propres $c_{i\alpha}^{(e)}$ qui donnent la fonction d'onde. On peut alors calculer l'énergie *de bande* de notre réseau. Pour faire cela, on peuple les états, 2 électrons à la fois, en partant de l'état de plus faible énergie :

$$U_{bande} = 2 \sum_{occ} \epsilon_e = 2 \sum_e f(\mu - \epsilon_e) \epsilon_e \quad (2.8)$$

où $f(\mu - \epsilon_e)$ est la fonction de Fermi qui donne l'occupation de l'état e avec une valeur propre ϵ_e . μ est le potentiel chimique.

Le terme d'énergie U_{bande} est le terme d'attraction responsable de la cohésion du matériel. Dans cette énergie, on ne considère que les liaisons dues aux électrons de valence. Si on amène deux atomes près l'un de l'autre, à un certain point, les couches électroniques internes des atomes vont commencer à se chevaucher. Ces couches vont amener un terme d'énergie répulsive additionnel à l'énergie de bande de l'équation 2.8. L'énergie totale est donc donnée par la somme :

$$E = U_{bande} + U_{rep} \quad (2.9)$$

Le terme de répulsion peut être modélisé de différentes façons. Dans ce travail, on a utilisé la méthode développée par le *Naval Research Lab* (NRL).

2.4.2 Modèle de NRL

Il s'agit d'un modèle de liaisons-fortes non-orthogonal développé par le laboratoire NRL [13, 14, 22]. Ce modèle utilise une paramétrisation sp^3 pour le calcul des orbitales *tight-binding*. Cette méthode a permis d'obtenir de très bons résultats sur les différences d'énergie, les constantes élastiques, les phonons, l'énergie de création des lacunes et les

énergies de surface pour les métaux nobles et de transition. Ce modèle peut être décrit comme une paramétrisation du *tight-binding* de Slater-Koster basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

En utilisant l'idée de Kohn-Sham pour l'énergie cinétique[23, 24], la théorie de la fonctionnelle de la densité nous permet d'écrire l'énergie totale comme suit :

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_s f(\mu - \varepsilon_s) \varepsilon_s + F[n(\mathbf{r})] \quad (2.10)$$

où la somme est sur tous les niveaux d'énergie électroniques du système. Cette équation est la même que 2.9, mais ici on explicite le terme d'énergie répulsive U_{rep} comme une fonctionnelle de la densité électronique $n(\mathbf{r})$.

La fonctionnelle $F[n(\mathbf{r})]$ contient les parties restantes de l'énergie totale de la DFT. Elle inclut l'énergie d'interaction entre ions, une partie de l'énergie de Hartree, d'échange-corrélation ainsi que des corrections pour le double comptage dans la somme sur les valeurs propres. Normalement, la séparation naturelle dans 2.10 permet de traiter chaque partie de différentes façons : on calcule la somme sur les valeurs propres avec l'approximation des liaisons fortes et on utilise un potentiel empirique pour exprimer $F[n(\mathbf{r})]$ [18, 19, 20, 25, 26, 27, 28].

Le modèle NRL s'appuie sur le fait que la méthode Kohn-Sham permet une translation arbitraire du potentiel sans changement dans la physique du système pour modéliser le terme de répulsion. On définit cette translation comme :

$$V_0 = F[n(\mathbf{r})]/N_e \quad (2.11)$$

où

$$N_e = \sum_s f(\mu - \varepsilon_s) \quad (2.12)$$

est le nombre d'électrons dans le réseau. En effectuant cette transformation on ajoute V_0

à toutes les valeurs propres ϵ_s . Avec les nouvelles valeurs propres $\epsilon'_s = \epsilon_s + F[n(\mathbf{r})]/N_e$ l'énergie totale s'écrit maintenant :

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_s f(\mu' - \epsilon'_s) \epsilon'_s \quad (2.13)$$

où $\mu' = \mu + V_0$ est le nouveau potentiel chimique.

Une méthode d'approximation par liaisons fortes qui reproduit ces états propres ϵ'_s pour plusieurs structures peut résoudre l'équation d'énergie totale 2.10 sans avoir recours à un terme de répulsion additionnel.

L'équation 2.13 exprime toute l'énergie du réseau simplement en terme d'une énergie "de bande". Tout le système est donc contenu dans l'approximation des liaisons fortes. Cette caractéristique nous permet de définir des paramètres du modèle (hamiltonien et matrice de recouvrement) qui représentent à la fois la structure de bande et l'énergie totale.

L'approximation des liaisons fortes avec une base non-orthogonale se résume assez simplement : il faut calculer trois types de paramètre pour pouvoir résoudre l'équation 2.7.

- Les paramètres locaux (*on-site*) qui représentent l'énergie requise pour placer un électron dans une orbitale spécifique
- Les paramètres hamiltoniens qui représentent les éléments de matrice pour les interactions entre orbitales $|\chi_{i\alpha}\rangle$. On l'appelle *intégrale de saut*.
- Les paramètres de recouvrement (*overlap*) qui représentent le recouvrement entre les orbitales non-orthogonales de sites voisins.

On donne aux paramètres de Slater-Koster une forme algébrique simple. On ajuste ensuite les paramètres de cette forme pour qu'elle reproduise des résultats *ab initio* pour une grande variété de structures. Comme il a été noté plus haut, il est important que les paramètres échantillonnent l'environnement local des atomes. Pour décrire cet envi-

ronnement, on introduit une densité électronique ρ_i pour chaque atome i . Cette densité est modulée par une fonction de coupure $F(r_{ij})$. Cette fonction de coupure force les différents paramètres à doucement devenir 0 pour une distance finie de l'atome i . Typiquement, cette fonction de coupure couvre 2 ou 3 couches de voisins.

Les éléments de matrice locaux sont donnés en fonction de la densité atomique locale ρ_i comme :

$$h_{i\alpha} = a_\alpha + b_\alpha \rho_i^{\frac{2}{3}} + c_\alpha \rho_i^{\frac{4}{3}} + d_\alpha \rho_i^2 \quad (2.14)$$

où α est l'orbitale (s, p_x, p_y, p_z) et a, b, c, d les paramètres d'ajustement. Le détail concernant l'origine de cette forme se trouve dans les références suivantes : [13, 14, 22].

Les deux autres types de paramètre de Slater-Koster, hamiltonien et de recouvrement, dépendent normalement de la structure locale des atomes. Cette approche est valide, mais contient plusieurs embûches si on étudie des structures désordonnées comme le silicium amorphe. C'est la raison pour laquelle on restreint la forme de ces paramètres pour qu'elle ne dépende que de la distance entre les atomes R . La forme des éléments matriciels de l'hamiltonien est la suivante :

$$H_{\alpha\alpha'\mu}(R) = (a_{\alpha\alpha'\mu} + b_{\alpha\alpha'\mu}R + c_{\alpha\alpha'\mu}R^2)e^{-g_{\alpha\alpha'\mu}R}F(R) \quad (2.15)$$

Ici α et α' sont les indices d'orbitale, les $a_{\alpha\alpha'\mu}, b_{\alpha\alpha'\mu}, c_{\alpha\alpha'\mu}, g_{\alpha\alpha'\mu}$ sont les paramètres de lissage et μ le type d'interaction entre orbitales. Il y a deux types d'interaction pour une base $s - p$: σ ou π . Les différentes interactions sont présentées à la figure 2.4.

Pour les éléments de la matrice de recouvrement, on utilise la même forme. Les éléments sont :

$$S_{\alpha\alpha'\mu}(R) = (\delta_{\alpha\alpha'} + t_{\alpha\alpha'\mu} + q_{\alpha\alpha'\mu}R + r_{\alpha\alpha'\mu}R^2)e^{-u_{\alpha\alpha'\mu}R}F(R) \quad (2.16)$$

où $t_{\alpha\alpha'\mu}, q_{\alpha\alpha'\mu}, r_{\alpha\alpha'\mu}, u_{\alpha\alpha'\mu}$ sont les paramètres de lissage et $\delta_{\alpha\alpha'}$ est un delta de Krö-

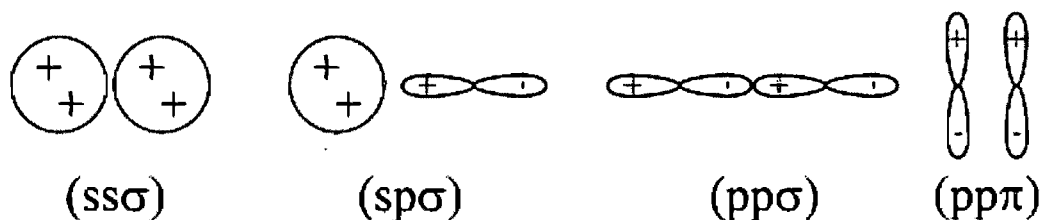


Figure 2.4 – Les différentes interactions entre orbitales.

necker.

Les équations 2.15 et 2.16 représentent seulement la dépendance en distance des éléments de matrice. La dépendance angulaire est de la forme standard de l'approche à deux centres de Slater-Koster[29][30] et dépend du type d'interaction entre les orbitales.

La paramétrisation utilise la base non-orthogonale sp^3 [30]. Les paramètres de Slater-Koster qui définissent complètement le modèle d'approximation par liaisons fortes sont déterminés à partir de calculs *ab initio*. On ajuste les paramètres sur deux aspects : on force les valeurs propres déterminées par les paramètres de Slater-Koster à reproduire la structure de bande électronique et on s'assure que l'énergie totale correspondante reproduise celle obtenue par les calculs *ab initio*. En tout, pour compléter le modèle, il faut ajuster 41 paramètres (équation 2.14, 2.15, 2.16).

Cet ajustement est fait sur 4 réseaux à haute symétrie : cubique simple, cubique face centrée, diamant et cubique à base centrée. Comme il a été dit précédemment, on fait l'ajustement sur les données d'énergie totale et de structure de bande. Ces données sont obtenues par des calculs DFT (*density functional theory*) de LAPW (*linearised augmented-planewave*) dans l'approximation de la densité locale (LDA) pour différents volumes. Ces paramètres sont présentés à l'annexe I.

La méthode NRL nous permet de retrouver des résultats connus sur différentes struc-

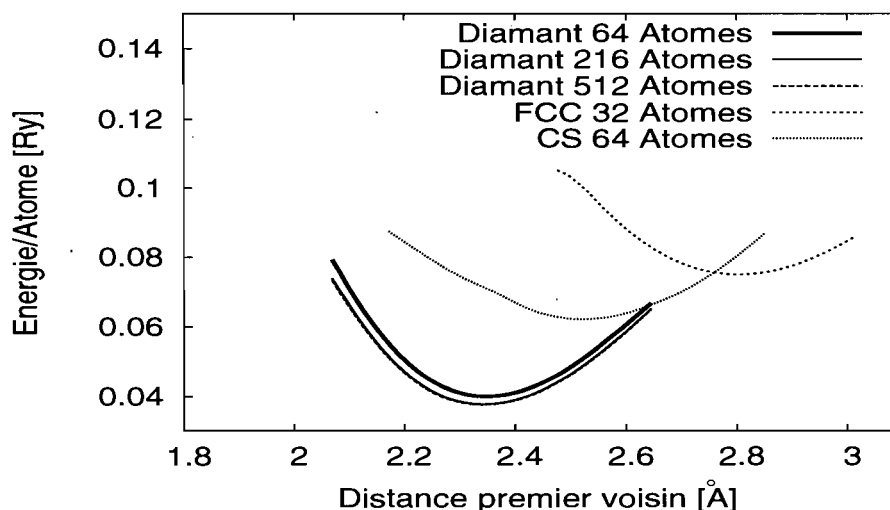


Figure 2.5 – Dépendance de l'énergie totale par atome pour différents modèles de c-Si en fonction de la distance premier voisin calculée par le modèle NRL.

tures de silicium cristallin. La Figure 2.5 présente des calculs d'énergie totale sur des réseaux de silicium cristallin et ce, pour différentes tailles et structures. On trouve que la structure favorisée est la structure diamant et que la distance premier voisin est $r = 2.35\text{\AA}$, la même que la valeur expérimentale.

La question de la transférabilité du modèle se pose. On utilise des paramètres ajustés sur des structures de très grande symétrie pour étudier des structures amorphe et des défauts, donc des structures sans symétrie. Ce problème a été étudié[13, 14, 15, 16] par le groupe de NRL. Les résultats des calculs sur l'énergie de formation de lacunes, sur les constantes élastiques et les spectres de phonons démontrent que la physique derrière le modèle est bonne. Tous les calculs effectués avec ce modèle d'approximation de liaisons fortes sont en accord avec les calculs *ab initio* (LDA,LAPW) et les résultats expérimentaux. Comme il n'y a pas de structures sous pression ou peuplée de défauts dans les données utilisées pour l'ajustement, les résultats de ces calculs sont des prédictions

du modèle plutôt que des test de la qualité de l'ajustement. On peut donc vérifier que les paramètres du modèle que l'on utilise sont appropriés pour l'étude de la structure amorphe.

2.5 Dynamique moléculaire utilisant le modèle de liaisons fortes NRL

Pour simuler le recuit, on utilise la dynamique moléculaire. La dynamique moléculaire est une méthode qui consiste essentiellement à simuler l'évolution d'un système de particules dans le temps. Les équations décrivant le mouvement des particules impliquent la force sur chaque atome. Cette force peut être obtenue à partir de l'énergie totale E comme suit :

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i E \quad (2.17)$$

Le calcul de cette force \vec{F}_i à partir des états propres se fait via le théorème Hellman-Feynman. L'expression de la force est donc, en utilisant l'énergie de l'équation 2.13 :

$$\vec{F}_i = -2 \sum_s^{occ.} \frac{\partial \epsilon_s}{\partial \vec{R}_i} \quad (2.18)$$

Si on exprime cette dérivée en terme des matrices hamiltoniennes et de recouvrement on obtient la force sur l'atome i :

$$\vec{F}_i = -2 \sum_s^{occ.} \sum_{i\alpha j\beta} c_{i\alpha}^s c_{j\beta}^s \left[\frac{\partial H_{i\alpha j\beta}}{\partial \vec{R}_i} - \epsilon_s \frac{\partial S_{i\alpha j\beta}}{\partial \vec{R}_i} \right] \quad (2.19)$$

où les $c_{i\alpha}^s$ sont les composantes des vecteurs propres du réseau. La dynamique moléculaire consiste ensuite à utiliser la force définie en 2.19 pour intégrer les équations du mouvement. La simulation se fait en 4 étapes :

1. Les positions des atomes sont données pour le calcul de l'hamiltonien du système.
2. L'état initial est calculé en trouvant les valeurs et les vecteurs propres de l'hamiltonien.
3. On utilise les vecteurs propres pour trouver la force sur les atomes

4. Connaissant la force sur les atomes, on peut intégrer les équations du mouvement et trouver la nouvelle position des atomes.

