

50376
1982
5

50376
1982
5

N° Ordre 552

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

THESE

présentée

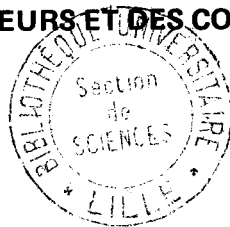
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences-Physiques

par

DOMINIQUE LOHEZ

Ingénieur ISEN

**ETUDE THEORIQUE DES DEFAUTS DE SURFACE
DES SEMICONDUCTEURS ET DES COMPOSES SiO_x**



Thèse soutenue le 4 Juin 1982 devant la Commission d'examen

Président	M. FOURET
Rapporteurs	M. ESCAIG M. BENSOUSSAN M. LANNOO M. SEBENNE
Examineurs	M. FAUQUEMBERGUE M. TRAN MINH DUC

Je remercie tous ceux qui, par l'intérêt et les concours qu'ils m'ont apportés m'ont aidé au cours de ce travail :

Monsieur LANNOO qui m'a constamment guidé. Ses conseils et son exigence de rigueur m'ont été très précieux,

Monsieur ESCAIG qui a dirigé ce travail,

Monsieur FOURET qui a accepté la présidence du Jury,

Messieurs BENSOUSSAN, FAUQUEMBERGUE, SEBENNE, TRAN MINH DUC qui ont accepté de faire partie du Jury,

Monsieur LEMAN qui m'a accueilli dans son laboratoire,

G. ALLAN qui m'a aidé de ses conseils pour la mise en oeuvre des calculs numériques,

G. HOLLINGER et M. PERTOSA qui, par leurs suggestions et leurs critiques ont influé sur l'orientation de la première partie,

P. LENGART, F. HOTTIER et J.B. THEETEN qui m'ont donné l'idée de certains calculs,

P. MASRI qui m'a informé de résultats non publiés,

Mesdames LANNOO et LEMAN qui ont assuré la frappe de cette thèse,

Les membres de l'équipe de Physique des Solides de l'I.S.E.N. pour l'ambiance sympathique que j'y ai trouvée.

Je remercie aussi les organismes et institutions qui m'ont fourni les moyens de réaliser ce travail :

l'Institut Supérieur d'Electronique du Nord (ISEN). L'accueil que j'y ai rencontré, les soutiens que j'y ai trouvés, la confiance qui m'y a été accordée m'ont beaucoup aidé,

le C.N.E.T. et la D.R.E.T. qui ont apporté leur appui financier pour certaines études.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : LE CADRE MATHÉMATIQUE : PRÉSENTATION DE LA MÉTHODE DES INTERACTIONS EFFECTIVES	3
I.1. La méthode des interactions effectives	4
I.2. Cas des fonctions d'onde non orthogonales	7
Conclusion	11
 <u>1ère PARTIE</u>	
ÉTUDE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE SiO_2 , SiO_x ET DE L'INTERFACE Si/SiO_2	12
POSITION DU PROBLÈME	13
CHAPITRE II : DÉTERMINATION ANALYTIQUE DES LIMITES DE BANDES DE SiO_2 : APPLICATION À LA PARAMÉTRISATION DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE.	20
II.1. Réduction de l'Hamiltonien	20
II.1.1. Notations et modèles	21
II.1.2. Calcul des interactions effectives intra- atomiques	25
II.1.3. Calcul des interactions effectives inter- atomiques	27
II.2. Calcul des limites de bandes	28
II.3. Discussion	32
II.3.1. Étude sans recouvrements	32
II.3.2. Étude avec recouvrements	35
Conclusion	39

CHAPITRE III : DENSITES D'ETATS DE SiO ₂	40
III.1. Présentation de la méthode de calcul	40
III.1.1. Calcul de la fonction de Green du réseau de Bethé	41
III.1.2. Calcul des fonctions de Green du tétra- èdre central	48
III.1.3. Calcul des densités d'états	52
III.2. Résultats. Discussion	53
III.2.1. Validité de la description par des réseaux de Bethe	53
III.2.2. Rôles des interactions π	55
III.2.3. Influence de la variété cristalline ...	55
III.2.4. Etude des densités d'états partielles ..	57
Conclusion	61
CHAPITRE IV : STRUCTURE ELECTRONIQUE DES SYSTEMES SiO _x ET DE L'INTERFACE Si-SiO ₂	62
IV.1. Les calculs	66
IV.2. Résultats	72
IV.3. Etude de l'influence de quelques éléments du calcul	77
IV.3.1. Influence de la distribution des cellules centrales	77
IV.3.2. Evolution de la structure électronique d'un tétraèdre avec le milieu dans lequel il est inséré	80
Conclusion	84
CONCLUSION DE LA 1ère PARTIE	85

2ème PARTIE

ELEMENTS POUR UNE CLASSIFICATION DES DEFAUTS DE SURFACE DES SEMICONDUCTEURS TETRAEDRIQUES	87
INTRODUCTION ET POSITION DU PROBLEME	88

CHAPITRE V : UN EXEMPLE : LES SURFACES (111) DU SILICIUM ET LES MARCHES ($\bar{1}\bar{1}2$) DE CES SURFACES	91
V.1. Le modèle : application à la surface parfaite ..	94
V.2. Etats de surface induits par les marches	101
Conclusion	110
CHAPITRE VI : CALCUL DES PARAMETRES DU MODELE A DEUX DIMENSIONS :	
I. VALEURS DE REFERENCE	111
VI.1. Modèle pour le cristal parfait	112
VI.1.1. Description	112
VI.1.2. Choix des paramètres. Structure de bande	115
VI.2. Nature et symétrie des surfaces (110)	117
VI.2.1. Géométrie et symétrie de la surface ..	117
VI.2.2. Changements d'axes	121
VI.2.3. Changements de base	123
VI.3. Calculs des états de surface : méthode des fonctions de Green	124
VI.4. Etude des états de surface : méthode approchée.	127
VI.5. Résultats	131
Conclusion	137
CHAPITRE VII : CALCULS DES PARAMETRES DU MODELE A DEUX DIMEN- SIONS :	
II. METHODES APPROCHEES	138
VII.1. Calcul des interactions interatomiques 1er cas : une seule orbitale pendante par atome	140
VII.2. Calcul des interactions interatomiques 2ème cas : atomes à deux orbitales pendantes ..	150
VII.3. Généralisation aux surfaces présentant des défauts	160
Conclusion	164

CHAPITRE VIII : OCCUPATION DES ETATS DE DEFAUTS :	
CONDITIONS REQUISES PAR L'EQUILIBRE ELECTROSTATIQUE	165
VIII.1. Equilibre électrostatique : un exemple	167
VIII.2. Conséquence de la condition d'équilibre : occupa- tion des états	176
Conclusion	180
CHAPITRE IX : APPLICATION A L'INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	182
IX.1. Les faces vicinales Ga (001) de GaAs	183
IX.2. Les défauts intrinsèques de surface (110) des semiconducteurs III.V.	189
Conclusion	194
CONCLUSION DE LA 2ème PARTIE	195
CONCLUSION GENERALE	198
APPENDICE A	201
APPENDICE B	204
APPENDICE C	206
APPENDICE D	208
APPENDICE E	210
APPENDICE F	211
APPENDICE G	214
APPENDICE H	215
APPENDICE I	217
BIBLIOGRAPHIE	219

INTRODUCTION

Depuis une dizaine d'années, un intérêt considérable s'est manifesté pour l'étude de systèmes caractérisés par une structure locale plutôt que par un ordre à longue portée : Défauts ponctuels¹, surfaces, défauts à la surface des semiconducteurs tétraédriques^{2,3}; semiconducteurs vitreux ou amorphes⁴ : Si, Se, Te, SiO_x ^{5,6}, GeSe_x ^{7,10}, GeS_2 ¹⁰, $\text{GeS}^{10,11}$, GeTe_x ^{12,13}. Pour tous ces systèmes, un modèle très simple^{14,16}, en termes d'orbitales pendantes, ou un calcul de type moléculaire permettent d'interpréter qualitativement les principales propriétés expérimentales. Simultanément, la disparition de la symétrie de translation rend le calcul en pseudopotentiel très difficile, voire impossible. L'étude théorique de la structure électronique de ces systèmes s'est donc orientée vers des améliorations du modèle simple, provoquant un regain d'intérêt pour l'approximation des liaisons fortes, et amenant un renouvellement des méthodes utilisées¹⁷. Parmi les nouvelles techniques développées, l'une d'entre elles, "la méthode des interactions effectives¹⁸⁻²⁶", s'est révélée particulièrement fructueuse. Dans ce travail nous proposons d'illustrer sur divers exemples les possibilités de cette méthode, sur un plan formel par l'obtention de résultats généraux et aussi d'un point de vue plus pratique par l'analyse quantitative des résultats expérimentaux.

Dans un chapitre préliminaire, nous présenterons le cadre mathématique utilisé. Nous rappellerons d'abord le principe de la méthode des interactions effectives, que nous justifierons à l'aide du Formalisme des fonctions de Green. Puis nous généraliserons les résultats obtenus de

façon à les rendre applicables dans les cas où les fonctions d'onde atomiques ne sont plus orthogonales. Le reste du travail sera divisé en deux parties indépendantes.

La première sera consacrée à l'étude des systèmes Silicium-Oxygène : Oxydes Stoechiométriques SiO_2 amorphes, sous oxydes SiO_x , interface Si- SiO_2 . Sur ces exemples, nous montrerons comment la méthode permet de rendre compte du caractère local de la structure électronique de ces systèmes. L'étude des sous-oxydes et de l'interface nous permettra de souligner quelques aspects importants de leur structure électronique. Au cours de cette étude, nous aurons l'occasion de constater le caractère simple et facile à mettre en oeuvre des calculs. Malgré cette simplicité nous obtiendrons une description quantitativement correcte de la structure électronique de SiO_2 tout en limitant le nombre des paramètres utilisés qui sera beaucoup plus faible que dans la plupart des ajustements analogues.

Dans la seconde partie, nous emploierons la même méthode pour dégager des éléments de classification des défauts intrinsèques de surface des semiconducteurs IV, et III-V. Nous montrerons que la position des états liés dans la bande interdite peut être déduite de l'étude de quatre situations fondamentales. La recherche de la condition de stabilité électrostatique permettra, pour les défauts présentant une symétrie de translation, de préciser l'occupation de ces états. Nous discuterons enfin les résultats expérimentaux à la lumière de ces conclusions.

CHAPITRE I

LE CADRE MATHÉMATIQUE :

PRESENTATION DE LA METHODE DES INTERACTIONS EFFECTIVES

Dans ce chapitre nous nous attacherons à préciser le cadre général qui sera utilisé dans la suite de ce travail. Dans un premier paragraphe nous présenterons le principe général de la méthode des interactions effectives. Pour justifier la démarche adoptée nous utiliserons la méthode la plus simple. Celle-ci est basée sur le formalisme des fonctions de Green dont nous rappellerons les résultats les plus importants. Dans le second paragraphe nous généraliserons le traitement précédent, pour le rendre applicable lorsque les fonctions d'onde utilisées ne sont pas orthogonales. Cette possibilité nous sera indispensable pour l'étude des oxydes SiO_x .

I.1 LA METHODE DES INTERACTIONS EFFECTIVES

Le but de la méthode que nous voulons discuter est d'étendre les modèles qualitatifs simples (en termes de molécules ou d'orbitales pendantes) qui ne mettent qu'un nombre relativement faible d'orbitales (par rapport au nombre total d'orbitales du système) pour les rendre plus quantitatifs. En l'absence de symétrie de translation dans la plupart des systèmes étudiés, la résolution exacte des équations pour ce système est en général impossible. La méthode des interactions effectives permet de garder la simplicité formelle des modèles qualitatifs, mais en modifiant les paramètres de ces modèles (qui prendront des valeurs "effectives" dépendant de l'énergie) de les rendre plus réalistes.