Ainsi on peut faire évoluer le système selon les forces calculées par l'approximation des liaisons fortes.

Pour ces simulations, on utilise des conditions aux frontières périodiques. Celles-ci permettent d'éviter les effets de surface en considérant une image de l'atome située à un vecteur de la boîte de simulation plus loin.

L'intégration des équations du mouvement se fait selon l'algorithme des vitesses de Verlet. Cet algorithme est en fait une série de Taylor sur la position. On utilise la position au temps t et au temps $t - \Delta t$ pour obtenir la position suivante à $t + \Delta t$. Les équations de la position et de la vitesse après un pas de temps sont :

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)\Delta t^2}{2} \quad (2.20)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2} [\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t)] \Delta t \quad (2.21)$$

où $\vec{a}(t)$ est l'accélération qu'on déduit de la force. Le pas Δt vaut 1fs (10^{-15} seconde) et nos simulations sont réalisées à volume constant.

Le contrôle de la température est important pour des simulations de recuit. Cette thermalisation est faite de la façon suivante : on modifie à intervalles régulier la vitesse $\vec{v}(t + \Delta t)$ pour obtenir la température désirée. Après un certain nombre d'itérations le réseau va être thermalisé et on peut le laisser évoluer seul à cette température.

Pour obtenir les résultats de recuit simulé (*annealed*), on démarre avec le modèle défectueux tel-quel (*as-implanted*) déjà décrit. Ce modèle est thermalisé pendant 2 ps à 300 K. On laisse ensuite le système évoluer pendant 1 ps puis on commence à refroidir. L'objectif est de minimiser l'énergie du réseau même si celui-ci possède plusieurs minimum locaux. On diminue donc la température jusqu'à atteindre 0 K. Le taux de re-

froidissement est de 10^{14} K/s. Le refroidissement dure donc environ 3 ps et la simulation complète s'échelonne sur 6 ps. Cette dynamique ne se produit pas à des températures suffisamment élevées pour qu'il y ait des diffusions mais elle permet aux atomes de se déplacer si il y a de l'espace. Cela permet particulièrement aux atomes autour des lacunes d'atteindre un niveau d'énergie plus stable.

La dernière étape est la minimisation de l'énergie pour trouver la configuration optimale, l'équilibre mécanique du réseau à volume constant. Cette relaxation se fait dans le cadre de la statique moléculaire ; on utilise un algorithme de gradients conjugués pour cette relaxation. On arrête la relaxation lorsque les composantes des forces atomiques sont plus petites que 10^{-3} eV/Å. La structure ainsi obtenue s'est débarrassée de son trop plein d'énergie potentielle et a atteint un minimum d'énergie. Ce minimum n'est pas global (le minimum global est la structure cristalline) mais est un état amorphe stable aux températures de simulation.

CHAPITRE 3

CHANGEMENTS INDUITS PAR LES DÉFAUTS

Les défauts ponctuels dans le silicium amorphe ont des conséquences sur la structure physique et électronique du réseau. Quelles sont ces conséquences et sont-elles suffisantes pour identifier les défauts ? C'est la question que l'on aborde dans cette section.

3.1 Changements structuraux

L'introduction de lacunes dans le réseau induit des changements dans la topologie. On devrait alors pouvoir localiser une lacune simplement en observant la configuration d'un échantillon. Les mesures topologiques les plus courantes sont la fonction de distribution radiale, la distribution de la longueur des liens, des angles entre les liens et des angles dièdres, la coordination et le volume de Voronoï. En introduisant un défaut, on pourrait s'attendre, comme dans un cristal, à avoir des changements dans ces mesures. La Figure 3.1 montre la distribution de la longueur des liens, les angles entre atomes et l'angle diédrique pour des configurations avec (un seul défaut) et sans défauts. On constate que ces mesures topologiques ne permettent pas de différencier les échantillons défectueux de l'échantillon initial et encore moins de localiser le défaut. Dans un cristal, on définit une lacune comme un gros volume vacant autour duquel la connectivité du réseau a été modifiée. Donc deux mesures devraient être particulièrement influencées par les défauts ponctuels : la coordination et le volume de Voronoï.

3.1.1 Coordination

La coordination d'un atome est le nombre de premiers voisins que possède cet atome. Elle dépend donc fortement de l'environnement local. Aussi bien dans un cristal que dans un RAC sans défaut de silicium, cette coordination est de 4. Dans le cristal, l'environnement local est le même partout, l'introduction d'une lacune induit donc une sous-coordination sur les atomes voisins qui est constante et facilement identifiable.

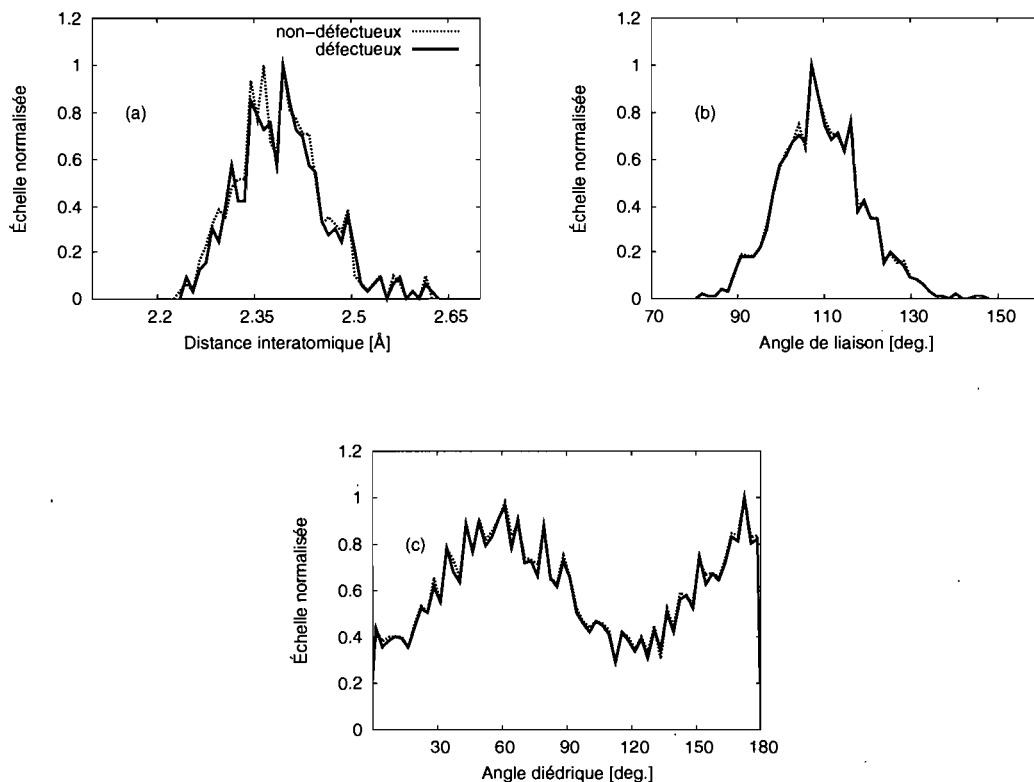


Figure 3.1 – Distribution de la longueur des liens (a), de l’angle de liaison (b) et de l’angle dièdre (c) avant (solide) et après (pointillée) l’introduction des défauts. Les graphiques représentent les distributions pour les 216 configurations défectueuses.

Dans les matériaux amorphes, l’environnement local n’est pas le même pour tous les atomes. Il existe plusieurs topologies qui peuvent être associées à une lacune. Étant donné le grand nombre de configurations atomiques différentes dans un réseau désordonné, un défaut de coordination ne peut donc pas être interprété comme une preuve de l’existence d’une lacune.

On définit le nombre de coordination d’un atome dans un amorphe comme le nombre d’atomes situés dans une sphère de rayon $r = 2.65 \text{ \AA}$ centrée sur l’atome. Ce rayon de coupure est un peu court mais il permet d’identifier seulement les atomes ayant un fort

lien électronique (à cause de la proximité). Ce rayon se situe entre le premier et le second pic de la fonction de distribution radiale, à l'endroit où la densité tombe presque à zéro. Pour les échantillons défectueux, on trouve une coordination moyenne $Z = 3.94$. Cette coordination est petite pour des modèles ne contenant qu'une lacune (normalement pour ce type de configuration $Z = 3.98$) mais s'explique par le petit rayon de coupure utilisé. Avec $Z = 3.94$ on calcul qu'il y a 12 atomes sous-coordonnés.

Cette mesure montre qu'il y a effectivement une sous-coordination induite par les défauts, mais la diversité des configurations rend inappropriée l'utilisation de la coordination pour localiser les lacunes dans des échantillons de silicium amorphe.

3.1.2 Volume de Voronoï

Le volume de Voronoï d'un atome est l'ensemble des points de l'espace situés plus près de cet atome que des atomes environnants. Pour le silicium dans la phase diamant sans défaut (à température nulle), cette distribution est une fonction delta de Dirac centrée à $V_v = 20.01 \text{ \AA}^3$. La création d'une lacune a un effet direct sur cette distribution. En retirant un atome du réseau, on crée un espace V_v qui doit être redistribué sur les 4 voisins, donc dans la distribution apparaît un pic situé à $\frac{5}{4}V_v$. Ce pic dans la distribution est composé d'atomes spatialement corrélés, ce qui nous permet de localiser la lacune.

Pour ce qui est du silicium amorphe, la distribution est très large à cause de la nature aléatoire du réseau. Il est donc impossible d'observer l'effet produit par la création d'une lacune, ce changement étant du même ordre que les variations à l'intérieur de l'échantillon de référence (Figure 3.2). Malgré la légère augmentation des volumes qu'on observe suite à l'introduction de lacunes, on ne parvient toujours pas à identifier les défauts sur cette seule mesure.

Les simples mesures géométriques sur la structure, que ce soit la coordination ou le volume de Voronoï, ne sont pas suffisantes pour identifier une lacune dans le silicium amorphe. Il faut trouver d'autres moyens pour identifier et localiser les défauts. On a vu

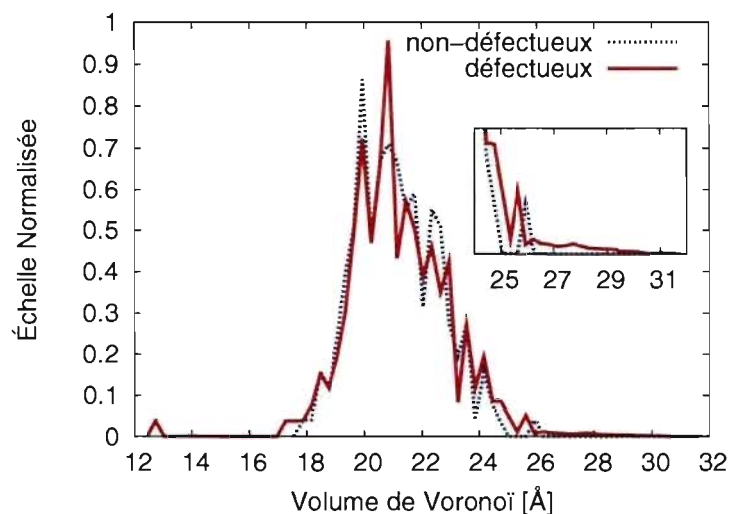


Figure 3.2 – Distribution des volumes de Voronoï avant (ligne solide) et après (ligne pointillée) l'introduction de défauts.

que des changements surviennent dans la coordination des atomes et ces changements doivent se refléter dans la structure électronique. Une autre approche dans la localisation des défauts dans le silicium amorphe est donc l'étude des propriétés électroniques des atomes du réseau.

3.2 Changements électroniques

3.2.1 Charge

Il y a trois quantités physiques qui, d'un point de vue quantique, peuvent être utilisées pour caractériser les lacunes dans un matériel covalent : la charge, l'ordre de liaison (*bond order*) et la densité locale d'états électroniques. Pour calculer la charge sur différentes orbitales, on utilise le formalisme de l'approximation des liaisons fortes dans

lequel les états propres sont définis (équation 2.3) comme :

$$|\psi^{(e)}\rangle = \sum_{i\alpha} c_{i\alpha}^{(e)} |\chi_{i\alpha}\rangle \quad (3.1)$$

où $\chi_{i\alpha}$ est l'orbitale α de l'atome i . Dans ce cadre, on peut définir la charge portée par chaque atome Q_i comme suit :

$$Q_i = 2 \sum_{e=1}^{occ.} \sum_{\alpha} (c_{i\alpha}^{(e)})^2 \quad (3.2)$$

où α est l'indice sur les orbitales. Cette formulation nous permet de calculer la charge par orbitale pour chaque atome. Le calcul de ces charges par atome est présenté au Tableau 3.1.

	Parfait	Defectueux
Q_s	1.55 (0.02)	1.55 (0.04)
Q_p	2.45 (0.05)	2.44 (0.08)
Q_{tot}	4.00 (0.04)	4.00 (0.04)

Tableau 3.1 – Charges moyennes Q_s , Q_p , and Q_{tot} pour le modèle de a -Si de référence et pour le modèle défectueux. Les chiffres entre parenthèses sont les écart-types (σ).

Dans le modèle parfait comme dans celui défectueux, on a des charges (et des projections de celle-ci sur les orbitales) très près des valeurs cristallines ($Q_s^{cristal} = 1.5$, $Q_p^{cristal} = 2.5$, $Q_{tot}^{cristal} = 4$). La différence entre le modèle parfait et le modèle défectueux est minime. On remarque que les charges moyennes sont les mêmes dans les deux cas, mais que les modèles défectueux ont une distribution passablement plus large sur les orbitales s et p . L'augmentation de l'écart-type suggère que la charge sur *certaines* atomes change après l'introduction des défauts, alors que la majorité des atomes ne subissent pas de changement.

On cherche toujours à identifier et localiser une lacune dans une configuration atomique quelconque. Pour faire cela, on divise les atomes du réseau en deux groupes : les atomes avoisinant une lacune (donc ceux qui sont spatialement corrélés à la lacune) et les

autres atomes. Les propriétés électroniques des "voisins" devraient être influencées de façon plus marquée par la lacune, contrairement aux atomes situés plus loin. La Figure 3.3 montre les distributions de charge Q_s, Q_p, Q_{tot} pour les trois groupes d'atomes dans les échantillons défectueux : premiers voisins, seconds voisins et les autres atomes. Les

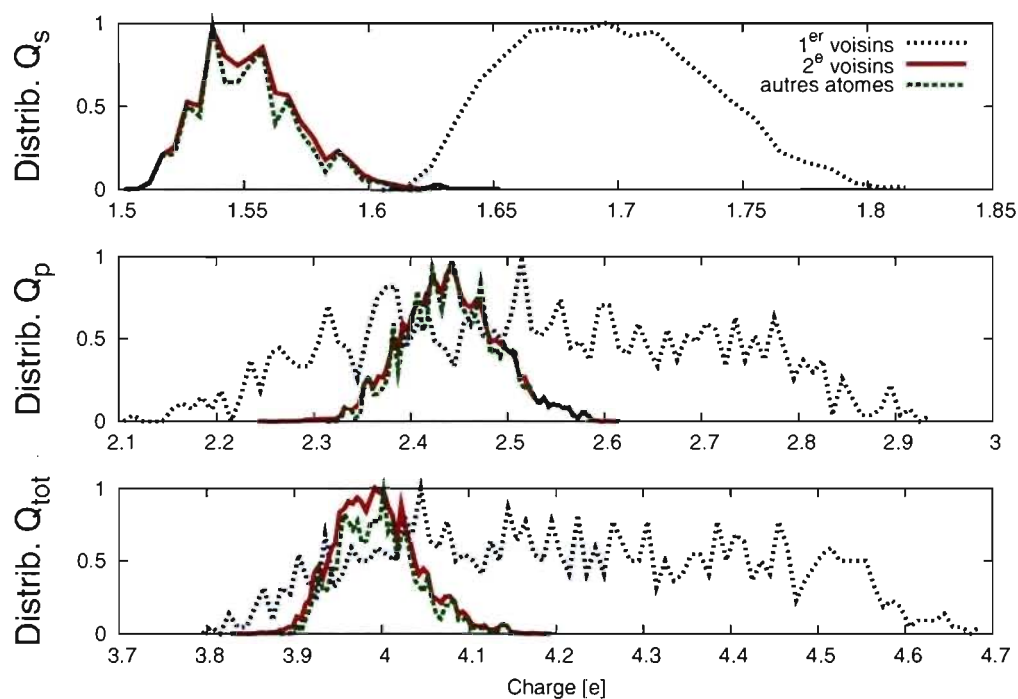


Figure 3.3 – Distribution de la charge par atome voisin (ligne solide), second voisins (tirets) et les autres (ligne pointillée) après l'introduction de défauts. On a Q_s dans le panneau supérieur, Q_p au centre et Q_{tot} en bas.

atomes éloignés de la lacune (seconds voisins et autres) ont la même distribution que celle du réseau initial parfait. On constate donc que la majorité des atomes éloignés des lacunes ne subissent aucun changement suite à l'introduction d'un défaut. Dans le cas des atomes directement dans le voisinage d'une lacune (premiers voisins), on a une augmentation de la charge sur toutes les orbitales. La charge totale moyenne augmente de

5% après la création des lacunes, et cette augmentation moyenne est accompagnée d'un important élargissement de la distribution (on passe de $\sigma_{parfait} = 0.04$ à $\sigma_{voisins} = 0.2$). L'introduction de lacune dans un échantillon de silicium amorphe a donc un effet marqué sur l'environnement local, mais laisse presque inchangé les atomes situés à plus d'un voisin. Ce changement dans la charge des voisins est causé par le bris des liens qu'avaient les atomes voisins avec l'atome qu'on a retiré pour créer la lacune. Les charges qui se trouvaient dans les liens doivent se redistribuer sur les atomes environnants, ce qui cause le changement. Par contre, il faut noter que les distributions sont normalisées, ce qui amplifie l'effet des lacunes sur les graphiques. Sans la division entre les voisins et les autres atomes l'effet serait minime et ne saurait constituer un critère suffisant à l'identification des lacunes.

Les charges sur l'orbitale s augmentent franchement et ce, pour tous les atomes entourant la lacune. Il y a une augmentation de 15% dans Q_s et la distribution est très étroite tandis que la situation est différente pour Q_p . Les orbitales p subissent en moyenne une légère augmentation, mais surtout, la distribution devient très large (voir Tableau 3.1). On peut donc dire que l'augmentation de la charge sur s est constante avec l'apparition de lacunes tandis que l'augmentation sur les orbitales p dépend fortement de l'augmentation totale de la charge. L'introduction de lacunes dans l'échantillon fait augmenter de manière sensible la charge sur l'orbitale s pour les atomes avoisinants la lacune. Cette caractéristique pourrait être utilisée pour identifier les lacunes puisqu'il y a une nette différence dans la charge entre les atomes extérieurs et les atomes avoisinant la lacune. Par exemple, on peut regarder la contribution à la charge totale de chaque partie Q_s et Q_p . À la figure 3.4, on présente la contribution de chaque orbitale à la charge totale dans les modèles défectueux pour les deux groupes d'atomes : voisins et autres.

Il y a une différence marquée entre les deux groupes : les atomes voisins en rouge et les autres en bleu. Premièrement, seuls les atomes avoisinant une lacune ont une charge totale plus grande que $\sim 4.2e$. Comme on l'avait vu précédemment, les charges Q_s sont plus élevées chez les atomes voisins. On remarque aussi que pour les atomes entourant une lacune, les charges Q_p sont plus petites. Les atomes voisins ont donc en général un

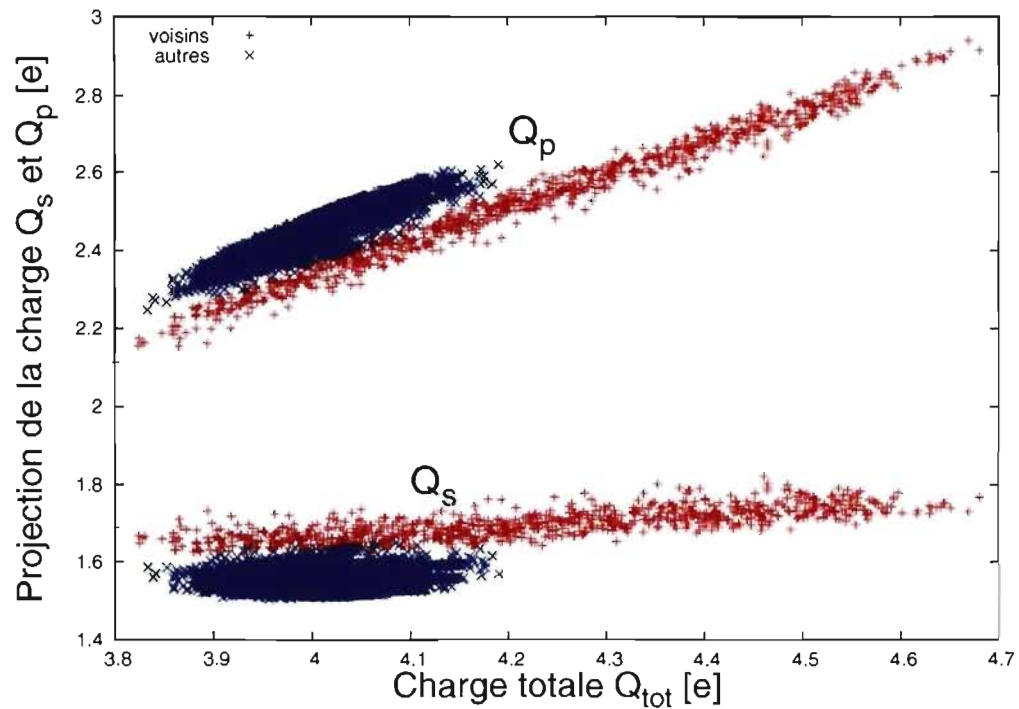


Figure 3.4 – Charge Q_s (en bas) et Q_p (en haut) par atome en fonction de la charge totale Q_{tot} . Les atomes se divisent clairement en deux groupes : celui des atomes avoisinant une lacune (rouge) et les autres (bleu).

	Décomposition	Moyenne	$\frac{\Delta Q}{Q}$
Atomes voisins	$\frac{Q_s}{Q_{tot}}$	0.402	0.034
	$\frac{Q_p}{Q_{tot}}$	0.598	0.023
Autres atomes	$\frac{Q_s}{Q_{tot}}$	0.388	0.016
	$\frac{Q_p}{Q_{tot}}$	0.612	0.010

Tableau 3.2 – Décomposition des charges Q_s et Q_p par atome dans les échantillons défectueux

déficit de charge p et un excédent de charge s . La décomposition de la charge totale en proportion de charge sur les orbitales s et p est présentée au Tableau 3.2.

La proportion $\frac{Q_s}{Q_{tot}}$ ou $\frac{Q_p}{Q_{tot}}$ n'est pas, en moyenne, très différente chez les atomes avoisinant une lacune que chez les autres (+ ou - 2%). La différence est que les distributions sont plus larges (l'écart-type est le double chez les atomes voisins d'une lacune).

La pente de la courbe des orbitales p est plus élevée que celle des orbitales s ; cela signifie que plus la charge totale est élevée, plus les orbitales p ont de l'importance proportionnellement. On en conclut que le transfert de charge lors de la création des défauts se fait principalement vers les orbitales p . On ne peut pas utiliser le seul critère de la charge sur l'orbitale s pour identifier les défauts. Ni la charge ni sa décomposition ne sont donc des critères assez solides pour permettre l'identification d'une lacune.

On a vu que l'introduction de défauts crée une redistribution des charges. Cette redistribution doit avoir un impact sur d'autres quantités électroniques.

3.2.2 Densité locale d'états électroniques

L'autre quantité électronique qui est directement influencée par les lacunes est la densité d'états électroniques (EDOS). L'introduction de défauts ponctuels dans le silicium amorphe induit des états dans la bande interdite. Ces états sont principalement dus à des liens pendants qui ont été créés par la lacune. La participation des défauts ponctuels dans la modification de la EDOS a beaucoup été étudiée [26][31]. On sait que les liens pendants des atomes sous-coordonnés (et voisins de la lacune) participent beaucoup aux états de la bande interdite. On définit la densité d'états électroniques $n(E)$ comme le nombre de niveaux électroniques ε_e ayant une énergie comprise entre E et $E + \delta E$.

$$n(E) = \sum_e \delta(E - \varepsilon_e) \quad (3.3)$$

Cette densité d'états électroniques pour les modèle defectueux est présentée à la figure 3.5. Comme dans la phase cristalline, la densité d'états électroniques est répartie en deux continuums séparés par une région vide d'états : la bande de valence et la bande de conduction. Cette région vide d'états, la bande interdite, est une conséquence de l'ordre à courte portée dans le réseau. On voit que dans l'échantillon defectueux cette région n'est pas vide. Cela est dû aux liens pendants introduits par la lacune.

On peut calculer la contribution de chaque atome sur cette densité d'états en ajoutant à l'équation 3.3 un poids associé à l'atome étudié. Ce poids correspond à la densité électronique de l'atome i associée au niveau e . On peut donc définir la densité d'état locale n_i (LDOS) pour l'atome i comme suit :

$$n_i(E) = \sum_s |\psi^{(s)}|^2 \delta(E - \epsilon_s) \quad (3.4)$$

$$n_i(E) = \sum_s \sum_{\alpha} c_{i\alpha}^{(s)} \delta(E - \epsilon_s) c_{i\alpha}^{(s)} \quad (3.5)$$

Avec la LDOS, on peut étudier la densité d'états électroniques de chaque atome. Inversement, on peut déterminer l'importance de chaque atome sur l'état électronique e (son poids). Cette mesure donne le poids de chaque atome sur les états dans la bande interdite. Ce poids est ensuite ramené en taux de participation d'un atome i aux états e situés dans la bande interdite.

On définit la bande interdite entre 6 eV et 7 eV. On peut calculer la participation moyenne des deux groupes d'atomes aux états de la bande interdite. Ces résultats sont présentés au Tableau 3.3. Encore une fois, comme avec la charge portée par chaque

	Participations (%)	écart-type
Voisins	34.68	35.51
Autres	10.64	13.09

Tableau 3.3 – Participation de chaque atomes aux états de la bande interdites.

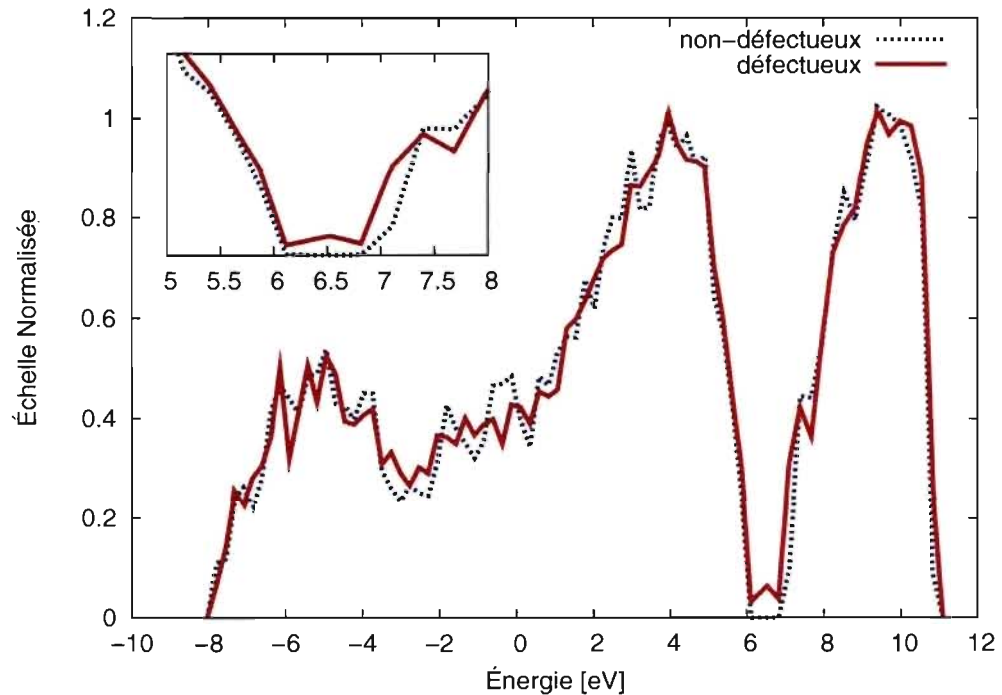


Figure 3.5 – Densité d'états électroniques pour l'échantillon parfait (ligne pointillé) et l'échantillon défectueux tel qu'implanté (ligne solide).

atome, on observe qu'il y a une différence marquée entre les atomes normaux du réseau et les atomes avoisinant la lacune. Cette différence s'explique par la présence de liens pendants chez les atomes avoisinant la lacune. Ce sont ces liens qui induisent les niveaux dans la bande interdite, d'où la grande participation des atomes voisins. Ce critère est par contre loin d'être solide comme le montre la grande écart-type des deux distributions. Nous sommes aussi obligés de conclure que certains atomes situés à plus de 3 Å des lacunes, donc des atomes qui ne sont pas dans le groupe des voisins, participent aussi aux états dans la bande interdite. En conclusion, la mesure de la participation des atomes aux états électroniques de la bande interdite n'est pas un bon critère d'identification des lacunes dans le silicium amorphe.