Mathématiquement, partant d'un hamiltonien global du système H décomposé sous la forme matricielle :

$$H = \begin{pmatrix} H_1 & , & V \\ V^+ & , & H_2 \end{pmatrix} \quad (1)$$

où H_1 est l'hamiltonien du sous-système utilisé dans le modèle qualitatif,
 H_2 , l'hamiltonien du reste du système
 V , le potentiel qui couple les deux sous-systèmes
 V^+ , son adjoint

On écrit ~~l'~~ l'équation

$$\det (H - EI) = 0 \quad (2)$$

(det = déterminant, I opérateur unité) qui donne les énergies E des états propres du système, sous la forme équivalente :

$$\det (H'_1 - EI_1) = 0 \quad (3)$$

où H'_1 est un hamiltonien de même taille que H_1 et agissant sur les mêmes orbitales, défini par :

$$H'_1 = H_1 + V (EI_2 - H_2)^{-1} V^+ \quad (4)$$

I_1 et I_2 sont les opérateurs unités sur les deux sous-ensembles.

L'intérêt de cette transformation vient de ce que, puisque l'hamiltonien H_1 décrit qualitativement assez bien la situation expérimentale, le terme additionnel dans (4) doit être relativement faible et peut être calculé de façon approchée. On voit que la formulation adoptée est beaucoup plus générale et permet de ramener l'étude n'importe quel hamiltonien, à celle d'un hamiltonien effectif agissant sur un sous ensemble particulier du système. La seule difficulté possible surgira, le cas échéant, du calcul de $(EI_2 - H_2)^{-1}$. En retour de la simplification obtenue, H'_1 dépend de l'énergie de sorte que (3) doit être résolue de façon self-consistante.

Pour démontrer l'équivalence des relations (2) et (3) la façon la plus simple de procéder est d'utiliser le formalisme des fonctions de Green^{27,28}. En outre, cette formulation permet de calculer facilement les densités

d'états partielles, très difficiles à faire apparaître autrement. Nous allons donc rappeler maintenant les principaux éléments de ce formalisme avant de l'appliquer à notre cas particulier. A un hamiltonien H on associe l'opérateur de Green correspondant $G(E)$ par :

$$G(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0} (EI - H + i\eta I)^{-1} \quad (5)$$

où E est l'énergie considérée et I l'opérateur unité. Le calcul des éléments de matrice de G fournit les informations les plus importantes et notamment les densités d'états partielles. La densité d'états partielle dans l'état $|i\rangle$ s'écrit en effet :

$$n_i^+(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle i | G(E) | i \rangle \quad (6)$$

où Im signifie que l'on prend la partie imaginaire de l'expression considérée. La densité d'états totale $n(E)$ s'écrit :

$$n(E) = \sum_i n_i^+(E) \quad (7)$$

Soit maintenant un système de fonctions de Green g , soumis à une perturbation V , et désignons par G la fonction de Green du système perturbé : la relation de Dyson permet de calculer G en fonction de g et V ; on a entre opérateurs :

$$G = g + gVG \quad (8)$$

Partant de (7) et (8) on peut calculer la variation $\Delta N(E)$ du nombre d'états d'énergie inférieure ou égale à E due à la perturbation ; on trouve que :

$$\Delta N(E) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \text{Log} \det (I - gV) \quad (9)$$

De (9) il résulte que les énergies des états liés créés par la perturbation sont les solutions hors des bandes permises de l'équation :

$$\det (I - gV) = 0 \quad (10)$$

Nous allons maintenant appliquer ces relations au cas d'une perturbation qui couple deux sous-ensembles autrement indépendants. Pour séparer nettement dans la notation les fonctions d'ondes de chacun des ensembles, nous affecterons les indices latins aux fonctions d'onde du

premier ensemble, et les indices grecs à celles du second ensemble. Développant (8), il vient :

$$\begin{aligned}
 G_{ij} &= g_{ij} + \sum_{k,\alpha} g_{ik} V_{k\alpha} G_{\alpha j} \\
 G_{i\alpha} &= \sum_{j,\beta} g_{ij} V_{j\beta} G_{\beta\alpha} \\
 G_{\alpha i} &= \sum_{\beta j} g_{\alpha\beta} V_{\beta j} G_{ji} \\
 G_{\alpha\beta} &= g_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma,i} g_{\alpha\gamma} V_{\gamma i} G_{i\beta}
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

Eliminant les $G_{\alpha i}$ entre la première et la troisième équation, on peut écrire :

$$G_{ij} = g_{ij} + \sum_{k,l} g_{ik} U_{kl} G_{lj}
 \tag{12}$$

où l'on a posé :

$$U_{kl} = \sum_{\alpha,\beta} V_{k\alpha} g_{\alpha\beta} V_{\beta l}
 \tag{13}$$

L'équation¹² est le développement de (8) pour une perturbation U qui n'affecterait que les fonctions du premier ensemble.

La situation que nous venons d'examiner est exactement celle de l'hamiltonien (1). En l'absence du potentiel V (et V^+) les deux ensembles sur lesquels s'appliquent H_1 et H_2 sont indépendants. Le potentiel V (et V^+) couple les deux ensembles. Le résultat (13) montre que tout se passe comme si l'ensemble 1 était soumis à un hamiltonien effectif H'_1 égal à :

$$H'_1 = H_1 + U
 \tag{14}$$

avec :

$$U = V G_{RS} V^+
 \tag{15}$$

où G_{RS} est la fonction de green du reste du système (ici G_2).

Ceci justifie bien le résultat annoncé (2) et (3). En outre (13) montre que les densités d'états partielles sur cet ensemble sont les mêmes que celles que l'on obtiendrait à l'aide de l'hamiltonien H_1' .

I.2 CAS DES FONCTIONS D'ONDES NON ORTHOGONALES

Nous allons maintenant étendre ce résultat au cas où les fonctions d'ondes atomiques ne sont plus orthogonales. On peut à nouveau définir un opérateur de Green G mais, à la différence de ce qui se passe avec des fonctions orthonormées, on peut associer à G (comme à tout autre opérateur) trois matrices différentes G_k , G_m et G_c suivant que l'on considère les composantes contravariantes G^{ij} , mixtes G_i^j ou covariantes G_{ij} . Ces composantes sont définies par :

$$\begin{aligned}
 G &= \sum_{i,j} G^{ij} |i\rangle\langle j| \\
 G|i\rangle &= \sum_j G_i^j |j\rangle \\
 G_{ij} &= \langle i|G|j\rangle
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

Dans une base orthonormée, ces matrices sont égales. Dans le cas général, elles sont reliées entre elles par les relations

$$\begin{aligned}
 G_m &= G_k I_c \\
 G_c &= I_c G_m \\
 G_k &= G_m I_k \\
 G_m &= I_k G_c
 \end{aligned}
 \tag{17}$$

où I_c , représentation covariante de l'identité est formée des recouvrements $\langle i|j\rangle$; la matrice I_k représentation contravariante de l'identité est l'inverse de I_c ; I_m la représentation mixte de cet opérateur est la matrice unité. Il importe donc de spécifier à chaque étape la représentation obtenue, et la représentation que l'on désire calculer.

Dans ce but il nous faut tout d'abord préciser quelle matrice contient les informations importantes. Pour cela nous utiliserons l'invariance de la trace (Tr) de G_m lors d'un changement de base. On trouve que, dans une base orthonormée :

$$-\frac{1}{\pi} \text{Im Tr } G_m = \sum_i n_i(E) \quad (18)$$

est la somme des densités d'états partielles, et représente donc la densité d'états totale $n(E)$ du système. Expriment $n(E)$ dans une base quelconque, il vient :

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } \sum_i G_i^i(E) \quad (19)$$

Il est naturel d'écrire que $n(E)$ est encore la somme des densités partielles $n_i(E)$ sur les états i . Dans ces conditions, il vient :

$$n_i(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G_i^i(E) \quad (20)$$

Cette relation constitue une extension de (6) au cas d'une base quelconque. Il importe toutefois de noter que cette densité d'états n'est pas strictement localisée sur l'état $|i\rangle$. Pour un cristal on peut montrer que la densité d'états associée à une orbitale atomique est localisée sur la fonction de Wannier correspondante. (voir appendice A). Sur cet exemple, on voit que l'étalement de la densité ne s'effectue que sur les orbitales immédiatement voisines de l'état $|i\rangle$ considéré.

Il résulte des considérations précédentes que seule la matrice G_m contient les informations que l'on désire connaître. C'est donc cette matrice que l'on doit calculer. En général, les quantités directement accessibles sont les composantes covariantes de l'hamiltonien H_c et de l'opérateur identité I_c . A partir de ces quantités il est possible de calculer G_m en deux étapes :

1) A partir des définitions (5) et (16) on a :

$$G_k (EI_c - H_c) = I_m \quad (21)$$

où I_m est la matrice unité. G_k est l'inverse de $(EI_c - H_c)$.

2) G_k étant connue, la valeur de G_m en découle en utilisant l'une des relations (17) :

$$G_m = G_k I_c \quad (22)$$

Le processus utilisé présente l'avantage de nécessiter l'inversion de $(EI_c - H_c)$ seulement. C'est cette propriété qui permettra de généraliser les règles habituelles de calcul.

En particulier la relation de Dyson (8) qui exprime la fonction de Green d'un système soumis à une perturbation par rapport à la fonction de Green g du système non perturbé devient :

$$G_k = g_k + g_k (V_c - EI_c) G_k \quad (23)$$

où V est l'hamiltonien perturbateur et ΔI_c la modification de la matrice des recouvrements liée à la perturbation.

On voit que dans (23) seules apparaissent les composantes contravariantes des opérateurs de Green et les composantes covariantes du potentiel. En outre on doit remplacer le terme V par $(V_c - \Delta I_c E)$. Avec ces restrictions toute l'algèbre habituelle des fonctions de Green reste applicable. Toutefois, cette algèbre permet seulement d'accéder à G_k ; la relation (17) s'écrit alors dans ce cas :

$$G_m = G_k (I_c + \Delta I_c) \quad (24)$$

Il est alors possible de montrer que la variation $\Delta N(E)$ du nombre d'états d'énergie inférieure à E s'écrit :

$$\Delta N(E) = \frac{1}{\pi} \text{Im Log det} [I_m - g_k (V_c - EI_c)] - \frac{1}{\pi} \text{Im Log det} [I_k (I_c + \Delta I_c)] \quad (25)$$

où I_m , I_k , I_c sont les représentations de l'identité avant perturbation.

Dans (25) seul le premier terme est significatif. Le second, constant, n'intervient que pour vérifier la condition :

$$\lim_{E \rightarrow \pm \infty} \Delta N(E) = 0 \quad (26)$$

Il est possible d'appliquer ces résultats au cas d'une perturbation couplant deux ensembles initialement indépendants. Comme dans le cas de fonctions orthonormées, on trouve que l'étude d'une telle perturbation se

ramène à celle d'une perturbation effective sur un seul ensemble. Toutefois cette perturbation est maintenant caractérisée par un potentiel effectif U et d'un recouvrement effectif D (Appendice B) dépendants de l'énergie. Avec les mêmes notations qu'en (11), (12), (13), (14) et (23), on trouve :

$$\begin{aligned}
 U_{kl} &= \sum_{\alpha, \beta} (V_{k\alpha} - E\Delta I_{k\alpha}) g^{\alpha\beta} v_{\beta l} \\
 D_{kl} &= \sum_{\alpha, \beta} (V_{k\alpha} - E\Delta I_{k\alpha}) g^{\alpha\beta} \Delta I_{\beta l}
 \end{aligned}
 \tag{27}$$

A partir de (21), (23) et (27), il est clair que pour le calcul des représentations contravariantes des opérateurs de Green, et des représentations covariantes des hamiltoniens, le formalisme du §I (valable pour des fonctions d'ondes orthonormées) reste valable à condition de remplacer les éléments de matrice de H_c par des éléments correspondants de $(H_c - EI_c)$. Dans la suite de ce travail, lorsqu'aucune ambiguïté ne sera possible, nous utiliserons toujours la notation simplifiée valable si les fonctions d'onde sont orthonormées, et nous ferons apparaître les expressions complètes seulement au début et à la fin du calcul. Cela évitera d'alourdir inutilement les expressions, sans restreindre la généralité du traitement. Les recouvrements I_{ij} n'interviendront explicitement que lorsqu'on voudra calculer les représentations mixtes de G et les densités d'états correspondantes.

Conclusion

Nous disposons maintenant d'une méthode de calcul permettant d'améliorer les modèles qualitatifs simples, tout en gardant la même structure formelle des équations. Nous allons maintenant examiner sur des exemples la façon de mettre en oeuvre le cadre mathématique présenté ici.

1ÈRE PARTIE

ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE SiO_2 , SiO_x

ET DE L'INTERFACE Si/SiO_2

POSITION DU PROBLEME

Dans cette première partie nous nous intéresserons à l'étude de la structure électronique des oxydes de Silicium. Nous considérerons le cas de l'oxyde stochiométrique SiO_2 puis celui des sous-oxydes SiO_x .