3.2.3 Croisement Charge/Volume

Les changements structuraux ou électroniques ne sont donc pas suffisants, à eux seuls, pour identifier les défauts ponctuels de type lacunes dans le silicium amorphe. Les configurations atomiques classiquement attribuées à des défauts se retrouvent partout dans le réseau. Des travaux récents [11] ont montré que la variation du volume est proportionnelle au changement de coordination. Les changements de coordinations sont habituellement l'expression d'une recombinaison des liens chimiques, donc d'une redistribution de la charge sur les orbitales. L'intuition derrière cette proportionnalité entre le volume de Voronoï et la liaison des atomes est que si l'on croise les mesures purement géométriques (le volume de Voronoï) avec des mesures électroniques (la charge), on pourrait obtenir un critère plus solide sur les défauts dans les systèmes désordonnés.

On a créé des lacunes dans nos échantillons en retirant un atome de son site et en relaxant ensuite le réseau obtenu. On sait que les lacunes sont stables [32, 33] dans le silicium amorphe. On peut donc tenter de les définir selon différentes caractéristiques. L'objectif est de pouvoir identifier une lacune sans avoir de connaissance *a priori* sur le réseau. Comme on l'a vu précédemment, il est impossible d'utiliser un simple critère topologique (distance aux voisins, coordination) ou électronique pour identifier une lacune [11, 34].

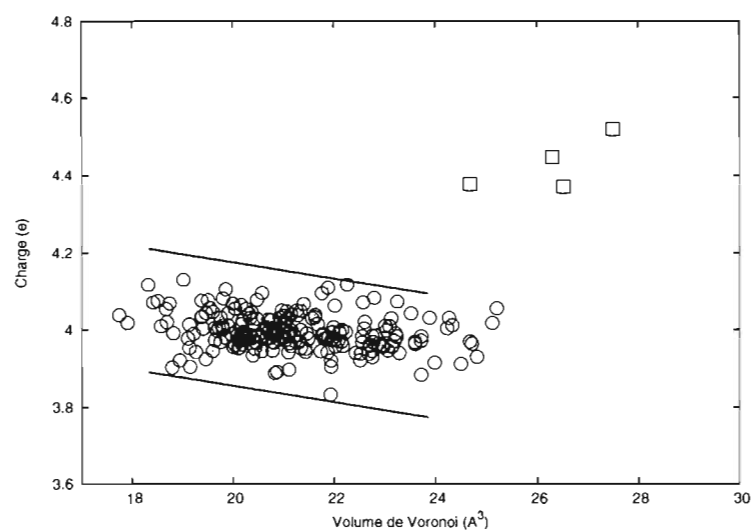
Le désordre à longue portée empêche de voir l'effet d'un défaut sur tous les atomes du réseau. Notre thèse postule que la présence d'un défaut ponctuel de type lacune a des effets à courte portée qui sont détectables. Les caractéristiques locales devraient donc nous permettre de localiser ces lacunes.

Notre intuition est à l'effet que ce type de défaut topologique (l'absence d'un atome) doit avoir un impact sur le volume qu'occupe chaque atome entourant la lacune (comme dans un cristal par exemple). Un autre effet assez évident est l'influence des lacunes sur la charge de valence des atomes entourant le site où elle a été créée [26]. Ces deux ca-

ractéristiques sont facilement accessibles avec notre méthode de calcul.

On a vu qu'il y a une corrélation entre le volume de Voronoï et la charge de valence. Cette relation peut se comprendre de la façon suivante : le volume de Voronoï est proportionnel au cube de la distance premier voisin. Les petits volumes de Voronoï sont donc liés à des atomes rapprochés les uns des autres. Cette proximité des atomes implique une forte répulsion entre les ions. Pour contrer cette répulsion et obtenir un état stable, il faut qu'il y ait plus de charge de valence pour écranter les ions. Cette corrélation se représente comme une ligne avec une pente négative sur un graphique Voronoï/Charge. Ce graphique est à la Figure 3.6(a) pour un échantillon défectueux de 215 atomes. Les lignes qui délimitent cette zone de corrélation servent simplement de guide pour bien visualiser la corrélation et ne doivent pas être considérées comme une fonction calculée ou autre. On constate qu'effectivement les atomes suivent la courbe attendue. Il y a seulement quelques exceptions au nuage de points ayant le comportement attendu : 4 atomes sont loin à l'extérieur de la zone normale. Ces atomes, si on se reporte à la Figure 3.6(b), sont ceux qui avoisinent la lacune. On a coloré en bleu les atomes dans un rayon de 3Å de la lacune. Ce sont ces mêmes atomes (dans ce cas bien précis) qui sont tous à l'extérieur de la zone. On remarque que pour cet échantillon, les atomes délimitant la lacune sont tous plus chargés et ont tous un plus grand volume de Voronoï, c'est un cas particulier. En général, on observe que les atomes avoisinant la lacune ne sont pas nécessairement au dessus du nuage mais sont simplement à l'extérieur de la zone.

Il y aurait donc une corrélation spatiale entre les atomes qui sont "défectueux", en marge du nuage normal, pour ce modèle particulier. Ces atomes sont toujours situés près des lacunes. Comme on peut le voir dans la Figure 3.6(b), les atomes entourant la lacune ont tous dû redistribuer leur charge afin de minimiser l'énergie. Cette redistribution donne lieu aux points aberrants sur le nuage charge/volume. Plusieurs cas de figure se présentent, mais on trouve que les atomes qui ne satisfont pas la corrélation se trouvent toujours près de la lacune.



(a)



(b)

Figure 3.6 – Relation Volume/Charge pour un échantillon défectueux. Les atomes représentés par des carrés dans 3.6(a) sont en bleu dans 3.6(b). On voit que les atomes qui ne sont pas dans le nuage sont les atomes entourant la lacune (point rouge)

Cet effet ainsi qu'un critère pour la définition d'une lacune dans le silicium amorphe sont présentés en détails dans l'article du chapitre suivant.

CHAPITRE 4

POINT DEFECTS IN PURE AMORPHOUS SILICON AND THEIR ROLE IN STRUCTURAL RELAXATION : A TIGHT-BINDING MOLECULAR-DYNAMICS STUDY

Phys. Rev. B 77, 155204 (2008) (6 pages)

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

Point defects in pure amorphous silicon and their role in structural relaxation : A tight-binding molecular-dynamics study

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

Département de Physique et Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Université de Montréal, Case Postale 6128, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3J7

(Received 20 August 2007 ; revised 7 December 2007 ; published 9 April 2008)

Abstract

Structural relaxation in pure (ion-implanted) amorphous silicon (a -Si) has been attributed to the annihilation of point defects (vacancies and interstitials) introduced during the amorphization process. We have studied this problem using tight-binding molecular-dynamics simulations. We find that structural defects can indeed be identified in a -Si — they manifest themselves through a strong correlation between the charge and the volume of nearby atoms. The relaxation of these defects proceeds via the recombination of the dangling bonds. This results in an increase of the coordination number at constant density ; the relaxation of a -Si, therefore, results from local, rather than global, structural changes, in full agreement with the high-precision x-ray diffraction experiments of Laaziri *et al.* [Phys. Rev. Lett. **82**, 3460 (1999)].

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

4.1 Introduction

The amorphous phase of tetrahedral covalent semiconductors — and most notably amorphous silicon (*a*-Si) — has often been described in terms of the ideal continuous random network (CRN),[35] which is fully connected and perfectly fourfold-coordinated. In the CRN, the angular and radial distributions of atoms resemble those for the corresponding crystalline materials at short range; disorder accumulates at longer range and in practice very little sign of crystallinity is found past the third or fourth neighbour shell. That being said, the atomic structure of these materials has not yet been completely resolved and the analogy with the CRN has not been fully established. In particular, there exists no evidence that the coordination number of the prototypical *a*-Si is equal to four, even though computer models do indicate that this might very well be the case; [1] experiment has not yet been able to provide a definite answer to this question (but see below).

In this context, the presence of point defects and their role during structural relaxation has been the object of several investigations. A striking similarity has been noted between the changes induced in *a*-Si by annealing and those associated with the removal of damage caused by radiation in *crystalline* Si (*c*-Si).[3] This has led to the idea that point defects such as vacancies and interstitials do exist in *a*-Si, and these are closely related to structural relaxation. Evidence for this arises from measurements of the kinetics of heat release upon annealing,[3] Mössbauer spectroscopy,[17] Cu solubility and diffusion,[36] and high-energy X-ray diffraction (XRD).[9] In the latter, the radial distribution function (RDF) of *pure*, ion-implanted *a*-Si was measured with very high precision, both before (i.e., as-implanted) and after annealing. The two states of the material were observed to be under-coordinated and *equally dense*; however, 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. It is important to note that the increase of the coordination number during annealing is very significant and does indicate that structural defects play

a role in the annealing process.

Though perhaps not completely intuitive, the concept of topological defects provides an interesting approach to understanding the structure (and structural relaxation) of amorphous semiconductors. However, questions remain before this interpretation can be fully accepted. In particular, can theory provide direct evidence for the existence of point defects in these materials? How are they related to structural relaxation? What are the structural and electronic properties of vacancies and interstitials in amorphous semiconductors? In this article, we demonstrate, based on quantum-mechanical tight-binding simulations, that the interpretation of structural relaxation in *a*-Si in terms of point defects (here, we take vacancies as a case study) is very plausible. We propose a specific criterion for identifying vacancies, namely an anomalous volume-charge relation, 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.

4.2 Computational details

The starting-point of the present study is a CRN model containing 216 atoms prepared using a modified Wooten-Winer-Weaire (WWW) algorithm[1] together with the empirical (or classical) Stillinger-Weber potential.[37] Since classical potentials provide no information on the electronic structure of the materials, a quantum-mechanical approach is required to proceed further. We used the tight-binding molecular dynamics[19] (TBMD) scheme, which ensures a proper — and “affordable” — description of the structural energetics of the material, while also providing information on the electronic structure; *ab initio* simulations are out of reach for the present purposes, as large cells and relatively long simulation times are needed.

TBMD provides a method for computing the electronic properties of materials in term of a set of parameter describing the overlap between atomic orbitals on neighbouring atoms. The total energy is expressed as

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_{\text{occ.}} \epsilon_s + F[n(\mathbf{r})], \quad (4.1)$$

where the first term is the “band-structure” energy — the sum is over occupied states — and the second term accounts for all other contributions to the total energy, including de nuclear-nuclear repulsion. The particular implementation of TBMD we used is that of Cohen *et al.*,[14] parametrized for silicon by Bernstein *et al.*[15] This model has been shown to provide accurate energies and structures for a wide range of phases and configurations of Si, as well as precise elastic constants, phonon energies and, most important for our purposes, point defect energies ; full details can be found in Ref. [13]. In short, the total energy is rewritten

$$E [n(\mathbf{r})] = \sum_{\text{occ.}} \varepsilon'_s, \quad (4.2)$$

where the $\varepsilon'_s = \varepsilon_s + F [n(\mathbf{r})] / N_e$ are the “shifted” eigenvalues and N_e is the number of electrons. These are obtained from a parametrized local-atomic-orbital representation of the Hamiltonian. The electronic wave-functions centered on atom i for the state s are expanded in terms of a reduced number of localised basis functions

$$|\psi_i^{(s)}\rangle = \sum_{\alpha} c_{i\alpha}^{(s)} |\phi_{\alpha}\rangle, \quad (4.3)$$

where the coefficients are obtained by solving

$$\sum_{j\beta} (H_{i\alpha j\beta} - \varepsilon^{(s)} S_{i\alpha j\beta}) c_{j\beta}^{(s)} = 0, \quad (4.4)$$

where H is the onsite Hamiltonian and S the overlap. The basis set $|\phi_{\alpha}\rangle$ uses the single $3s$ and the three $3p$ orbitals.

The WWW model described above was fully relaxed using TBMD so as to bring it to its lowest-energy amorphous state. This relaxed sample will be identified with the fully-annealed material of the XRD experiments in what follows. It is an excellent representation of ideal a -Si : it is perfectly coordinated ($Z = 4$) and the root-mean square variations of the nearest-neighbour distance and the bond-angle distributions are a minuscule 0.07 \AA and 9.55° , respectively, which compare very favorably with other models in the literature as can be seen in Table 4.1. We stress here that our study is concerned

with pure *a*-Si, as opposed to “device-quality” *a*-Si ; pure *a*-Si is prepared experimentally by implanting highly-energetic Si ions in *c*-Si, which disorder and amorphize the structure. This material — probably the closest experimental realization of the ideal CRN — contains essentially no impurities and the energy gap is free of defects.