Examinons tout d'abord la situation expérimentale pour SiO_2 . Deux aspects sont particulièrement frappants : la diversité des formes cristallines, et simultanément la stabilité des principales propriétés. Le tableau I illustre ces deux aspects. On voit qu'à l'exception de la stishovite, l'ordre local est identique pour toutes les variétés cristallines: Chaque atome de silicium est entouré d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène. Chaque atome d'oxygène est entouré de deux atomes de silicium. En outre la longueur d'une liaison Si-O varie peu. Les différences proviennent de la disposition relative des tétraèdres SiO_4 . Celle-ci peut être caractérisée par deux angles : (Fig. 1)

- θ entre deux liaisons SiO issues d'un même atome d'oxygène
- α qui caractérise la position relative de deux plans SiOSi ayant un atome de Silicium en commun (voir Appendice C).

Si les valeurs de θ sont relativement bien connues, les valeurs de α sont généralement mal définies. Sur la figure 2 nous comparons les formes des spectres de photoémission en rayons X obtenus pour le quartz et pour la silice amorphe⁵. On voit que la position relative et la largeur des différentes bandes de valence sont identiques dans les deux cas.

Nom	Symétrie	Structures	Paramètres cristallins (Å)	Z _O	Z _{Si}	d (Å)	θ	N _m
Quartz α	P3 ₁ 21 ou P3 ₂ 21	C8, α	a = 4,93343 c = 5,40506	4	2	1,603 1,601	143,9°	3
Quartz β	P6 ₂ 22 ou P6 ₄ 22	C8, β	a = 5,01 c = 5,47	4	2	1,63	144	3
Tridymite β	P6 ₃ /m mc	C 10	a = 5,04 c = 8,24	4	2	1,52		4
Tridymite α	F m m ou F m m m ou F 222	Hexagonale	a = 30,08 c = 49,08	4	2			864
Cristobalite α	P4 ₁ 2 ₁ un peu distordue		a√2 = 7,03	4	2	1,601 1,608 1,59	146,8°	4
Cristobalite β	P2 ₁ 3	Cubique	a = 7,1473	4	2	1,55	180°	8
Stishovite	P4 ₂ /m m m	Quadratique		6	3	1,77		2
Keatite	P4 ₁ 2 ₁ ou P4 ₃ 2 ₁	Quadratique	a = 7,46 c = 8,61	4	2	1,57 1,61		12
Melanc phlogite	P4 ₂ 3 2	Cubique	a = 13,41	4	2			48
Silice fibreuse				4	2		120°	
Caesite		Monoclinique		4	2	1,63	139°	
Verre				4	2	1,60	150°	

TABLEAU I - Principales propriétés cristallographiques des différentes variétés de SiO₂. Z_{Si} = nombre d'atomes de Silicium entourant un atome d'Oxygène. Z_O = nombre d'atomes d'Oxygène entourant un atome de Silicium. d = longueur de la liaison SiO. θ (voir fig. 1). N_m = nombre de molécules par maille.

Les résultats ont été extraits des compilations de LANNOO et BENSOUSSAN²⁰, REVESZ²⁹, PANTELIDES et HARRISON³⁰.



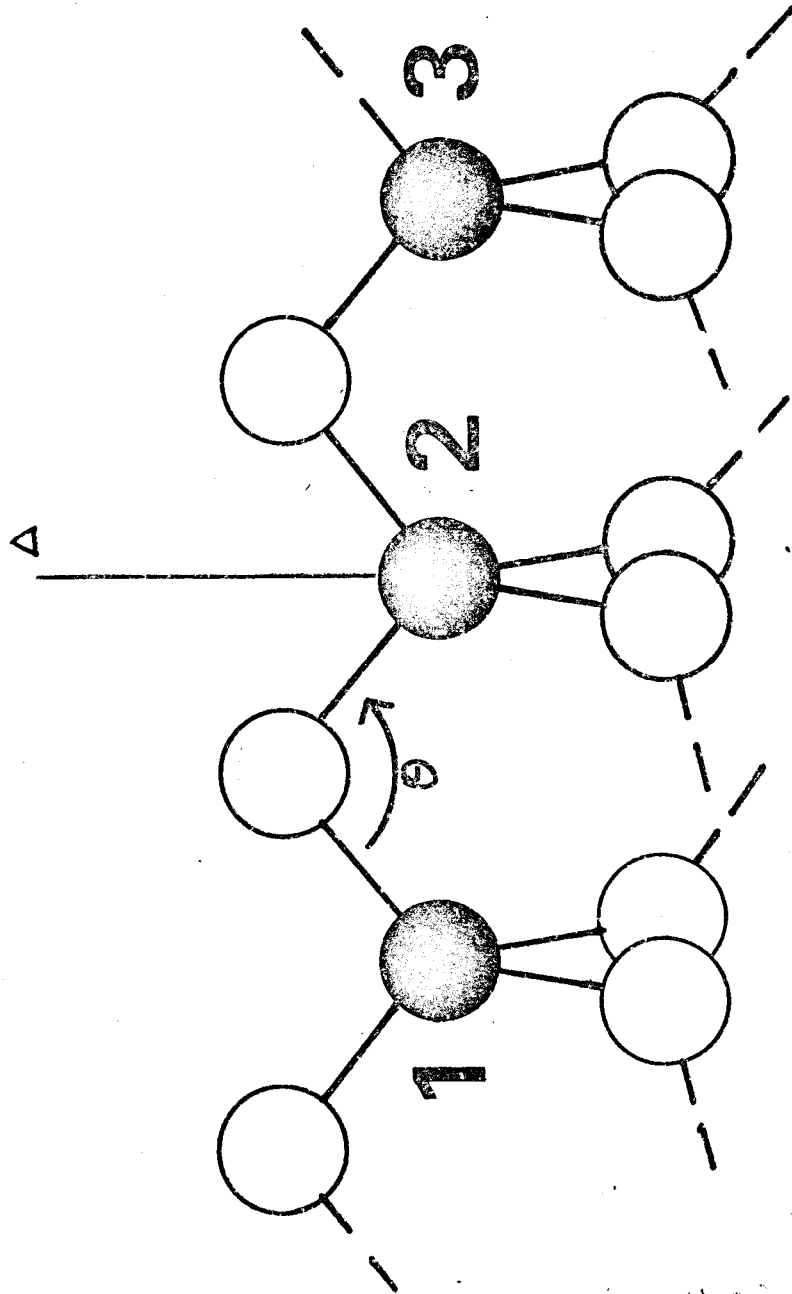


FIGURE 1 : Ordre local dans SiO₂.
 En noir les atomes de Silicium
 En blanc les atomes d'oxygène
 La figure est représentée pour $\alpha = 0$.
 Pour une valeur différente de α les atomes de Silicium 1 et 3 "sortiraient" du plan Osio de la figure.

Des résultats analogues ont été obtenus par d'autres auteurs et en photo-émission U.V.^{31,32}. Dans le cas du quartz on observe simplement l'apparition de structures fines dans la densité d'états. La remarquable stabilité de l'ordre local d'une part, et de la structure électronique de la bande de valence d'autre part, suggèrent qu'il doit être possible de calculer cette structure électronique dans un modèle de liaisons fortes ne faisant intervenir que des interactions entre premiers voisins. Les calculs de LANNOO et BENSOUSSAN^{19,21} ont montré que le modèle le plus simple de ce type permettait d'interpréter qualitativement cette structure pour SiO_2 et un grand nombre de composés similaires. Des résultats analogues ont été obtenus par PANTELIDES et HARRISON³⁰. Des calculs moléculaires sur SiO_4 et Si_2O confirment aussi le caractère essentiellement local de la structure électronique^{15,33,37}. Cependant aucune description quantitativement correcte n'a été obtenue dans ce cadre. Cet accord n'a été atteint qu'en utilisant des modèles plus complexes incluant des interactions plus lointaines entre atomes seconds et même troisièmes voisins^{17,34-36}. Les inconvénients de ces modèles viennent de ce que leur application nécessite, implicitement, la définition de paramètres structuraux sur lesquels aucune information précise n'est disponible. Ils conduisent à accroître la complexité des calculs, sans que cette complexité soit justifiée par l'inclusion d'éléments physiques très significatifs. Nous nous proposons d'étudier systématiquement la possibilité d'ajuster les paramètres de liaisons fortes pour obtenir un accord quantitatif satisfaisant avec les résultats expérimentaux. Pour cela, nous montrerons au chapitre II qu'en négligeant les interactions π il est possible d'exprimer les limites des bandes sous forme analytique. Utilisant les expressions obtenues, nous montrerons qu'un accord satisfaisant sur la position et la largeur des bandes de valence, et la largeur de la bande interdite principale n'est possible que si l'on introduit dans le calcul les recouvrements entre orbitales d'atomes voisins. Incluant ces termes, nous déterminerons les paramètres qui conduisent au meilleur accord d'ensemble. Au chapitre III nous calculerons les densités d'états partielles et totales correspondant à ce jeu de paramètres. Discutant les résultats obtenus, nous constaterons que l'accord avec les spectres expérimentaux est globalement satisfaisant. Les écarts observés existent également pour des modèles "plus réalistes".

Au chapitre IV nous nous attacherons à utiliser notre modèle de SiO_2 pour l'étude de l'interface Si- SiO_2 qui a suscité depuis très longtemps un intérêt constant. Pour guider notre démarche nous partirons

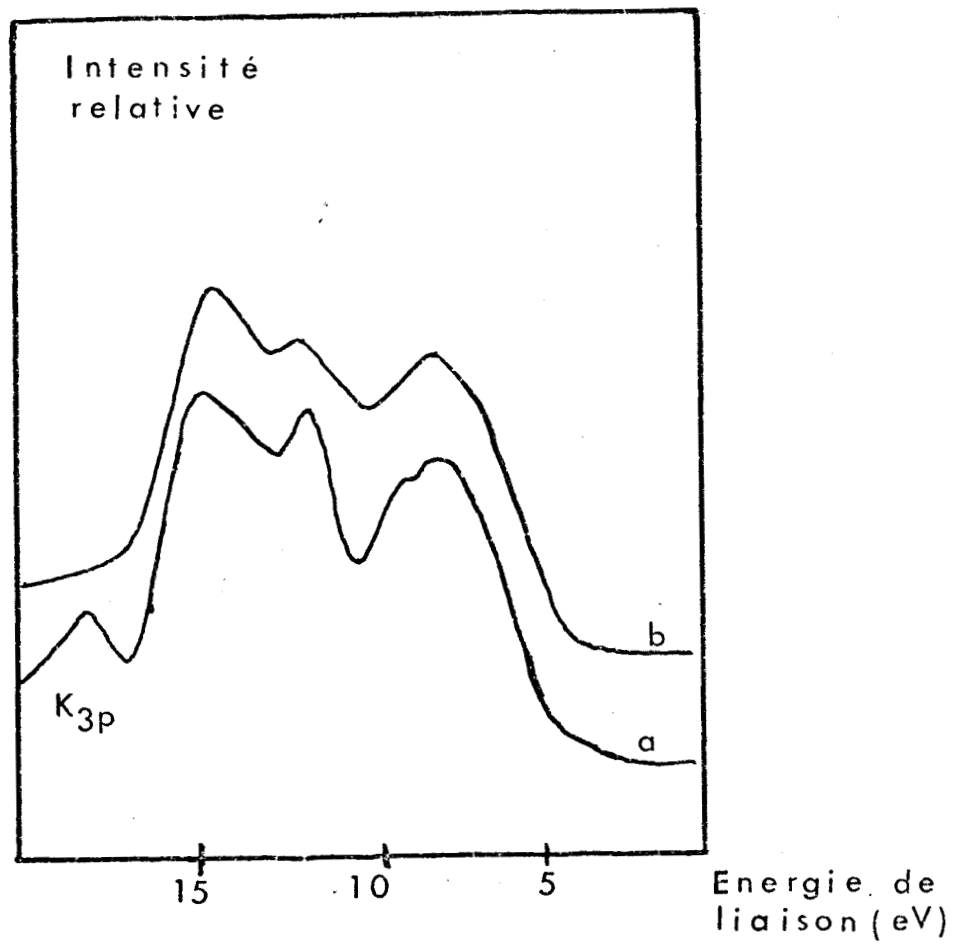


FIGURE 2 : Spectre de Photoémission X de SiO₂
 (Raie K_{3p} de l'Aluminium) d'après HOLLINGER⁵

- a) Quartz α
- b) Système amorphe.



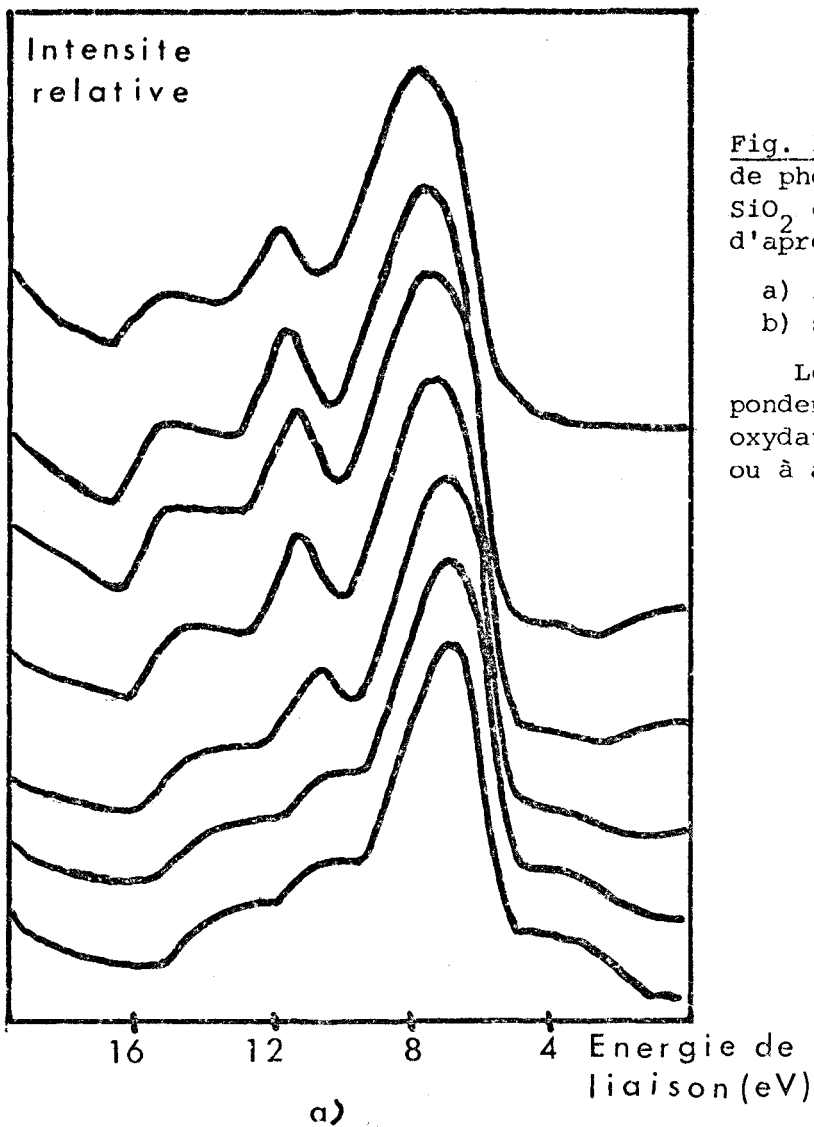
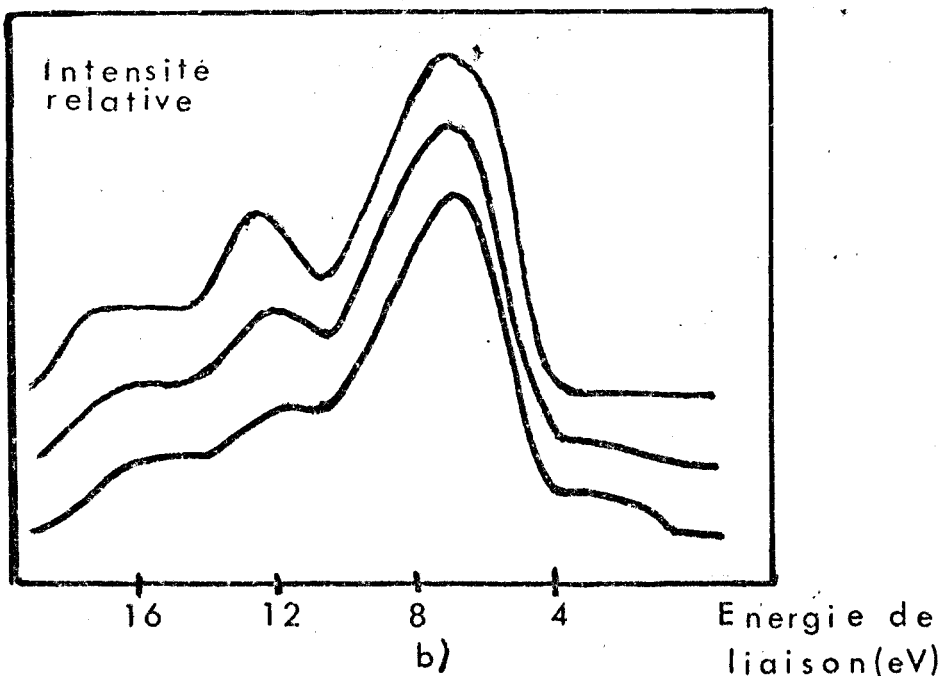


Fig. 3 : Comparaison des spectres de photoémission UV de l'interface SiO_2 et des sous-oxydes SiO_x d'après HOLLINGER⁵.

- a) interface Si/SiO_2
- b) sous-oxydes SiO_x

Les différentes courbes correspondent, de bas en haut, à une oxydation croissante de l'interface ou à augmentation de X(b).



de la remarquable ressemblance, déjà notée par HOLLINGER⁵, entre les spectres de photoémission UV (Fig. 3). On voit que lors de l'oxydation du Silicium, des systèmes SiO_x et de l'interface Si-SiO_2 on observe l'apparition progressive de structures dont les positions se décalent vers les basses énergies lorsque l'oxydation se poursuit. En comparant avec les spectres des sous-oxydes SiO_x on constate que les mêmes tendances sont observées lorsque l'on augmente la valeur de x . La correspondance très nette entre les deux résultats ainsi que la très grande similitude des positions et des largeurs de ces structures suggèrent clairement que les phénomènes physiques mis en jeu sont les mêmes pour les deux systèmes. Dans ces conditions nous essaierons d'abord d'étendre notre calcul au cas des sous oxydes homogènes puis, dégageant les phénomènes qui entrent en jeu dans ce cas, d'en déduire quelques conclusions pour l'interface.

CHAPITRE II

DETERMINATION ANALYTIQUE DES LIMITES DES BANDES DE SiO_2 . APPLICATION A LA PARAMETRISATION DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE.

La première étape de ce travail a été de déterminer des paramètres de liaisons fortes aux premiers voisins qui permettent de décrire de façon précise la structure de bandes de SiO_2 .

Nous avons procédé en trois temps :

- A l'aide de la méthode des interactions effectives, nous avons ramené le calcul à un autre plus simple ne faisant intervenir que les orbitales des atomes de Silicium.

- Ce résultat étant atteint, nous avons déterminé dans ce cas les limites de bandes, sous une forme analytique.

- Nous avons utilisé ensuite ces expressions pour déterminer les paramètres permettant d'ajuster le mieux possible la structure de bande théorique aux résultats expérimentaux.

II.1 REDUCTION DE L'HAMILTONIEN

Dans la première phase de ce calcul il nous faut montrer qu'il est possible de réduire l'hamiltonien de SiO_2 à un autre plus simple ne mettant en jeu que les orbitales des atomes de Silicium. Après avoir

précisé le modèle utilisé, et spécifié les paramètres du problème, nous décomposerons l'hamiltonien en sous-blocs atomiques, auxquels il sera facile d'appliquer la méthode des interactions effectives. La forme simple obtenue nous permettra d'exprimer sous forme analytique successivement les contributions intraatomiques et interatomiques.

II.1.1 Notations et modèle

Les orbitales de valence que nous avons utilisées sont les fonctions d'onde 2s et 2p des atomes d'oxygène, et les fonctions 3s et 3p des atomes de Silicium. Nous désignerons par E's, E'p, Es et Ep les énergies atomiques correspondantes. Dans un modèle de liaisons fortes limite aux atomes premiers voisins les seules interactions interatomiques sont les β_{ss} , β_{sO} , β_{Os} , β_{OO} et $\beta_{\pi\pi}$ illustrées sur la figure 4. En outre, nous incluons, les recouvrements correspondants S_{ss} , S_{sO} , S_{Os} , S_{OO} , $S_{\pi\pi}$. La notation est celle utilisée par Slater et Koster²⁷. Pour éviter d'alourdir inutilement les calculs, nous avons adopté la notation abrégée valable pour des orbitales orthogonales. Comme nous l'avons déjà indiqué au Chapitre I, ceci ne restreint pas la généralité du traitement. Dans les calculs de ce chapitre, nous négligerons en outre les interactions π nous réservant d'examiner leur importance au chapitre III.

La figure 1 illustre la géométrie du système. La disposition des atomes de Silicium est identique à celle qui est observée pour le Silicium pur. Chaque atome est au centre d'un tétraèdre d'atomes identiques. A la différence de ce qui se passe dans le covalent, la liaison entre ces atomes n'est plus directe, mais s'effectue par l'intermédiaire des atomes d'oxygène. Le théorème que nous avons établi au chapitre précédent fournit un cadre adéquat pour exprimer cette propriété sous une forme mathématique. Il permet d'éliminer les orbitales des atomes d'oxygène et de ramener l'étude du système à celui d'un hamiltonien effectif, H'_1 défini sur les seules orbitales des atomes de Silicium. D'après (14) et (15) H'_1 s'écrit :

$$H'_1 = H_1 + U \quad (28)$$

où H_1 est l'hamiltonien réel sur les atomes de Silicium et U le potentiel effectif s'écrit :

$$U = V G_2 V^+ \quad (29)$$

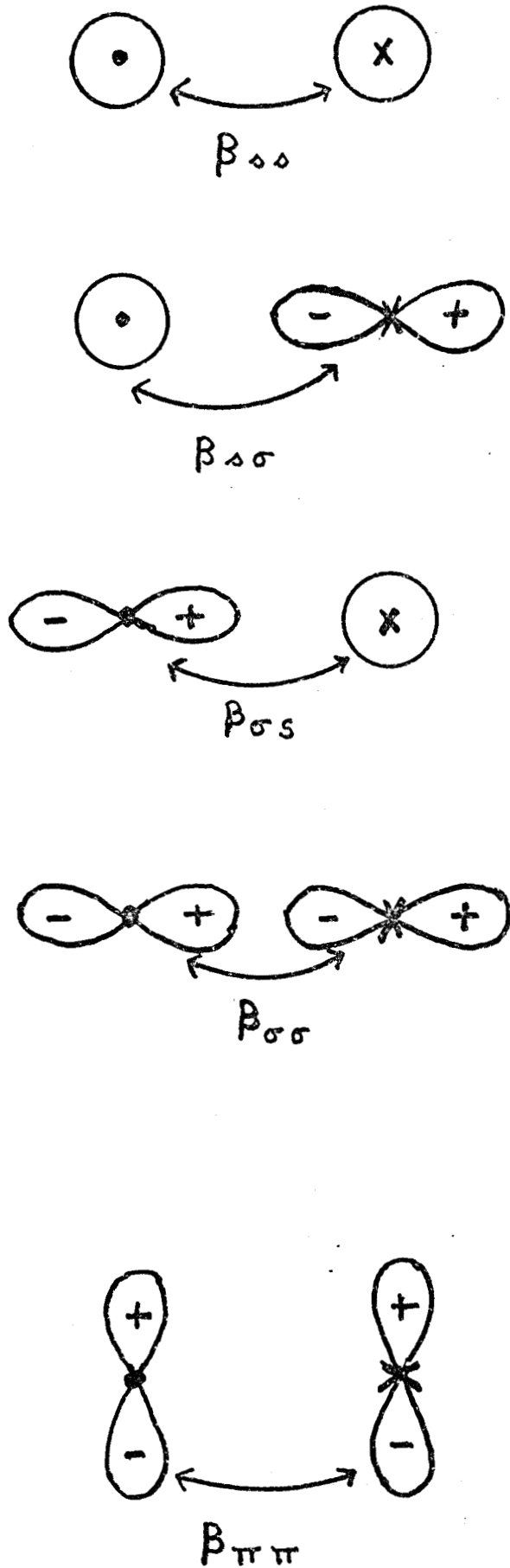


FIGURE 4 : Définitions des paramètres au modèle pour SiO_2 .