In order to assess the role of point defects on relaxation, “as-made” (i.e., as-implanted) samples were prepared by manually introducing point defects — in this case vacancies — in the fully-relaxed sample. A vacancy is created by removing one atom from its equilibrium position, thus leading to the creation of four dangling bonds. In practice, only one defect is introduced at a time in the 216 atoms network, leading to a density of three-fold coordinated defects of about 1.8%, which is consistent with the values from experiment.[3] In order to obtain statistically meaningful results, all 216 possible configurations (one for each atom) were examined. These “as-made” sample were then fully relaxed so as to let the atoms find their most favorable positions and remove the defects ; this was done by running first at 300 K for 3 ps, cooling to 0 K at a rate of 10^{14} K/s, and subjecting the system to a final conjugate-gradient minimization in order to remove any remaining strain. That fully-relaxed, defect-free sample is the one used to examine the role of point defects in the relaxation process.

A typical defect configuration is presented in Fig. 4.1. The atoms surrounding the vacancy (within $\sim 3 \text{ \AA}$) will be referred to as ‘neighbours’ ; they will be examined in detail so as to provide information about the role of defects during structural relaxation. Turning the problem around, it is necessary to be able to locate defects with reasonable

	Value	RMS deviation	Models	Experiment
ρ (at/ \AA^3)	0.04743	—	—	0.0489
Z	4.00	—	3.98	3.88
\bar{r} (\AA)	2.39	0.07	—	2.35
$\bar{\theta}$ (deg)	109.25	9.55	109.4	109.3

Tableau 4.1 – Properties of the model used as a reference (“annealed”) for the present calculations, and comparison with other models[19] and with experiment :[3] atomic density ρ , coordination number Z , average nearest-neighbour distance \bar{r} and average bond angle $\bar{\theta}$. For crystalline silicon, $Z = 4$, $\bar{r} = 2.355$, and $\bar{\theta} = 109.47$ deg.

confidence *without a priori knowledge of their position* in order to demonstrate their existence. This is not a trivial enterprise : because disorder is not “uniform”, no criterion can provide a perfect answer and there always will be marginal cases. A criterion based solely on distance — e.g., identification of clusters of threefold atoms which may signify the presence of a vacancy — is not sufficiently robust for this purpose. We demonstrate below that 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 have a sizeable effect on the volume available to neighbouring atoms[33] as well as on their charges.

4.3 Results

4.3.1 Role and identification of structural defects

We first discuss the effect of the presence of defects on structural and electronic properties ; more precisely we investigate means of identifying (and thus establishing the existence of) topological defects in *a*-Si. As mentioned above, defects have hardly perceptible effects on such properties as bond-length distribution, bond-angle distribution, and dihedral-angle distribution, which all depend in some way on the distances between the vacancy and nearby atoms. We also considered the distribution of Voronoï volumes, which are expected to be significantly larger around a defect ; *per se*, this quantity does not provide unambiguous evidence for the presence of defects because it is widely distributed — large volumes are found everywhere in the system. Taken in correlation with electronic properties, however, the Voronoï volume does provide the identification criterion we are seeking ; we will return to this point below, but first we discuss the electronic signature of defects.

There are three electronic quantities which are relevant to the present problem : (i) the actual charge on the atoms :

$$Q_i = 2 \sum_{s=1}^{\text{occ.}} \sum_{\alpha} (c_{i\alpha}^{(s)})^2; \quad (4.5)$$

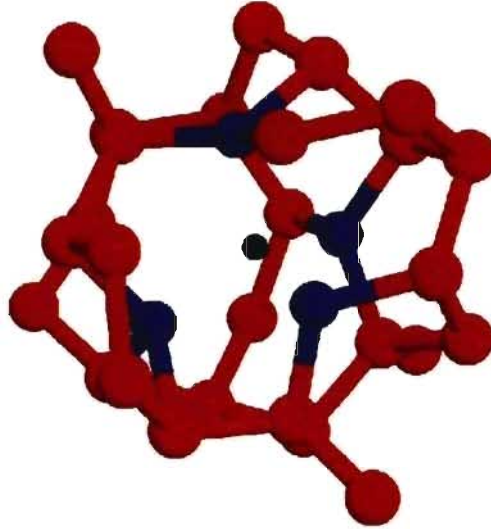


Figure 4.1 – (Color online) A typical defect configuration. The vacancy (position of the atom which has been removed) is indicated by the small black sphere; the blue spheres are the nearest-neighbour atoms and the red spheres are more distant atoms. Note that the same color code is used in other plots and figures.

(ii) the local density of states (LDOS) :

$$n_i(E) = \sum_s |\psi_i^{(s)}|^2 \delta(E - \epsilon_s) = \sum_s \sum_{\alpha} c_{i\alpha}^{(s)} \delta(E - \epsilon_s) c_{i\alpha}^{(s)}; \quad (4.6)$$

and (iii) the bond-order parameter :

$$\eta_i = \sum_{j \neq i} \sum_{\alpha\beta} \rho_{i\alpha j\beta}, \quad (4.7)$$

where $\rho_{i\alpha j\beta}$ is the density matrix.

The average charges (projected on the s and p orbitals) for the perfect (“annealed”)

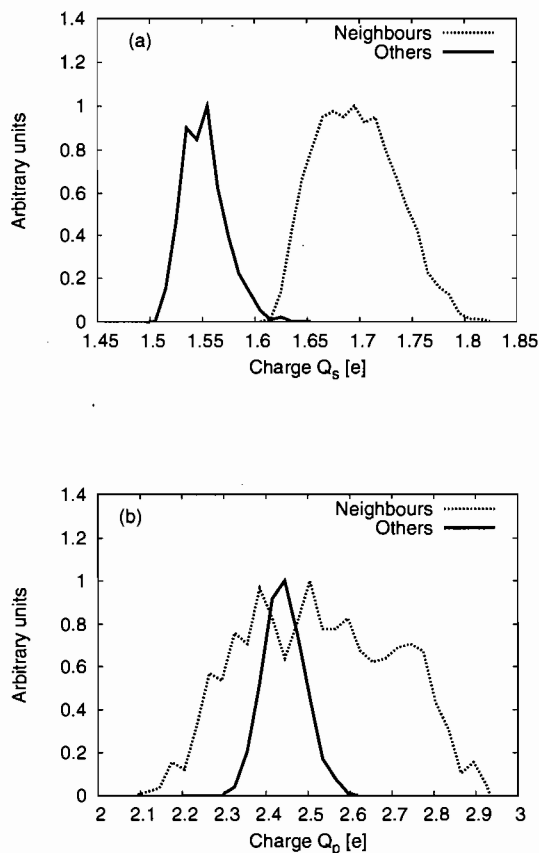


Figure 4.2 – (Color online) Distribution of charges Q_s (a) and Q_p (b) for all atoms in the sample.

configuration, as well as for three different types of atoms in the defective (“as-implanted”) configurations, are presented in Table 4.2. In presence of defects, the atoms which are close neighbours to the vacancies evidently suffer a significant increase of their overall charge (by about 5%), and this mostly affects the s orbitals ($\sim +15\%$); atoms which are second nearest-neighbours and beyond are essentially unaffected. The effect is even more clearly evident in the distribution of charges, presented in Fig. 4.2 : the distribution of s charges for nearest neighbours, peaking at ~ 1.7 , is almost completely detached from that for other atoms, while p charges (as well as the total charge) are much more widely distributed for nearest neighbours. Thus, it would appear that the s charge, Q_s , provides

an indication of the presence of defects, at least from the electronic viewpoint.

It is known that defects introduce states in the gap of amorphous semiconductors,[20, 31, 38, 39] and can thus presumably be detected by examining their contribution to the spectrum of electronic states. The LDOS provides a measure of the importance of local states in the overall DOS. Fig. 4.3 shows the relative contributions of the different types of atoms to gap states for our defective structures. Again here, atoms neighbouring vacancies behave in a peculiar manner, essentially because they are affected by dangling bonds.[27, 31, 40] (The DOS for the reference sample is almost free of gap states). This feature is however not unambiguous : a number of “ordinary” atoms contribute significantly to the gap.[19] Those ordinary atoms could, for instance, have a strongly strained local environment that would induce electronic states in the gap[39].

A purely electronic signature, therefore, does not provide conclusive evidence for the existence of structural defects. Intuition strongly suggests, however, that electronic defects must leave topological traces. Likewise, the disordered nature of the amorphous structure prevents the identification of structural defects on the basis of a topological criterion alone. As we demonstrate next, it is in the correlation between the two measures — electronic and structural — that the answer lies.

We show in Fig. 4.4(a) the relation between charge and volume for all atoms in a particular configuration (depicted) of an as-implanted sample containing a defect. Most of the points fall into a well-defined region of this “phase diagram”; there are four exceptions, however, corresponding to the four atoms which surround the vacancy. This

	Perfect	Defective		
		1st NN	2nd NN	Others
Q_s	1.55 (0.02)	1.70 (0.04)	1.55 (0.02)	1.55 (0.04)
Q_p	2.45 (0.05)	2.52 (0.18)	2.44 (0.05)	2.44 (0.05)
Q_{tot}	4.00 (0.04)	4.22 (0.20)	3.99 (0.04)	3.99 (0.04)

Tableau 4.2 – Average charges Q_s , Q_p , and Q_{tot} for the perfect, reference *a*-Si model (which is akin to the annealed sample) and for various categories of atoms in the defective model (\sim as-implanted) : first nearest-neighbours to vacancies, second nearest-neighbours to vacancies, and others ; numbers in parenthesis are the RMS variations.

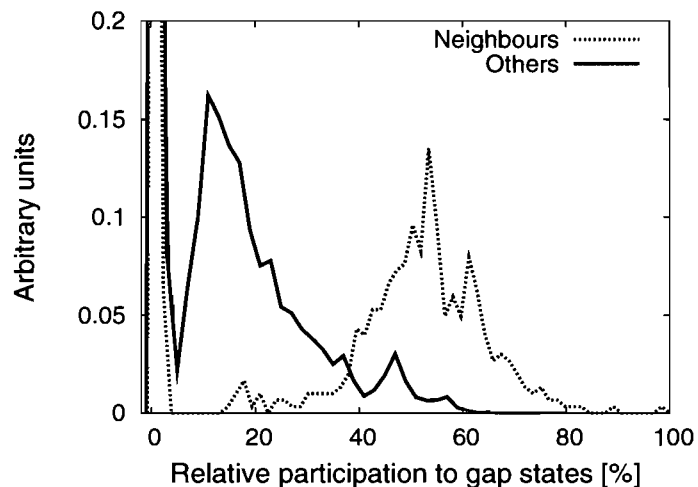


Figure 4.3 – (Color online) Participation of neighbours and other atoms to gap states, as indicated.

well-defined region shows a strong correlation where the charge decreases with the volume. This can be understood as follows: small Voronoi volumes are related to large nuclear-nuclear repulsion which can only lead to stable structures if screened by a large amount of electron.[11] An amalgamated plot for all defective configurations is presented in Fig. 4.4(b). The result is very similar, albeit with a non-negligible “error bar”: by and large, atoms close to the vacancies do not obey the normal correlation — they have larger volumes in general, and lie within two reasonably well-defined groups with either an excess (+0.5) or a deficit (−0.2) of charge; the two groups will be referred to as ‘I’ and ‘II’, respectively. Of course, the criterion is not absolute, and no criterion seems to be able to provide a fully unambiguous identification. This is really a question of probability (or “level of confidence”); on average, each of the four atoms initially defining the vacancy has a probability of 0.87 to be defective, i.e., to lie outside of the region where the normal charge-volume relation holds.

It is interesting to note that group I atoms are three-fold coordinated and in general occupy a larger volume than group II atoms, which are five-fold coordinated. Thus,

vacancies in *a*-Si are associated not only to undercoordinated atoms, but also to a significant number of over-coordinated atoms. (Five-fold coordinated atoms occupy slightly less space than three-fold coordinated atoms simply because there are more atoms sharing the same local volume).

4.3.2 Discussion : Defects and relaxation

Having established that topological defects do exist (and can be identified) in *a*-Si, we move on to examining their role in relaxation. As discussed earlier, the existence of defects was inferred experimentally from an analogy in the annealing kinetics of *a*-Si and *c*-Si, as well as high-precision XRD measurements of the structural changes induced by annealing as-implanted *a*-Si — the coordination number Z was found to increase by 0.09 (from 3.79 to 3.88); as mentioned earlier, this increase in Z is not accompanied by densification. These observations suggest that relaxation comes about from the reconstruction of dangling bonds near vacancies (which, therefore, disappear from the gap); thus, annealing would be the consequence of *local* relaxation effects, not of a *global* relaxation process whereby the whole system becomes “a little more crystalline”. Of course, one piece of evidence for this thesis is the fact that gap states, associated with undercoordinated atoms, do disappear upon relaxation. But this does not provide a link to topological defects. In fact, the average nearest-neighbour distance and bond-angle distribution change very little during the annealing process. The changes in the distribution are of the same order than the variation in the distribution itself, making impossible to pin-point the effects of the relaxation on those properties. Some atoms do move, and these are associated with vacancies : they have room to do so, and they do so because this allows dangling bonds to reconstruct. The net result is that the coordination increases ; our calculations give (by integrating over the first peak of the radial distribution function) $\Delta Z = 0.05$ (Z increases from 3.94 in the “as-implanted” model to 3.99 in the fully-relaxed, defect-free sample), which is of the same order as the value from experiment. [This comparison should not be taken *stricto sensu* : in real samples, interstitials are also present, which would recombine with vacancies leaving the coordination number and the density almost unchanged ; interstitials are however fewer than

vacancies (by about half), and the residual vacancies would behave as indicated in the present work, leading to a change $\Delta Z = 0.08/2$ which is quite comparable with the value we find.]

The bond-order parameter (cf. Eq. 4.7) allows for a more precise analysis of the recombination of bonds during annealing and reinforces our findings concerning the identification of topological defects. As can be judged from Fig. 4.5, the changes are much more pronounced for atoms which are near vacancies ($\Delta\eta = 1.55$, with a standard deviation of 0.9) than atoms which are not (average is zero and standard deviation is 0.2). Thus, atoms neighbouring defects increase their bond order by operating bond recombination with nearby atoms, providing further evidence that relaxation/annealing is a local mechanism.