. Atome Si x Atome O.

Les mêmes paramètres peuvent être définis pour un semiconducteur IV ou III.V.
 Dans ce cas :

Les points représentent les atomes 1 les croix les atomes 2.



V est le potentiel qui couple les atomes de Silicium et les atomes d'oxygène, V^+ est son adjoint, G_2 est la fonction de Green sur l'ensemble des atomes d'oxygène.

On a :

$$G_2 = (EI - H_2)^{-1} \quad (30)$$

(avec E l'énergie considérée, I l'opérateur identité et H_2 l'hamiltonien sur les atomes d'oxygène.

En l'absence d'interactions aux seconds voisins, H_1 et H_2 prennent une forme particulièrement simple puisqu'ils se réduisent à des sommes directes des Hamiltoniens atomiques. Ceux-ci s'écrivent :

$$H_{Si} = \begin{pmatrix} E_s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_p \end{pmatrix} \quad (31)$$

sur les atomes de Silicium et

$$H_o = \begin{pmatrix} E'_s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E'_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E'_p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E'_p \end{pmatrix} \quad (32)$$

sur les atomes d'oxygène.

Dans (30) et (31) on a adopté une base de fonctions s, p_x, p_y, p_z . Il résulte de (32) que la fonction de Green G_2 correspondant à H_2 est la somme directe de fonctions de Green atomiques de la forme :

$$g_o = \begin{pmatrix} (E-E'_s)^{-1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (E-E'_p)^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (E-E'_p)^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (E-E'_p)^{-1} \end{pmatrix} \quad (33)$$

où E est l'énergie.

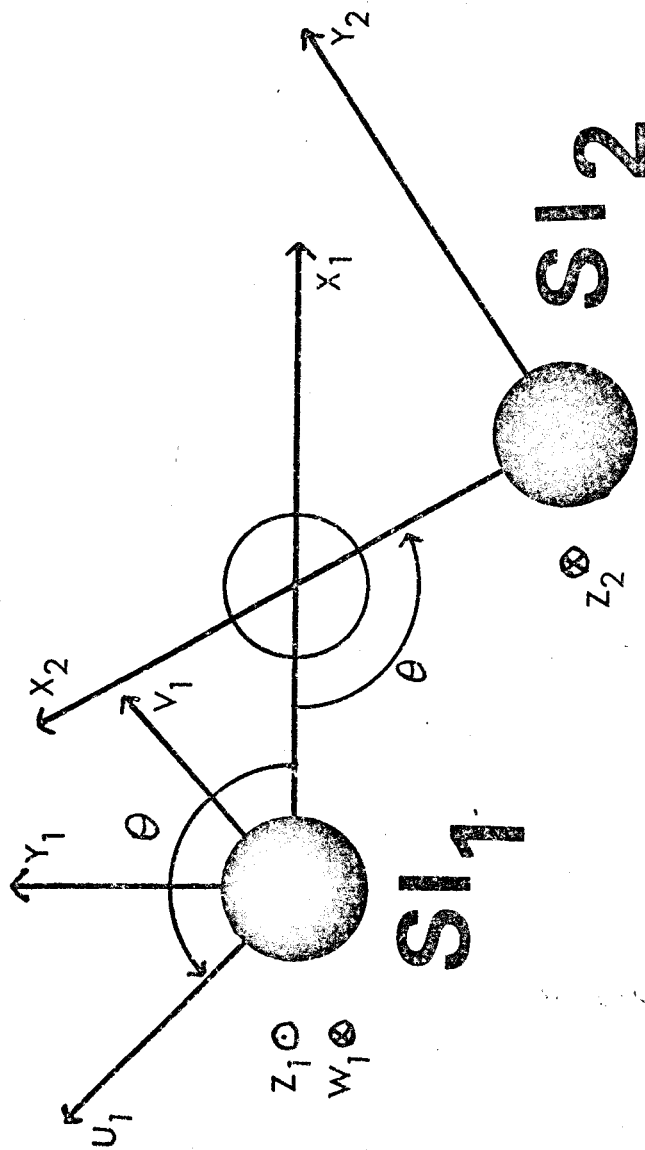


FIGURE 5 : Systèmes d'axes utilisés pour le calcul de la structure électronique de SiO_2 . En noir les atomes de silicium, en blanc les atomes d'oxygène. On peut définir pour chaque plan de liaison Si^+O^- Si des systèmes d'axes de ce type. Le passage d'un système d'axes à l'autre se fait à l'aide des rotations décrites à l'appendice C.



Considérons maintenant le couplage V . De façon similaire celui-ci se ramène à la juxtaposition d'interactions élémentaires V_e entre un atome de Silicium et l'un des atomes d'oxygène voisins. Adoptant les systèmes d'axes locaux de la figure 5 et utilisant les fonctions p_x , p_y et p_z associées à ces systèmes d'axes les V_e peuvent s'écrire :

$$V_e = \begin{matrix} & |0,s\rangle & |0,p_{x1}\rangle & |0,p_{y1}\rangle & |0,p_{z1}\rangle \\ \begin{matrix} |Si,s\rangle \\ |Si,p_{x1}\rangle \\ |Si,p_{y1}\rangle \\ |Si,p_{z1}\rangle \end{matrix} & \begin{pmatrix} \beta_{ss} & \beta_{s\sigma} & 0 & 0 \\ \beta_{\sigma s} & \beta_{\sigma\sigma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (34)$$

Avec les expressions simples de V_e et G_2 la perturbation effective U sur les atomes de Silicium, peut être calculée de façon analytique. Nous allons détailler ces expressions en distinguant les contributions intraatomiques et les contributions entre atomes.

II.1.2 Calcul des interactions effectives intraatomiques.

Reportant les expressions (33) et (34) de g_0 et V dans la formule (15) donnant la valeur de U , on obtient finalement pour le potentiel effectif U^1 sur un atome de Silicium lorsqu'il est couplé à un seul atome d'oxygène les résultats suivants :

$$U_{ss}^1 = \frac{(\beta_{ss})^2}{E-E'_s} + \frac{(\beta_{s\sigma})^2}{E-E'_p}$$

$$U_{p_{x1},s}^1 = U_{s,p_{x1}}^1 = \frac{\beta_{ss}\beta_{\sigma s}}{E-E'_s} + \frac{\beta_{s\sigma}\beta_{\sigma\sigma}}{E-E'_p} \quad (35)$$

$$U_{p_{x1},p_{x1}}^1 = \frac{(\beta_{\sigma s})^2}{E-E'_s} + \frac{(\beta_{\sigma\sigma})^2}{(E-E'_p)}$$

Tous les autres termes sont nuls. Les atomes d'oxygène n'étant pas couplés directement entre eux, le potentiel effectif total sur un atome est la somme des potentiels effectifs créés par chaque atome d'oxygène. La base utilisée dans (35) dépend de l'atome d'oxygène considéré; il

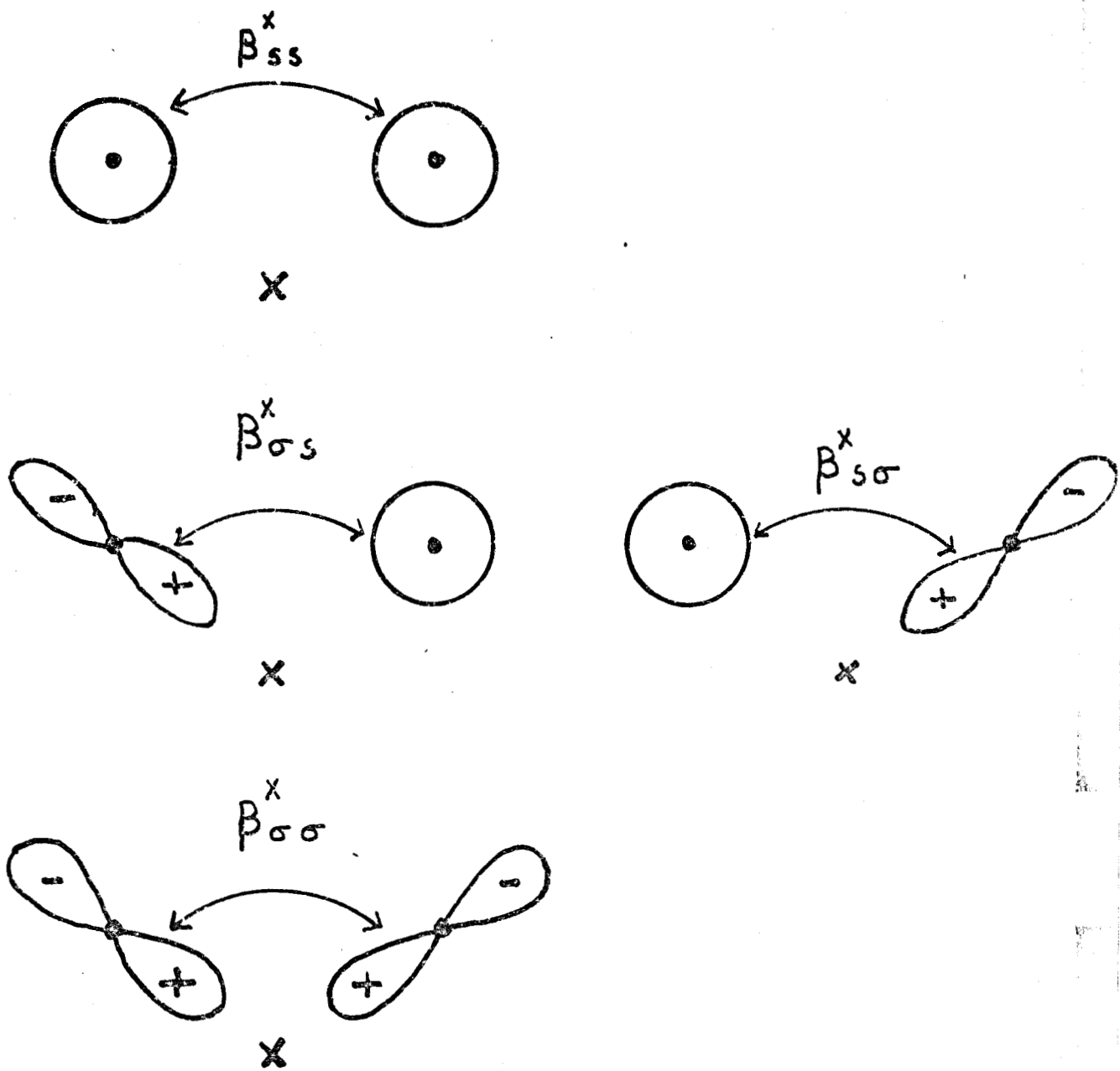


FIGURE 6 : Définitions des intégrales de résonance effectives entre orbitales du sous réseau d'atomes de Silicium

. Atomes de Silicium

x Atomes d'Oxygènes

convient donc, avant d'effectuer cette somme, de ramener l'expression des U dans une seule et même base. Le calcul, bien qu'assez lourd, ne présente aucune difficulté (voir Appendice D); on trouve finalement que le potentiel effectif total est diagonal dans toute base formée de fonctions s et p. On a :

$$U_{ss} = 4 \left(\frac{\beta_{ss}^2}{E-E'_s} + \frac{\beta_{s\sigma}^2}{E-E'_p} \right) \quad (36)$$

$$U_{pp} = \frac{4}{3} \left(\frac{\beta_{\sigma s}^2}{E-E'_s} + \frac{\beta_{\sigma\sigma}^2}{E-E'_p} \right)$$

L'expression de U_{pp} est valable quelle que soit la fonction p considérée.

II.1.3 Calcul des interactions effectives interatomiques.

Il est possible d'effectuer un calcul analogue pour les interactions effectives entre orbitales d'atomes de Silicium différents. Un atome d'Oxygène n'est premier voisin que de deux atomes de Silicium et d'autre part nous n'avons inclus dans le modèle que les interactions entre orbitales d'atomes premiers voisins. Dans ces conditions les seules intégrales de résonance effectives non nulles concernent les orbitales de deux atomes de Silicium premiers voisins d'un même atome d'oxygène. La détermination de ces intégrales est détaillée à l'appendice D. On trouve en utilisant les notations de la figure 6:

$$\begin{aligned} \beta_{ss}^* &= \frac{\beta_{ss}^2}{E-E'_s} + \frac{\beta_{s\sigma}^2}{E-E'_p} \cos \theta \\ \beta_{s\sigma}^* &= \beta_{\sigma s}^* = \frac{\beta_{ss} \beta_{\sigma s}}{(E-E'_s)} + \frac{\beta_{s\sigma} \beta_{\sigma\sigma}}{E-E'_p} \cos \theta \\ \beta_{\sigma\sigma}^* &= \frac{(\beta_{\sigma s})^2}{E-E'_s} + \frac{\beta_{\sigma\sigma}^2}{E-E'_p} \cos \theta \end{aligned} \quad (37)'$$

Associant (36) et (37) on voit que l'on se trouve ramené formellement à l'étude de la structure électronique du Silicium dans un modèle de liaisons fortes avec interactions entre atomes, premiers voisins, sans interactions π .

Nous allons maintenant montrer qu'il est possible dans un tel modèle d'exprimer les limites de bandes de façon analytique.

II.2 CALCUL DES LIMITES DE BANDES

La méthode utilisée est une extension de celles de LEMAN³⁸, THORPE³⁹ et WEAIRE, LANNOO⁴⁰ pour des modèles plus simples. Partant de l'équation de Schrödinger :

$$H'_1 |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (38)$$

on peut décomposer $|\psi\rangle$ sur une base de fonctions atomiques du Silicium, sous la forme :

$$|\psi\rangle = \sum_i s_i |s_i\rangle + \sum_{i,j} \sigma_{ij} |\sigma_{ij}\rangle \quad (39)$$

où $|s_i\rangle$ est la fonction s du i^{ème} atome de Silicium, et $|\sigma_{ij}\rangle$ la fonction p de l'atome i pointant vers l'atome j. Pour i fixe, il y a quatre fonctions $|\sigma_{ij}\rangle$. Celles-ci ne sont pas indépendantes puisqu'il n'existe que 3 fonctions p par atome. Définissons la quantité suivante :

$$p_i = \sum_j \sigma_{ij} \quad (40)$$

Considérons tout d'abord le cas où les fonctions d'onde sont orthogonales. Reportant (39) dans (40) et projetant sur $|s_i\rangle$ il vient :

$$(E - E_s^*) s_i = \sum_j \beta_{ss}^* s_j + \beta_{s\sigma}^* p_i \quad (41)$$

Dans (41) la somme sur j est étendue au premier voisin de l'atome i. De même la projection sur $|\sigma_{ji}\rangle$ donne :

$$(E - E_p^*) \sigma_{ji} = \beta_{\sigma s}^* (s_i - \frac{1}{3} \sum_{k \neq i} s_k) + \beta_{\sigma\sigma}^* (\sigma_{ij} - \frac{1}{3} \sum_k \sigma_{kj}) \quad (42)$$

ou la somme sur k est limitée au premier voisin de l'atome j.

Dans (42) nous avons utilisé le fait que seules les projections des orbitales p suivant la direction de la liaison interviennent. Si l'on garde pour le sous-réseau d'atomes de Silicium une structure tétraédrique, le cosinus de l'angle entre les différentes liaisons est $-1/3$. C'est ce cosinus qui apparaît dans les expressions (42).

Examinons maintenant comment ces expressions peuvent être généralisées au cas de fonctions atomiques non orthogonales. Il est clair que (41) et (42) restent valables à condition de remplacer les E_s^* , E_p^* , β_{ss}^* , $\beta_{s\sigma}^*$, $\beta_{\sigma s}^*$, $\beta_{\sigma\sigma}^*$ par le terme $(H'_1 - ED)_c$ correspondant où D est la matrice des recouvrements effectifs. L'indice c rappelle que l'on doit utiliser la représentation covariante de l'opérateur considéré. Dans ces conditions on pourra donc garder les expressions (41) et (42) en se souvenant simplement en fin de calcul qu'il est possible de tenir compte des recouvrements en remplaçant, dans les expressions des interactions effectives, les β_{ij} par les termes $(\beta_{ij} - E S_{ij})$ correspondants. Nous poursuivrons le calcul avec cette notation abrégée de façon à alléger l'écriture.

Nous allons maintenant transformer (41) et (42) pour déterminer les valeurs propres de H. Partant de (42), on peut, en faisant apparaître les p_i , mettre cette équation sous la forme :

$$(E - E_p^*) \sigma_{ji} = \frac{\beta_{\sigma s}^*}{3} [4s_i - \sum_k s_k] + \frac{\beta_{\sigma\sigma}^*}{3} [4\sigma_{ij} - p_j] \quad (43)$$

Remplaçant $\sum_k s_k$ par sa valeur en fonction de s_i et p_j , déduite de (41), nous obtenons

$$(E - E_p^*) \sigma_{ji} = \frac{\beta_{s\sigma}^*}{3} [4s_i - \frac{(E - E_s^*) s_i}{\beta_{ss}^*}] + \beta_{s\sigma}^* p_i + \frac{\beta_{\sigma\sigma}^*}{3} [4\sigma_{ij} - p_j] \quad (44)$$

qui, sommée sur j, donne :

$$(E - E_p^*) p_i = \frac{16}{3} \beta_{\sigma s}^* s_i - \frac{\beta_{\sigma s}^*}{3\beta_{ss}^*} (E - E_s^*) \sum_j s_j + \frac{1}{3} \left[\frac{\beta_{\sigma s}^* \beta_{s\sigma}^*}{\beta_{ss}^*} - \beta_{\sigma\sigma}^* \right] \sum_j p_j \quad (45)$$

Les relations (41) et (45) forment un système d'équations dont les inconnues sont les s_i et p_i . Les solutions non triviales $s_i \neq 0$ $p_i \neq 0$ sont données par les valeurs propres de la matrice :

$$\left(\begin{array}{c|c} E_s I + \beta_{ss}^{**} C & \beta_{s\sigma}^{**} \\ \hline \frac{16}{3} \beta_{\sigma s}^{**} I & \\ \hline -\frac{1}{3} \frac{\beta_{\sigma s}^{**}}{\beta_{ss}^{**}} (E - E_s^{**}) C & E_p I + \frac{1}{3} \left(\frac{\beta_{\sigma s}^{**2}}{\beta_{ss}^{**}} - \beta_{\sigma\sigma}^{**} \right) C \end{array} \right) \quad (46)$$

où I est la matrice unité de dimension M x M (avec M le nombre total d'atomes) et C est la matrice connectivité, c'est-à-dire la matrice représentant un hamiltonien à une bande où toutes les interactions aux premiers voisins sont égales à 1. Dans la base qui diagonalise C on obtient des blocs 2x2 dont les valeurs propres sont données par

$$\begin{aligned} & (E - E_s^{**} - \beta_{ss}^{**} \Phi) \left(E - E_p^{**} - \frac{1}{3} \left(\frac{\beta_{\sigma s}^{**2}}{\beta_{ss}^{**}} - \beta_{\sigma\sigma}^{**} \right) \Phi \right) \\ & - \frac{\beta_{\sigma s}^{**2}}{3} \left(16 - \frac{E - E_s^{**}}{\beta_{ss}^{**}} \Phi \right) = 0 \end{aligned} \quad (47)$$

Φ désigne les valeurs propres de la matrice connectivité. Le problème se ramène à 1 problème à une bande, de loin beaucoup plus simple à résoudre et la densité d'états totale est une fonction simple de $n(\Phi)$ la densité d'états du problème à une bande. Les limites de bandes correspondent à $\Phi = \pm 4$ car chaque atome de Silicium a quatre premiers voisins sans qu'aucun ne soit lui-même premier voisin d'un autre. Pour ces valeurs (47) se factorise, et l'on trouve finalement pour l'expression des limites de bandes :

$$E = E_s^{**} + 4 \beta_{ss}^{**} \quad (48)$$

$$E = E_p^{**} + \frac{4}{3} \beta_{\sigma\sigma}^{**}$$

En reportant dans (48) les valeurs trouvées pour E_s^{**} , β_{ss}^{**} , E_p^{**} , $\beta_{\sigma\sigma}^{**}$ on obtient les quatre équations suivantes :

$$E = E_s + 8 \frac{\beta_{ss}^2}{E - E_s'} + \frac{4 \beta_{\sigma\sigma}^2}{(E - E_p')} (1 + \cos \theta)$$

$$E = E_s + \frac{4\beta_{s\sigma}^2 (1-\cos\theta)}{E-E'_p}$$

$$E = E_p + \frac{8}{3} \frac{\beta_{\sigma s}^2}{(E-E'_s)} + \frac{4\beta_{\sigma\sigma}^2}{3(E-E'_p)} (1 + \cos \theta) \quad (49)$$

$$E = E_p + \frac{4}{3} \frac{\beta_{\sigma\sigma}^2}{(E-E'_p)} (1-\cos \theta)$$

D'autres solutions peuvent être trouvées en posant $s_i = p_i = 0$ pour tout atome. L'équation (46) conduit alors de façon immédiate à :

$$E = E_p^* + \frac{4}{3} \beta_{\sigma\sigma}^{**} \quad (50)$$

Cette équation est celle de bandes plates déjà trouvées pour 38-40 d'autres hamiltoniens plus simples par LEMAN, THORPE et WEAIRE, et LANNOO. Elle est identique à la deuxième des équations (48) et redonne donc les deux dernières équations (49).

La structure électronique décrite par (49) et (50) n'est pas complète. En effet lors du traitement du §I nous avons éliminés toutes les orbitales s et p des atomes d'oxygène. Parmi celles-ci, les orbitales p perpendiculaires au plan de liaisons Si O Si, ne sont pas prises en compte par l'hamiltonien effectif sur les atomes de Silicium, car dans notre modèle (qui n'inclut pas les interactions π) elles sont complètement indépendantes des autres orbitales. Il faut donc inclure séparément la structure électronique correspondante. Celle-ci sera formée de bandes plates "les bandes de doublets libres" d'énergie

$$E = E'_p \quad (51)$$

ou E'_p est l'énergie des états p de l'atome d'oxygène.

La résolution de (49) conduit à dix valeurs de E distinctes en général. Ces valeurs limitent 5 bandes larges et cinq d'entre elles donnent aussi les bandes plates. A chacune de ces dix bandes correspond un état moléculaire. Incluant les états de doublets libres (51) (1 par atome d'oxygène, 2 par molécule) il y a donc au total 12 états par molécule. Il faut disposer dans ces états les 16 électrons de valence de SiO_2 . Tenant

compte de la dégénérescence de spin, les huit états d'énergies les plus basses sont remplis les autres sont vides. Dans le cas de SiO_2 ceci conduit toujours à placer les états de doublets libres au sommet de la bande de valence.

II.3 DISCUSSION

Nous allons maintenant utiliser ces résultats pour déterminer les valeurs à donner aux paramètres $\beta_{ss}, \beta_{so}, \beta_{os}, \beta_{oo}, S_{ss}, S_{so}, S_{os}, S_{oo}$ pour décrire de façon précise la structure électronique de SiO_2 . Nous considérerons d'abord le cas où les recouvrements S sont nuls, puis nous examinerons l'influence de ceux-ci.

II.3.1 Etude sans recouvrements

Sur la figure 7 nous avons représenté la forme des bandes $E(\psi)$. Les paramètres utilisés sont ceux déduits des règles de HARRISSON⁴¹ (Tableau II). L'angle θ entre deux liaisons SiO sur un même atome d'oxygène a été fixé à 144° . Cette valeur est celle trouvée expérimentalement pour le quartz. C'est aussi la valeur moyenne trouvée dans les systèmes désordonnés. Outre les bandes données par (46) et (47), on a fait figurer les états de doublets libres de l'oxygène. La bande de valence tombe en dessous de -6.45 eV. La forme générale est la même que celle trouvée pour les modèles plus simples. La largeur de la bande interdite principale est 8.2 V proche de la valeur correcte 8.9 eV. La distance entre la seconde et la troisième bande de valence est beaucoup trop grande. Les bandes étroites sont, dans notre modèle, rigoureusement plates. Il est clair, que avec ces paramètres, le modèle, plus complexe que celui de LANNOO et BENSOUSSAN¹⁹⁻²¹ ne produit pas d'effets qualitatifs nouveaux. Il ne conduit pas à une description plus quantitative de la densité d'états (Fig. 7).