As a result of the creation of new bonds during annealing, the charge on the atoms is expected to change, in particular on those which are near the defects. The distribution of the charge for all the atoms in the defective systems is displayed in Fig. 4.6. In the as-implanted sample, the “neighbours” present a wide, featureless distribution, with an average total charge of 4.22. After annealing, these atoms split into three types, clearly visible in the presence of three humps : normal with charge ~ 4 , increased charge (about +0.5 — group-I atoms), and decreased charge (about -0.2 — group-II atoms). Close inspection of the LDOS reveals that group-I atoms are responsible for the gap states that move towards the valence band during annealing, while group-II atoms are associated to states that move towards the conduction band. This provides a mechanism for relaxing the energy since group-I electronic states are occupied and lose energy during relaxation, while group-II states gain energy but are unoccupied. The overall result is that the energy decreases ; this phenomenon has also been observed in other calculations[26, 41], as well as *c*-Si surface relaxation.[30]

4.4 Concluding remarks

We have used TBMD simulations to study the relaxation of models of pure (ion-implanted) amorphous silicon in presence of point defects (more precisely vacancies) in

order to assess their existence and role during annealing. We have found that structural defects can indeed be defined in *a*-Si : they manifest themselves through a strong correlation between the charge and the volume of those atoms which sit nearby. The relaxation of the defects proceeds via the recombination of the dangling bonds ; as a result, the overall coordination number increases while the density remains constant. While not exhaustive, our calculations provide strong support to the experimental interpretation of the XRD data[9] during annealing in terms of local, rather than global, structural changes, proceeding by the annihilation of point defects.

4.5 Acknowledgments

We are grateful to Normand Mousseau for providing the *a*-Si model. This work has been supported by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the *Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies* (FQRNT). We are grateful to the *Réseau Québécois de Calcul de Haute Performance* (RQCHP) for generous allocations of computer resources.

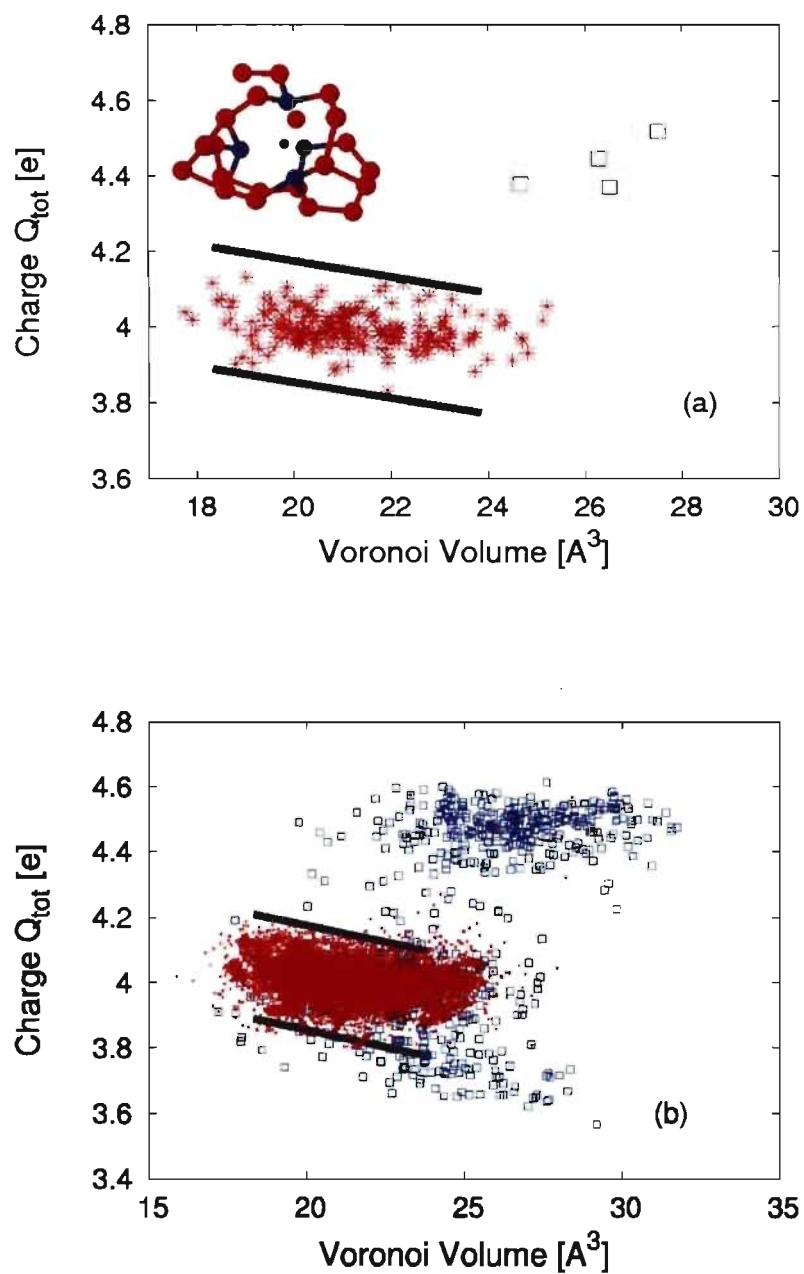


Figure 4.4 – (Color online) Charge-volume correlation for (a) the particular defective configuration depicted, and (b) the ensemble of defective configurations. The blue squares are for neighbours and the red stars/crosses are for other atoms ; the lines are a guide to the eye and are the same in both panels.

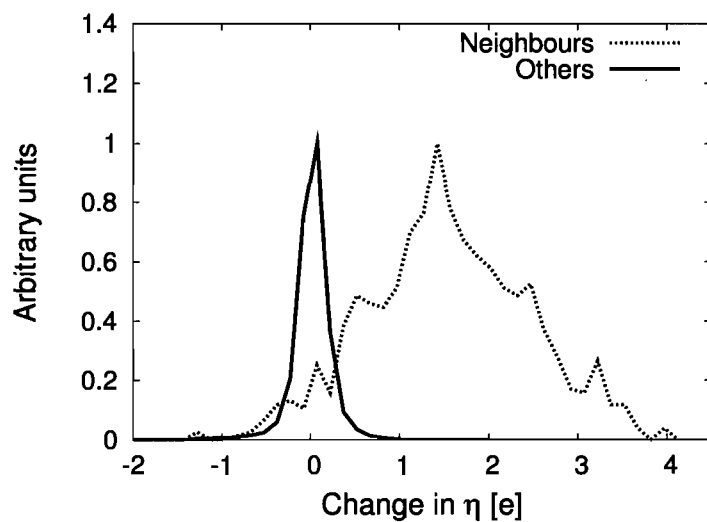


Figure 4.5 – (Color online) Difference in the bond-order parameter during annealing for atoms neighbouring vacancies and others, as indicated.

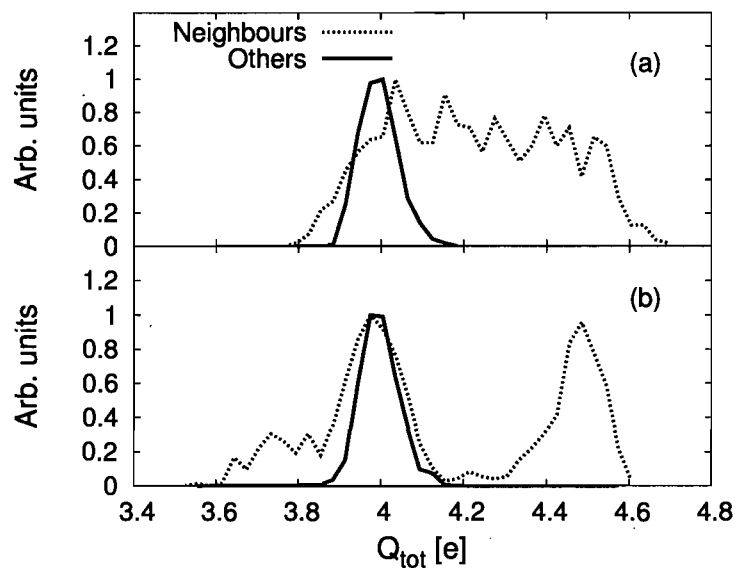


Figure 4.6 – (Color online) Charge distribution in (a) the as-implanted sample and (b) the relaxed sample, for the atoms forming the two groups identified in Fig. 4.4, as indicated.

CHAPITRE 5

DISCUSSION

5.1 Densité d'états électroniques

Dans la section précédente il a été montré que les atomes voisins des lacunes, ce qui a été appelé groupe I, se divisent clairement en deux nouveaux sous-groupes A et B. Ce phénomène est étudié plus en détails dans la présente section.

La relaxation du silicium amorphe peuplé de défauts se fait à un niveau local. L'augmentation de la coordination pendant cette relaxation est l'expression d'une recombinaison des liens pendants autour de la lacune. Cette relaxation implique un changement important dans la configuration électronique du matériau. On observe que pendant la relaxation, des états qui étaient dans la bande interdite se déplacent à l'extérieur de celle-ci. Ils se déplacent soit vers la bande de valence, soit vers la bande de conduction. La densité électronique des échantillons défectueux avant et après la relaxation est présentée à la figure 5.1. Une explication possible est que les atomes se soient déplacés lors du recuit pour se rapprocher de la configuration cristalline (en angle et en longueur de liens). Il y a effectivement de petits changements structuraux dans le réseau, mais ceux-ci sont minimes et insuffisants pour expliquer la disparition des niveaux de la bande interdite. La distance inter-atomique moyenne ne change pas, on a toujours $r_{moyen} = 2.39$ et l'angle moyen $\theta_{moyen} = 109.25$ ne change pas non plus. Ce qui varie pendant le recuit est l'écart-type de ces mesures qui diminue un peu, soit 1.5% pour la distance et 1% pour les angles. Cela signifie que lors du recuit de l'échantillon défectueux, peu d'atomes se déplacent beaucoup. Le déplacement moyen des atomes est de 0.08 \AA de leur position initiale, mais il y a 2% des atomes qui bougent de plus de 0.5 \AA , soit 5 fois plus que la moyenne. Ces atomes qui bougent beaucoup sont ceux autour de la lacune (des atomes du groupe 1). Ils bougent pour deux raisons : ils ont de l'espace pour le faire et ils sont dans un état d'énergie instable. Les liens pendants de ces atomes induisent des niveaux

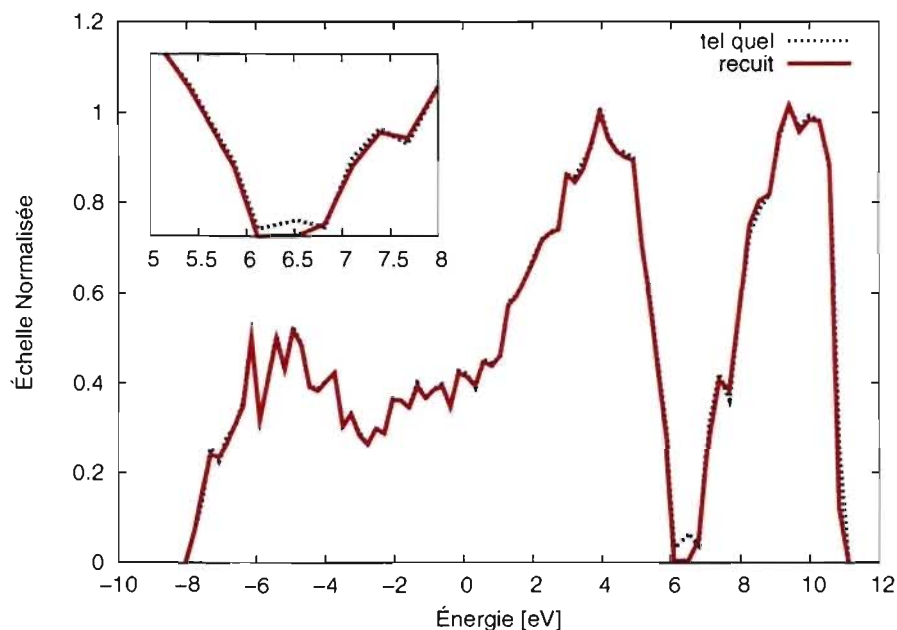


Figure 5.1 – Densité d'états électroniques pour l'échantillon défectueux tel qu'implanté (ligne tiretée) et recuit (ligne solide). On voit que la bande interdite se vide pendant le recuit

dans la bande interdite et placent ces atomes dans des états d'énergie instable. En se déplaçant, ils arrivent à recombinaison leurs liens, ce qui est énergétiquement favorable.

On a vu précédemment que l'introduction de défauts dans un échantillon induit un changement dans la distribution de charge sur les atomes du réseau (et plus particulièrement sur les atomes entourant la lacune) ainsi que sur les niveaux dans la bande interdite. Pendant le recuit, il y a une recombinaison des liens des atomes voisins de la lacune et une redistribution de la charge sur ces atomes. Cette recombinaison doit s'accompagner d'un changement de volume. En effet, pour pouvoir créer de nouveaux liens, les atomes doivent se déplacer un peu, il y a donc un changement du volume de Voronoï qui devrait accompagner la recombinaison (et les transferts de charge). Les atomes bordant la lacune

ont un excédent de charge sur l'orbitale s et c'est cet excédent qui cause une réorganisation aussi forte autour des lacunes lors de la relaxation.

On sait que les atomes voisins de lacune ne respectent pas la relation charge/volume de Voronoï et se divisent en deux sous-groupes lors de la relaxation (Figure 4.4) : un groupe avec de grandes charges de valence et de gros volumes de Voronoï (groupe A) et un autre groupe, à l'inverse, avec de petites charges et de plus petits volumes (groupe B). Ce phénomène a déjà été observé dans l'étude des défauts du silicium amorphe [11, 20]. Ces deux groupes d'atomes ne respectent pas la relation charge/volume.

On peut donc identifier deux groupes d'atomes (A et B) selon leur comportement sur la relation charge/volume. La Figure 5.2 montre les distributions de charge de ces groupes avant et après la relaxation. Il est clair que ces deux groupes ont des comportements différents pendant la relaxation. Initialement, les atomes du groupe A possèdent plus de charge que les atomes du groupe B. Pendant la relaxation, cette tendance est simplement accentuée. Après le recuit on trouve deux groupes d'atomes : ceux qui ont une charge autour de $4.5e$ et ceux qui ont une charge autour de $3.8e$. Il reste évidemment une bonne quantité d'atomes qui se trouvent autour de la valeur cristalline de $4e$.