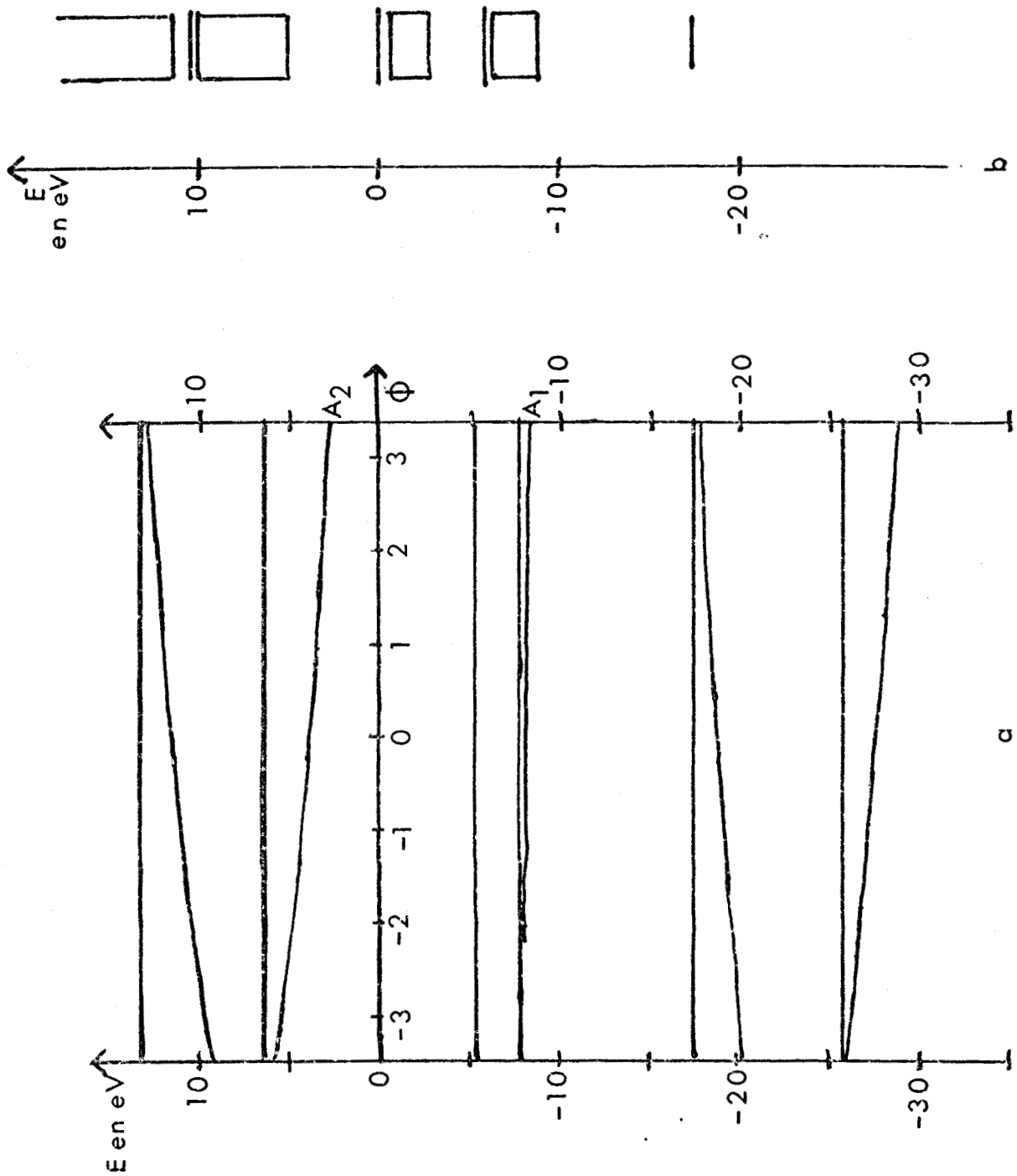


FIGURE 7 : Discussion de la structure électronique de SiO₂ obtenue avec les paramètres calculés selon les règles de HARRISON⁴¹.

- a) $E = E(\phi)$ pour ces paramètres
- b) Structure électronique de LANNOO et BENSOUSSAN¹⁹⁻²¹ pour le quartz.

TABLEAU II

Paramètres utilisés pour le calcul des structures électroniques de SiO_2

a) Règles de HARRISON⁴¹ (Fig.7)

b) Notre meilleur ajustement (Fig. 8)

Dans le cas b on a inclu en outre les recouvrements donnés dans la colonne c du tableau III. On voit que pour les deux jeux de paramètres on a fixé l'origine des énergies de telle sorte que l'énergie des niveaux sp^3 du Silicium soit égale a 0.

	E_s	E_p	E'_s	E'_p	β_{ss}	$\beta_{s\sigma}$	β_{cs}	$\beta_{c\sigma}$
a	-5.48	1.83	-22.88	-6.38	-4.06	5.44	-5.44	9.76
b	-3.15	1.05	-21.45	-6.45	-1.51	6.61	-10.84	+7.77



Nous avons donc essayé de modifier les paramètres de façon à obtenir un meilleur accord quantitatif avec les observations, en utilisant les formules (49) et (50). Nous avons trouvé qu'il n'est pas possible d'obtenir simultanément une description correcte de la bande de valence et de la largeur de la bande interdite principale. La difficulté majeure vient de ce que les positions des limites A_1 et A_2 (Fig. 7) dépendent de la même équation. Dans ces conditions il n'est pas possible d'abaisser le point A_1 sans abaisser simultanément le point A_2 . De ce fait la largeur de la bande interdite décroît jusqu'à des valeurs peu raisonnables, lorsque la position du point A_1 se trouve à une distance satisfaisante du barycentre des bandes étroites. La seule solution possible serait de supposer que l'angle θ des liaisons SiO est de 120° environ, ce qui n'est pas le cas puisque pour la plupart des variétés pour lesquelles θ est connu, la valeur mesurée est plus proche de celle déterminée dans le cas du quartz α (Tableau I). Une seule exception concerne la silice fibreuse.

II.3.2 Etude avec recouvrements

Pour lever cette difficulté, deux possibilités nous sont offertes.

1/ Revenir aux schémas classiques et inclure des intégrales de résonance entre orbitales d'atomes seconds, troisièmes, etc... voisins. Nous avons déjà souligné les difficultés inhérentes à ce genre de modèle.

2/ Reprendre le schéma déjà utilisé en y incluant les termes de recouvrements. C'est cette possibilité que nous allons adopter. Une telle extension ne mettant pas directement en oeuvre des interactions à grande distance ne nécessite pas de spécifications structurales nouvelles. Comme nous l'avons déjà souligné elle présente l'avantage de ne nécessiter aucun calcul supplémentaire. Il suffit de remplacer les intégrales β par les termes (β -ES) correspondants. Une telle approche n'est pas totalement nouvelle. Elle a déjà été utilisée par PANTELIDES et HARRISON³⁰ dans le cadre d'un modèle simplifié. Elle a été brièvement envisagée par LAUGHLIN et al³⁴ qui ne l'ont rejetée que pour éviter une surparamétrisation du problème, leur modèle contenant déjà des interactions plus lointaines. Ce n'est pas notre cas, le nombre de paramètres que nous utilisons étant beaucoup plus faible. Pour éviter de surcroît cet écueil et obtenir un ensemble de recouvrements cohérents, nous avons choisi de calculer ces recouvrements (au lieu de les ajuster) à partir d'une forme approchée des fonctions d'onde atomiques. Utilisant des fonctions d'onde de Slater, nous avons évalué ces recouvrements avec les valeurs des exposants données par CLEMENTI et RAIMONDI⁴⁵ pour l'atome

libre. Pour tenir compte d'éventuels changements dans le comportement asymptotique de la fonction d'onde lorsque l'atome est inséré dans le solide, nous avons repris ce calcul en augmentant uniformément les exposants atomiques de 10 et 20%. Ceci revient à supposer que l'on a ajouté un seul paramètre au modèle sans recouvrements. Une telle variation a déjà été utilisée par DECARPIGNY et LANNOO⁴⁶ pour les composés tétraédriques. Le Tableau III résume l'ensemble des valeurs utilisées. L'effet des recouvrements est d'augmenter de façon considérable la largeur de la bande interdite principale, de sorte qu'avec les deux premiers jeux de recouvrements, elle est nettement trop élevée. Une situation intéressante a été trouvée avec la troisième série de recouvrements. Les paramètres correspondants sont indiqués dans le tableau III. La structure de bandes calculée avec ces paramètres est représentée sur la figure 8. La largeur de la bande interdite est 8.9 eV, valeur obtenue dans des mesures d'absorption et par un calcul de pseudo-potentiel.⁵³ La distance entre les différentes bandes de valence est 2 et 7 eV. Les largeurs de ces bandes sont 3,4 et 4 eV respectivement. Sur la figure nous avons fait figurer les positions moyennes des bandes mesurées par une méthode de pertes d'énergie par OLIVIER et al.⁴². Il est clair que notre modèle reproduit bien la position moyenne des différentes bandes. En outre nous avons reproduit le spectre de photoémission en rayons X obtenu par FISCHER et al.⁴⁴. On voit que l'accord est également satisfaisant pour la largeur des différentes bandes. Un point délicat subsiste toutefois, la largeur nulle (dans notre modèle) des bandes étroites.

Nous discuterons au chapitre prochain le moyen de corriger ce défaut (ce qui entraîne automatiquement un accroissement considérable de la complexité du calcul).

Pour terminer, remarquons que nos résultats sont similaires à ceux de CHADI, LAUGHLIN et JOANNOPOULOS^{17,34} (Fig. 14). L'influence des recouvrements est analogue à celle d'interactions plus lointaines. Ce sont deux alternatives possibles pour obtenir une paramétrisation correcte de la structure électronique de SiO₂. Dans la formulation du chapitre I on peut dire qu'inclure des interactions à grande distance revient à utiliser la représentation mixte de l'hamiltonien, tandis qu'effectuer le calcul avec des recouvrements consiste à opérer avec la représentation covariante de cet hamiltonien. Nous pensons que ce type de traitement, en soulignant le caractère essentiellement local du système et ne nécessitant pas la spécification de paramètres structuraux à plus longue portée est préférable. Un argument supplémentaire nous semble être la facilité de mise en oeuvre.

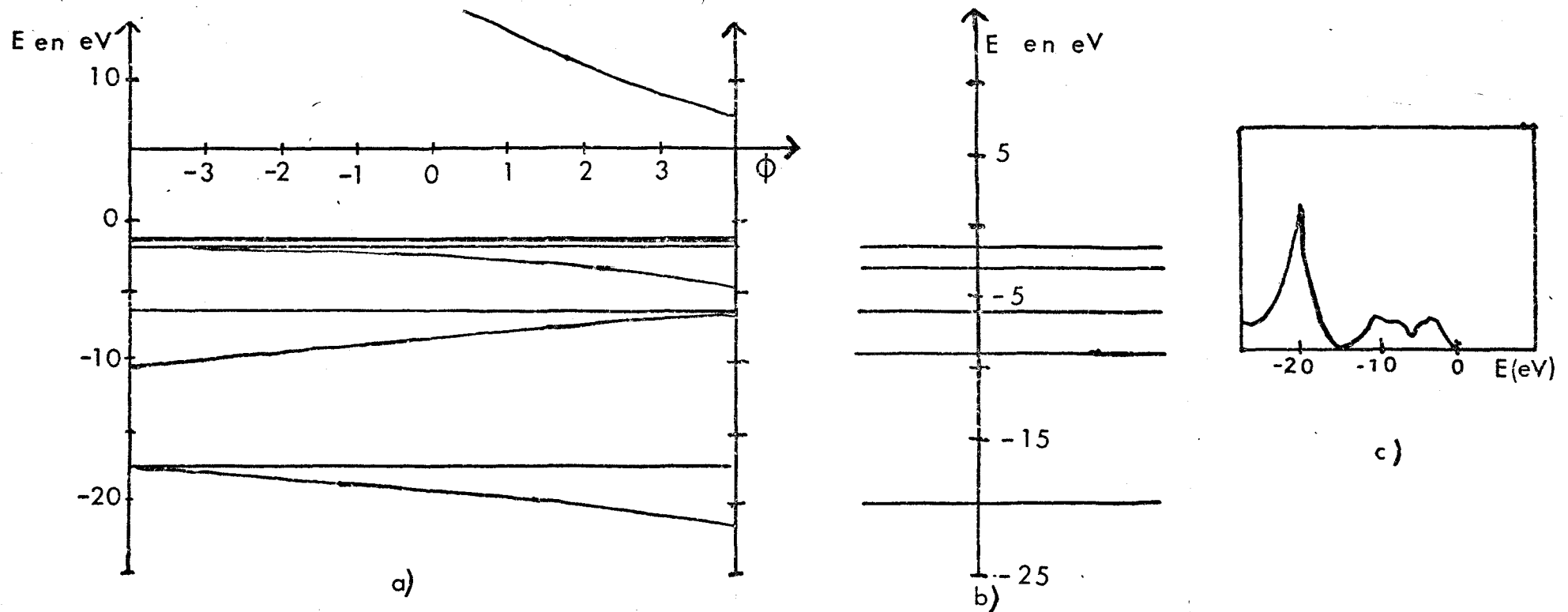


FIGURE 8 : Discussion de la structure électronique de SiO_2 obtenue avec le meilleur ajustement de nos paramètres.