La redistribution de la charge entre les atomes entourant une lacune est un des processus les plus importants dans la relaxation. Cette redistribution de la charge et le changement dans l'ordre de liaison pour les atomes près des lacunes sont les mécanismes qui permettent de minimiser l'énergie dans le réseau du silicium amorphe. La recombinaison des liens pendants (ou du moins le changement d'énergie de ces liens) retire les états de la bande interdite. C'est ici que le comportement, lors de la relaxation, des atomes du groupe A et du groupe B se distingue le plus. En utilisant les calculs de LDOS effectués plus tôt, on peut vérifier le changement des niveaux associés à chaque atome. La recombinaison de la charge a pour conséquence de libérer la bande interdite des états électroniques. Pour retirer des états de la bande interdite on peut les déplacer soit vers la bande de valence, soit vers la bande de conduction. C'est le sens du déplacement de ces

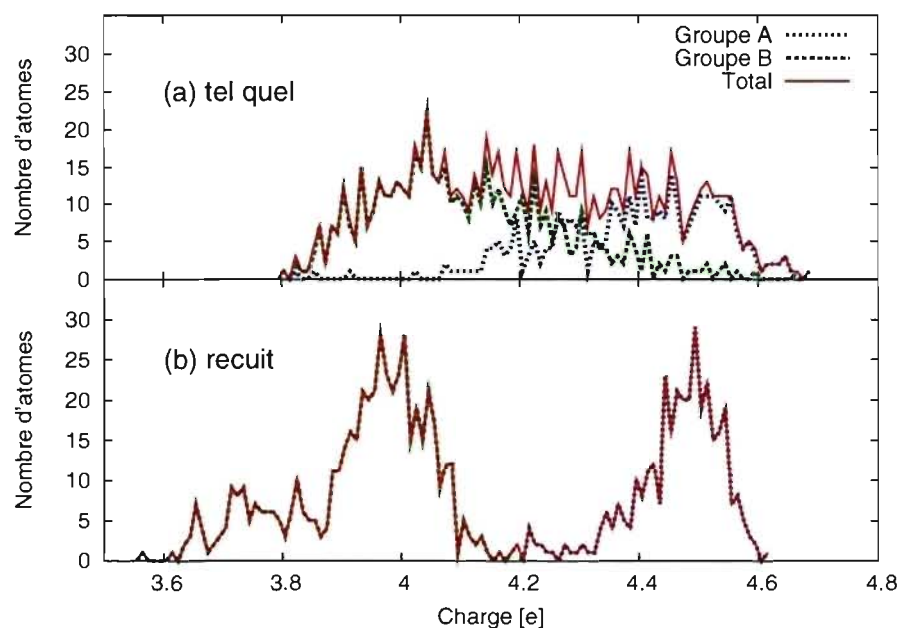


Figure 5.2 – Distribution de la charge par atome avant (a) et après (b) la relaxation. On a Q_{tot} qui augmente pour certains atomes (groupe A) et qui diminue pour d'autres (groupe B).

niveaux qui différencie les donneurs (groupe B) et les accepteurs (groupe A) de charge entourant les défauts.

On montre, à la Figure 5.3, un exemple de la LDOS de deux atomes, l'un appartenant au groupe A et l'autre au groupe B. On voit bien que les états électroniques se déplacent soit vers la bande de valence, soit vers la bande de conduction selon le groupe auquel appartient l'atome qui est responsable de cet état. Les atomes du groupe A, en gagnant de la charge, voient les états qui leur sont associés se déplacer près de la bande de valence. Comme ces atomes ont accepté de la charge, les états électroniques qui leur sont associés sont occupés. Pour les atomes du groupe B (les donneurs), leurs niveaux électroniques se déplacent vers la bande de conduction. C'est de cette façon que la bande interdite se

vide de ses états. On peut donc conclure que si seuls les défauts de coordination sont responsables des états dans la bande interdite, il peut exister une bande interdite vide d'états dans le silicium amorphe relaxé.

En résumé, on sait que la bande interdite existe dans le silicium amorphe. Cette bande existe, mais est pleine de niveaux électroniques. Les atomes responsables de ces niveaux sont en général situés autour des lacunes (voir Figure 4.3). En relaxant le système, ces atomes se déplacent et une reconfiguration électronique a lieu. Cette reconfiguration permet aux niveaux de se déplacer hors de la bande interdite et de libérer celle-ci. Les états électroniques se déplacent soit vers des états d'énergie plus élevée (bande de conduction) ou moins élevée (bande de valence). Le fait que certains états se déplacent vers des énergies plus élevées n'empêche pas l'énergie totale du réseau de diminuer, l'énergie électronique du réseau ne dépend que des niveaux occupés par des électrons. Les états associés aux atomes du groupe B augmentent en énergie, mais cela n'influence pas l'énergie totale du réseau puisque ces états ne sont pas occupés. Les états associés aux atomes du groupe A eux par contre sont occupés, mais comme on l'a vu, leur énergie diminue. De cette façon l'énergie électronique totale du réseau diminue pendant la relaxation simplement par la reconfiguration de quelques atomes situés autour de lacune et non pas par un changement global.

5.2 Le point sur la relaxation

La thèse selon laquelle la relaxation du a-Si *as-implanted* procède par des changements locaux à différents niveaux (charge, ordre de liaison, etc.) plutôt que par une relaxation globale du réseau est fondée. Toutes les mesures qui ont été faites sur ces aspects, structuraux ou électroniques, montrent que les caractéristiques des atomes entourant la lacune sont différents de ceux éloignés de celle-ci. Les mesures de coordination donnent un taux de changement de la coordination des atomes voisins ($\frac{N_{\Delta C \neq 0}}{N_{total}}$) d'environ 80%, alors que ce taux est de moins de 5% pour les autres atomes. Il y a donc beaucoup de recombinaison des liens dans ces atomes. L'ordre de liaison augmente beaucoup pour

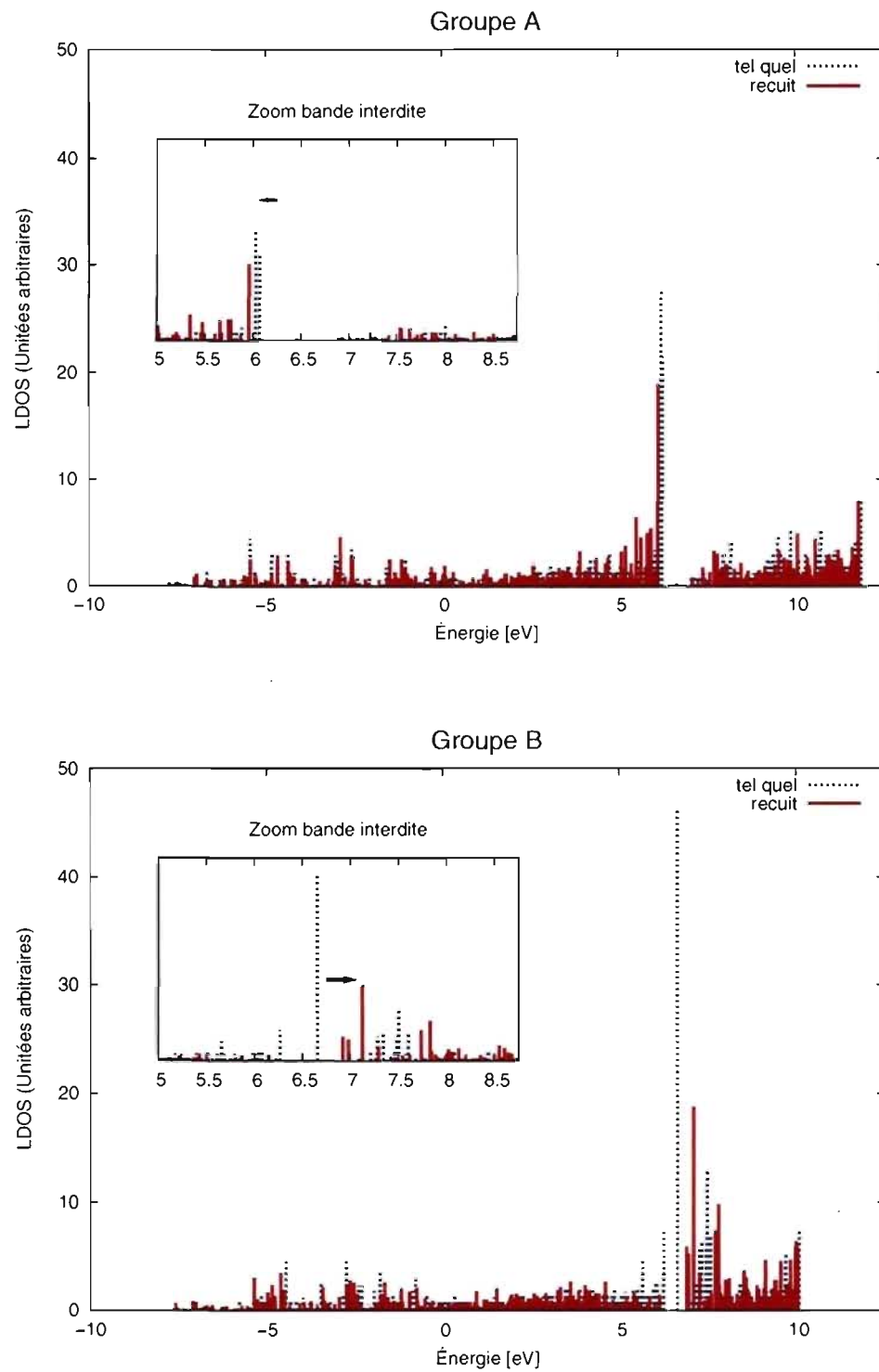


Figure 5.3 – Densité d'états électroniques locale avant (ligne pointillée) et après (ligne solide) la relaxation. Le panneau supérieur est la LDOS d'un atome du groupe A et le panneau inférieur d'un atome du groupe B.

les atomes voisins alors que le changement pour les atomes éloignés reste presque nul, ce qui est une autre preuve du caractère local de la relaxation.

Ce changement dans la structure électronique de la liaison induit un transfert de charge entre les atomes situés près des lacunes. Ce sont principalement les atomes voisins d'un défaut qui subissent ce changement. Un autre moyen de mesurer l'impact de la relaxation consiste à observer les changements que subit la LDOS. Les états dans la bande interdite disparaissent lors de la relaxation, et il y a un changement dans la EDOS. Ces changements sont en majorité causés par les atomes défectueux responsables de ces états de la bande interdite (Figure 4.3). On peut comprendre ce qui se passe en regardant comment ce ratio de participation change pendant la relaxation. À la figure 5.4, on peut voir que la participation aux niveaux de la bande interdite des atomes éloignés de la lacune ne change pas (rappelons que les états dits "dans la bande interdite" sont définis comme ayant une énergie entre 6 et 7eV). Pendant la relaxation, l'impact de ces atomes sur le changement de la EDOS est donc presque nul. Par contre, on observe une nette diminution dans la participation des atomes avoisinant une lacune. Cela indique que c'est l'élimination des défauts ponctuels qui fait disparaître les niveaux électroniques dans la bande interdite. Les états anormaux dont ils sont responsables disparaissent quand ils retrouvent un état où tous les liens sont satisfaits ou alors que la charge se soit distribuée de façon à minimiser l'énergie de ces liens. Encore une fois, ces résultats mettent en lumière les mécanismes de relaxation du silicium amorphe, soit une reconstruction à l'échelle locale des défauts ponctuels dans l'échantillon.

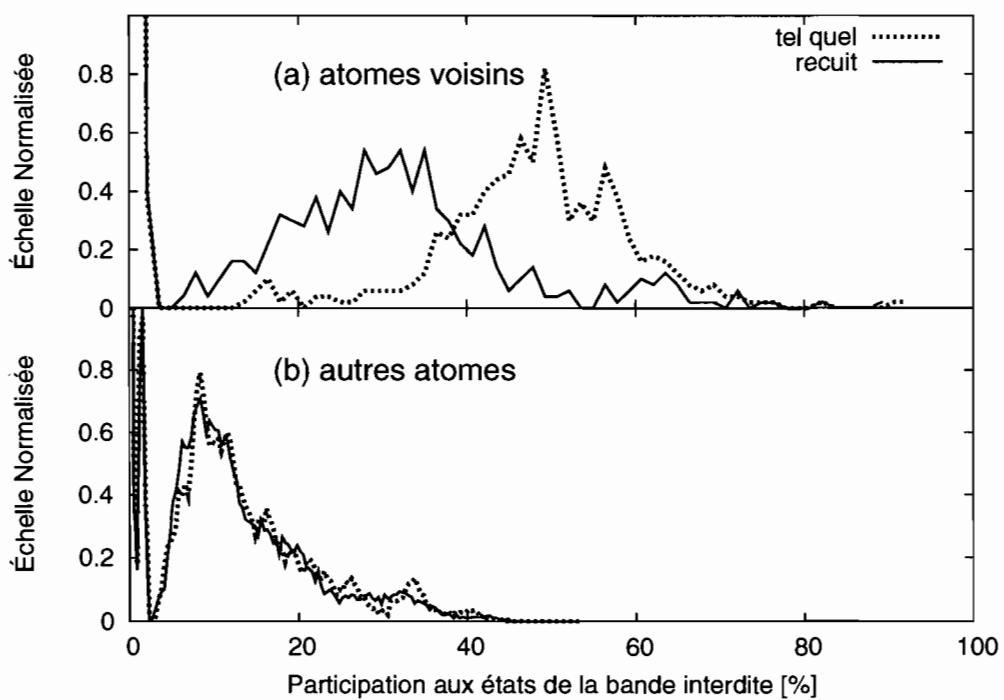


Figure 5.4 – Participation aux niveaux dans la bande interdite avant et après la relaxation.

CHAPITRE 6

CONCLUSION

Le but de cette étude était de clarifier l'existence et la définition des lacunes ainsi que leur rôle dans la relaxation du silicium amorphe. Pour ce faire, nous avons utilisé la simulation en dynamique moléculaire par approximation des liaisons fortes. La simulation s'est déroulée en trois étapes : la création des réseaux défectueux, la relaxation de ces réseaux et leur caractérisation. Cette méthode a permis le calcul des propriétés électroniques nécessaire à la relaxation et à l'identification des défauts.

On a tout d'abord montré qu'il est impossible de définir une lacune dans une structure amorphe par de simple mesures topologiques ou électroniques. Une lacune est plutôt définie par une relation entre ces deux types de mesures. Il existe une forte corrélation entre le volume de Voronoï et la charge totale des atomes du silicium amorphe. Toutefois, cette corrélation n'est pas respectée chez les atomes bordant une lacune. Ce résultat nous a permis d'établir un critère définissant une lacune et de tester ce critère sur plus de 200 modèles de silicium amorphe défectueux. Nous avons trouvé que, dans chacun de ces modèles, les atomes qui ne respectent pas la corrélation et qui sont spatialement corrélés les uns aux autres sont situés près (à moins de 2.64\AA) d'une lacune. Ce critère a seulement été testé sur des échantillons contenant des lacunes ; il serait intéressant de vérifier si cela fonctionne aussi pour des interstitiels.

L'importance de ces lacunes dans la relaxation a aussi été étudié. Nous avons observé les changements que subissent les atomes voisins d'une lacune lors du recuit du silicium amorphe. La redistribution de la charge et le changement de l'ordre de liaison sur ces atomes voisins sont beaucoup plus importants que dans tout le reste du réseau. Ces variations démontrent que la relaxation se produit à une échelle locale et consiste en un réarrangement des liens autour des défauts. Nous avons aussi observé que ces mêmes atomes bordant la lacune causent les niveaux électroniques dans la bande interdite. Les

réarrangements sur ces atomes ont donc pour conséquence un déplacement des niveaux électroniques associés aux liens de ces atomes. Ces déplacements se produisent de manière à vider la bande interdite de niveaux électroniques.

En utilisant la charge après relaxation nous avons divisé les atomes voisins en un groupe donneur de charge et un groupe receveur de charge. Ces deux groupes sont associés aux niveaux électroniques qui se déplacent soit vers la bande de conduction, soit vers la bande de valence. Ce transfert de charge est un mécanisme pour diminuer l'énergie du réseau : l'énergie des niveaux occupés (receveur de charge) diminue tandis que celle des niveaux inoccupés (donneur de charge) augmente mais l'énergie totale diminue. Ce mécanisme permet une relaxation sans changement de densité en passant par la recombinaison de défauts ponctuels. Nos calculs appuient ainsi l'hypothèse que la relaxation structurale du silicium amorphe se produit principalement de manière locale par la recombinaison de défauts ponctuels.

Tous les calculs ont été effectués à basse température. On sait que les défauts de type lacunes existent à température de la pièce[33]; il serait donc intéressant de vérifier si les résultats obtenus dans notre travail restent valides pour des lacunes à température finie, ou même pour d'autres types de défauts. Une extension possible au travail serait d'étudier d'autres types de défauts avec cette méthodologie, par exemple, des complexes de lacunes ou d'interstitiels. De plus, on a remarqué que les atomes donneurs de charge lors de la relaxation sont en général situés un peu plus loin des lacunes que les atomes récepteurs. Cela suggère que l'environnement local de ces atomes devrait nous permettre de prévoir dans quel groupe ils devraient se situer. Cela pourrait aussi être une autre avenue de recherche connexe.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. T. Barkema and Normand Mousseau. High-quality continuous random networks. *Phys. Rev. B*, 62(8) :4985–4990, Aug 2000.
- [2] Khalid Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang, and S. C. Moss. High-energy x-ray diffraction study of pure amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 60(19) :13520–13533, Nov 1999.
- [3] S. Roorda, W. C. Sinke, J. M. Poate, D. C. Jacobson, S. Dierker, B. S. Dennis, D. J. Eaglesham, F. Spaepen, and P. Fuoss. Structural relaxation and defect annihilation in pure amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 44(8) :3702–3725, Aug 1991.
- [4] S. Roorda, S. Doorn, W. C. Sinke, P. M. L. O. Scholte, and E. van Loenen. Calorimetric evidence for structural relaxation in amorphous silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 62(16) :1880–1883, Apr 1989.
- [5] J.-F. Mercure, R. Karmouch, Y. Anahory, S. Roorda, and F. Schiettekatte. Dependence of the structural relaxation of amorphous silicon on implantation temperature. *Phys. Rev. B*, 71(13) :134205, Apr 2005.
- [6] D. Beeman, R. Tsu, and M. F. Thorpe. Structural information from the raman spectrum of amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 32(2) :874–878, Jul 1985.
- [7] R. L. C. Vink, G. T. Barkema, and W. F. van der Weg. Raman spectra and structure of amorphous Si. *Phys. Rev. B*, 63(11) :115210, Mar 2001.
- [8] J. Fortner and J. S. Lannin. Radial distribution functions of amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 39(8) :5527–5530, Mar 1989.
- [9] Khalid Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang, and S. C. Moss. High resolution radial distribution function of pure amorphous silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 82(17) :3460–3463, Apr 1999.

- [10] M. Wakagi, K. Ogata, and A. Nakano. Structural study of a-Si and a-Si :H films by EXAFS and Raman-scattering spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 50(15) :10666–10671, Oct 1994.
- [11] Cristiano Luis Dias. *Influence des défauts ponctuels sur la relaxation du silicium amorphe*. Mémoire de maîtrise, Université de Montréal, 2001.
- [12] N Bernstein, J. L. Feldman, and M. Fornari. Structural model of amorphous silicon annealed with tight binding. *Phys. Rev. B*, 74(205202) :4985–4990, Nov 2006.
- [13] M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos. Application of a tight-binding total-energy method for transition and noble metals : Elastic constants, vacancies and surfaces of monoatomic metals. *Phys. Rev. B*, 54(7) :4519, Aug 1996.
- [14] R. C. Cohen, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos. Tight-binding total-energy method for transition and noble metals. *Phys. Rev. B*, 50(19) :14694, Nov 1994.
- [15] N. Bernstein, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos. Energetic, vibrational, and electronic properties of silicon using a nonorthogonal tight-binding model. *Phys. Rev. B*, 62(7) :4477, Aug 2000.
- [16] N. Bernstein, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos. Tight-binding study of structure and vibrations of amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 70 :165201, 2004.
- [17] G. N. van den Hoven, Z. N. Liang, L. Niesen, and J. S. Custer. Evidence for vacancies in amorphous silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 68(25) :3714–3717, Jun 1992.
- [18] P. A. Stolk, F. W. Saris, A. J. M. Berntsen, W. F. van der Weg, L. T. Sealy, R. C. Barklie, G. Krotz, and G. Muller. Contribution of defects to electronic, structural, and thermodynamic properties of amorphous silicon. *Journal of Applied Physics*, 75(11) :7266–7286, 1994.

- [19] L. J. Lewis and N. Mousseau. Tight-Binding molecular-dynamics studies of defects and disorder in covalently bonded materials. *Computational Materials Science*, 12 :210–241, Oct 1998.
- [20] Simone Knief, Wolfgang von Niessen, and Thorsten Koslowski. Defects in a-Si and a-Si :H : A numerical study. *Phys. Rev. B*, 58(8) :4459–4472, Aug 1998.
- [21] W. Kohn and L. J. Sham. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 137(6A) :A1697–A1705, Mar 1965.
- [22] M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos. *The Physics of Amorphous Solids*, chapter V, pages 169–213. World Scientific, Singapore, 1998.
- [23] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B) :B864–B871, Nov 1964.
- [24] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A) :A1133–A1138, Nov 1965.
- [25] R. Biswas, Gary S. Grest, and C. M. Soukoulis. Generation of amorphous-silicon structures with use of molecular-dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, 36(14) :7437–7441, Nov 1987.
- [26] Changfeng Chen Eunja Kim, Young Hee Lee and Tao Pang. Vacancies in amorphous silicon : A tight-Binding molecular-dynamics simulation. *Physical Review B*, 59(4) :2713, Jan 1999.
- [27] James L. Mercer and M. Y. Chou. Tight-binding study of the electronic structure of amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 43(8) :6768–6771, Mar 1991.
- [28] A. P. Sutton, M. W. Finnis, D. G. Pettifor, and Y. Ohta. The tight-binding bond model. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 21(1) :35–66, 1988.
- [29] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem. *Phys. Rev.*, 94(6) :1498–1524, Jun 1954.

- [30] Walter A. Harrison. *Electronic Structure and Properties of Solids : The Physics of the Chemical Bond*. Dover, New York, 1989.
- [31] M.Fornari, M.Peressi, S. de Gironcoli, and A. Baldereschi. Floating bonds and gap states in a-Si and a-Si :H from first principles calculations. *Europhys. Lett.*, 47(4) :481–486, Aug 1999.
- [32] Raymond Lutz. *Étude de la relaxation des défauts ponctuels dans les matériaux amorphes par dynamique moléculaire*. Mémoire de maîtrise, Université de Montréal, 1993.
- [33] Raymond Lutz and Laurent J. Lewis. Stability of vacancies in amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 47(15) :9896, Apr 1993.
- [34] Cristiano Luis Dias, Laurent J. Lewis, and Sjoerd Roorda. Point defects in models of amorphous silicon and their role in structural relaxation. *Not published*, 2001.
- [35] R. Zallen. *Topics in Computational Materials Science*. Wiley, New York, 1983.
- [36] A. Polman, D. C. Jacobson, D. C. Coffa, and J. M. Poate. Defect states of amorphous Si probed by the diffusion and solubility of Cu. *Appl. Phys. Lett.*, 57 :1230–1232, Jul 1990.
- [37] Frank H. Stillinger and Thomas A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, 31(8) :5262–5271, Apr 1985.
- [38] D. A. Drabold, P. A. Fedders, Otto F. Sankey, and John D. Dow. Molecular-dynamics simulations of amorphous Si. *Phys. Rev. B*, 42(8) :5135–5141, Sep 1990.
- [39] P. A. Fedders, D. A. Drabold, and Stefan Klemm. Defects, tight binding, and first-principles molecular-dynamics simulations on a-Si. *Phys. Rev. B*, 45(8) :4048–4055, Feb 1992.
- [40] G. J. Morgan J. M. Hollender. Tight-binding study of the electronic structure of amorphous silicon. *J. Condensed Matter*, 4 :4473, 1992.

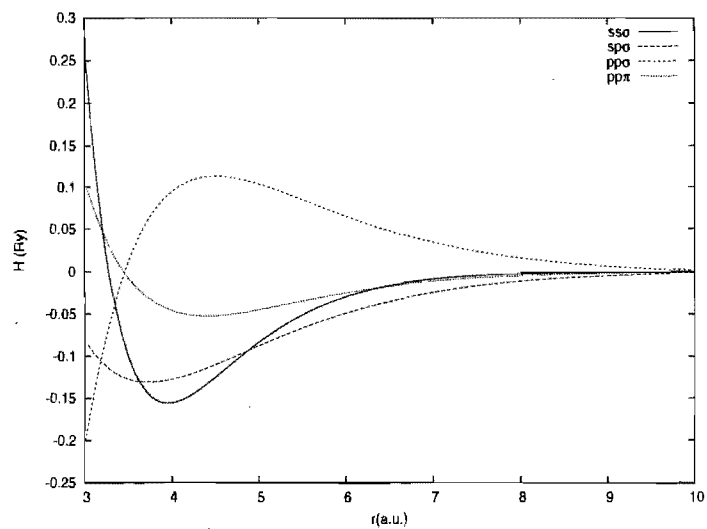
- [41] Jianjun Dong and D. A. Drabold. Atomistic structure of band-tail states in amorphous silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 80(9):1928–1931, Mar 1998.

Annexe I

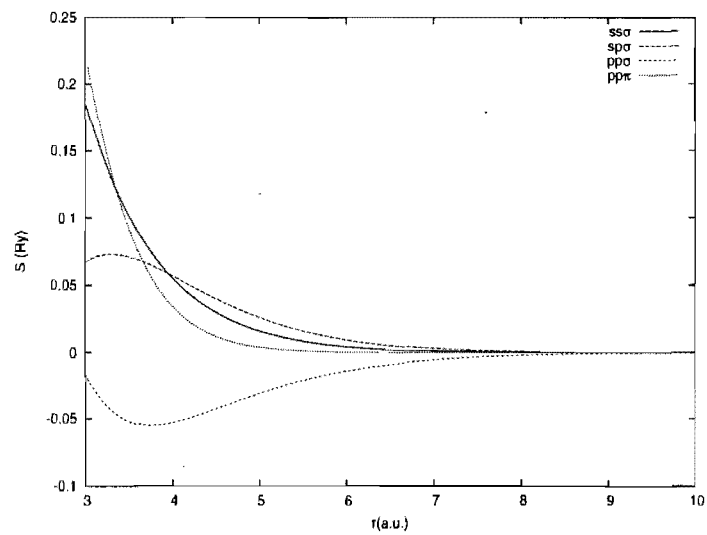
Paramètres du modèle TB-NRL

Paramètres <i>locaux</i>				
λ	1.1036			
Orbitales	a (Ry)	b (Ry)	c (Ry)	d (Ry)
s	-0.0532	-0.9076	-8.8308	56.5661
p	-0.3579	0.3036	7.0922	-77.4786
Paramètres de la matrice hamiltonienne				
Interactions	a (Ry)	b (Ry/a.u)	c (Ry/a.u. ²)	g (a.u. ^{-1/2})
$H_{ss\sigma}$	219.5608	-16.2132	-15.5049	1.2644
$H_{sp\sigma}$	10.1279	-4.4039	0.2267	0.9227
$H_{pp\sigma}$	-22.9590	1.7208	1.4191	1.0314
$H_{pp\pi}$	10.2654	4.6718	-2.2162	1.1113
Paramètres de la matrice de recouvrement				
Interactions	t (Ry)	q (Ry/a.u)	r (Ry/a.u. ²)	u (a.u. ^{-1/2})
$S_{ss\sigma}$	5.1576	0,6600	-0.0815	1.1081
$S_{sp\sigma}$	8.8736	-16.2408	5.1823	1.2407
$S_{pp\sigma}$	11.2505	-1.1701	-1.0591	1.1376
$S_{pp\pi}$	-692.1842	396.1532	-13.8172	1.5725

Tableau I.1 – Paramètres de l'approximation des liaisons fortes.[15]



(a)



(b)

Figure I.1 – Paramètres de l'hamiltonien I.1(a) et de recouvrement I.1(b) pour le silicium selon la distance.