- a) Nos résultats $E = f(\Phi)$. Φ valeur propre de la matrice de connectivité
- b) Positions moyennes des bandes déduites des mesures de pertes d'énergies⁴².
- c) Intensité du spectre de photoémission X en fonction de $E = -E_L$ (E_L énergie de liaison). D'après les résultats de la référence 44. Pour la commodité de la comparaison, en a et b nous avons décalé l'origine des énergies de façon à aligner les sommets de bande de valence.



TABLEAU III

Intégrales de recouvrement entre les fonctions d'onde atomiques de Slater. La notation est analogue à celle utilisée sur la figure 4 pour les intégrales de résonance β .

- a) Valeurs obtenues avec des orbitales des atomes libres.
- b) Valeurs obtenues en augmentant les exposants de 10 %
- c) Valeurs obtenues en augmentant les exposants de 20 %.

	a	b	c
S_{ss}	0.29	0.24	0.20
$S_{s\sigma}$	-0.21	-0.19	-0.17
$S_{\sigma s}$	0.46	0.40	0.35
$S_{\sigma\sigma}$	-0.23	-0.23	-0.23



CONCLUSION

Le calcul que nous avons développé nous a permis de montrer qu'un modèle de liaisons fortes limité aux interactions entre premiers voisins, permettait de rendre compte de façon satisfaisante de la position relative et de la largeur des bandes dans SiO_2 . Par contre il ne permet pas, de façon immédiate, un calcul direct des différentes densités d'états partielles; ceci empêche d'analyser de façon complète les propriétés du modèle. En outre il ne permet pas d'inclure les interactions de symétrie π . Pour remédier à ces difficultés nous allons, au cours du chapitre III, développer une approche complètement différente.

CHAPITRE III

CALCUL DES DENSITÉS D'ÉTATS DE SiO_2

Au chapitre précédent, nous avons étudié la structure électronique globale des systèmes SiO_2 . Nous avons montré qu'un modèle de liaisons fortes, limité aux interactions σ entre premiers voisins mais incluant les recouvrements, permettait de rendre compte de la forme de la bande de valence et de la largeur de la bande interdite principale. Pour achever la discussion du jeu de paramètres, ainsi obtenu, il serait utile de calculer les densités d'états partielles et totales de façon à pouvoir comparer avec les spectres correspondants de photoémission et d'émission X. La méthode analytique précédente est mal adaptée à cette étude. Nous allons donc reprendre le calcul par une méthode complètement différente, dont la mise en oeuvre sera entièrement numérique, qui nous permettra d'obtenir les résultats souhaités. En outre, elle nous fournira la possibilité d'étudier l'influence des interactions π . Dans une première partie nous présenterons le principe de la méthode utilisée, puis nous discuterons les résultats obtenus.

III - 1 PRESENTATION DE LA METHODE DE CALCUL

Pour déterminer la densité d'états partielle $n_i(E)$ dans l'état i , pour l'énergie E , nous exprimons cette densité d'états à partir de la fonction de Green $G_i^i(E)$. D'après la relation (20) on a, en effet :

$$n_i(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G_i^i(E) \quad (52)$$

Le calcul se ramène donc à celui des fonctions de Green $G_i^i(E)$. Utilisant le fait que les systèmes SiO_2 sont formés d'empilements de tétraèdres SiO_4 identiques, on voit qu'il suffira d'exprimer les fonctions de Green sur un seul de ce tétraèdres pour caractériser complètement le système.

Nous calculerons donc les G_i^1 sur un seul de ces tétraèdres décrit par un modèle moléculaire. Pour inclure les effets de l'ensemble du système, nous supposerons que les paramètres de ce modèle moléculaires ont des valeurs effectives qui dépendent de l'énergie. Le calcul de ces paramètres effectifs sera effectué en utilisant les résultats du chapitre I. Le calcul des fonctions de Green sur un tétraèdre se ramène à l'inversion d'une matrice de taille relativement faible (20x20). Toute la difficulté du problème a été reportée sur le calcul du potentiel effectif. Appliquant la relation (15) à notre cas, il en résulte que le potentiel effectif s'écrit

$$U_{\text{eff}} = V^+ G_{RS} V \quad (53)$$

où V est le potentiel d'interaction entre le tétraèdre considéré et le milieu, V^+ le conjugué de V et G_{RS} la fonction de green du reste du système. On est donc finalement ramené au calcul de G_{RS} . Cependant l'intérêt d'un tel transfert réside dans le fait que G_{RS} peut être calculée de façon approchée, en simulant le système par quatre réseaux de Bethe identiques et indépendants. La validité de cette approximation devra être testée à posteriori. Il existe de bonnes raisons d'espérer qu'une telle simplification soit raisonnable :

- Le succès qualitatif des calculs moléculaires sur SiO_4 suggère que l'effet du potentiel effectif est relativement faible, et qu'il est donc superflu de l'évaluer avec une grande précision.

- Les circuits que l'on néglige dans un réseau de Bethe, contiennent au moins 4 liaisons SiOSi ou plus suivant les variétés allotropiques, de sorte que les effets de ces circuits doivent être faibles.

Nous allons maintenant détailler les différentes étapes du calcul : détermination des fonctions de Green pour le réseau de Bethe, évaluation du potentiel effectif correspondant et finalement calcul des fonctions de Green mixtes d'un tétraèdre SiO_4 .

III - 1.1 Calcul de la fonction de Green du réseau de Bethe.

La figure 9 montre schématiquement l'allure du réseau de Bethe utilisé : l'atome de Silicium situé à l'extrémité du réseau est relié à trois atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est relié comme, dans le cristal, à deux atomes de Silicium. Une des orbitales sp^3 qui serait reliée à un atome du tétraèdre central reste pendante. L'angle SiOSi est égal à sa valeur dans le volume. La géométrie des plans SiOSi est également la même que pour le volume : elle est donc définie par un seul angle α

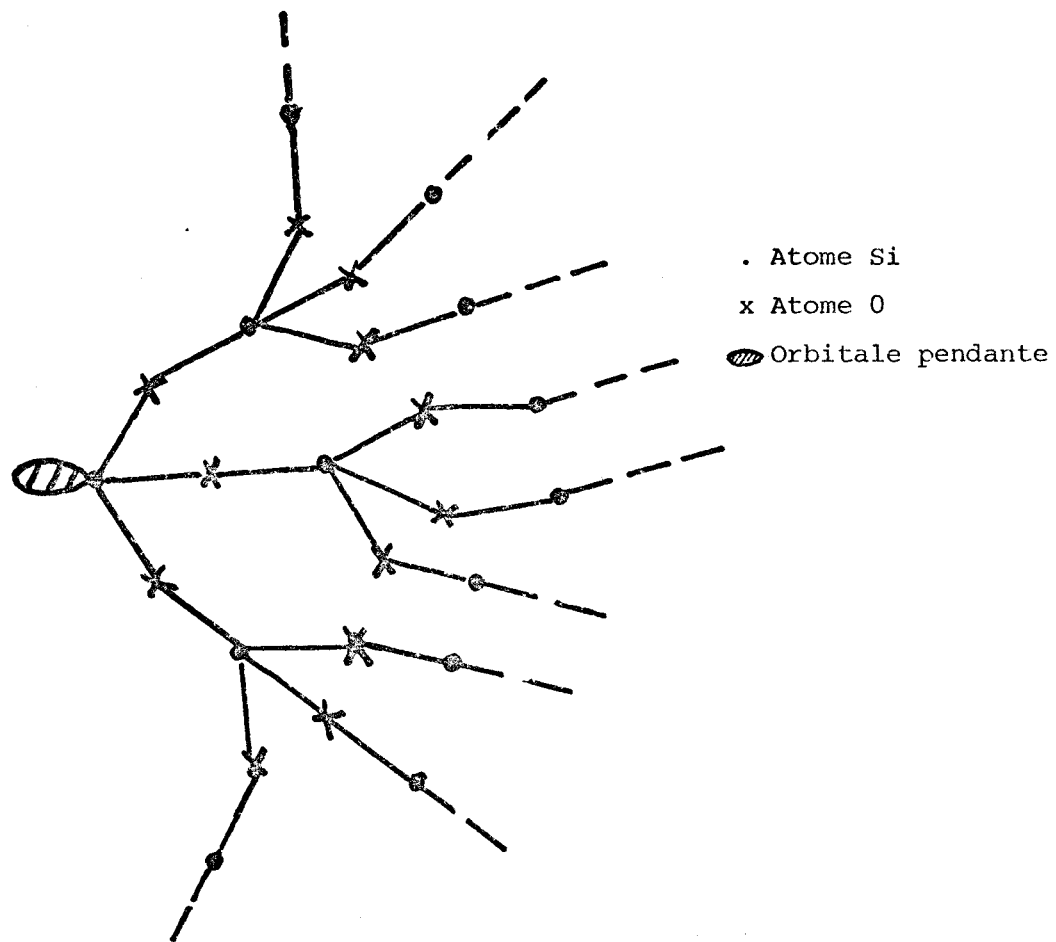


FIGURE 9 : Schema du reseau de Bethe utilisée pour SiO_2

. Atome de Silicium x Atome d'Oxygène — liaison.

La liaison pendante à l'extrémité du réseau est hachurée.



(Appendice C). La différence avec le réseau réel vient de ce que les branches se reproduisent identiquement à elles-mêmes sans qu'aucun atome ne soit commun à plusieurs branches. On élimine toutes les boucles qui existeraient dans le réseau réel. Dans ces conditions, à partir de trois réseaux de Bethe identiques, il est possible de construire un quatrième réseau similaire au précédent, par les opérations suivantes : (Fig. 10).

- liaison de l'orbitale pendante de chaque réseau avec un atome d'oxygène (étape a).
- liaison d'un atome de Silicium avec les trois atomes d'oxygène obtenus à l'étape a (étape b).

Mathématiquement cette propriété va se traduire par l'existence d'une relation de récurrence pour les fonctions de Green.

Lors de l'établissement de la liaison SiO entre l'extrémité d'un réseau de Bethe et un atome d'oxygène on peut écrire d'après la méthode des interactions effectives :

$$G_O^{(1)} = \left(I - G_O^{(0)} U_O^{(1)} \right)^{-1} G_O^{(0)} \quad (54)$$

où $G_O^{(0)}$ et $G_O^{(1)}$ sont respectivement les fonctions de Green sur l'atome d'oxygène avant et après établissement de la liaison sur cet atome et $V_O^{(1)}$ est le potentiel effectif d'interaction qui apparaît sur l'oxygène lors de l'établissement de cette liaison.

D'après (15)

$$U_O^{(1)} = V_{O-Si}^{(1)} G_{Si}^{(0)} V_{Si-O}^{(1)} \quad (55)$$

où $V_{O-Si}^{(1)}$ est le potentiel réel d'interaction et $G_{Si}^{(0)}$ la fonction de Green sur l'atome situé à l'extrémité d'un réseau de Bethe avant l'établissement de la liaison.

De la même façon, après établissement des liaisons Si'O on a :

$$G_{Si'}^{(2)} = \left(I - G_{Si'}^{(1)} U_{Si'}^{(2)} \right)^{-1} G_{Si'}^{(1)} \quad (56)$$

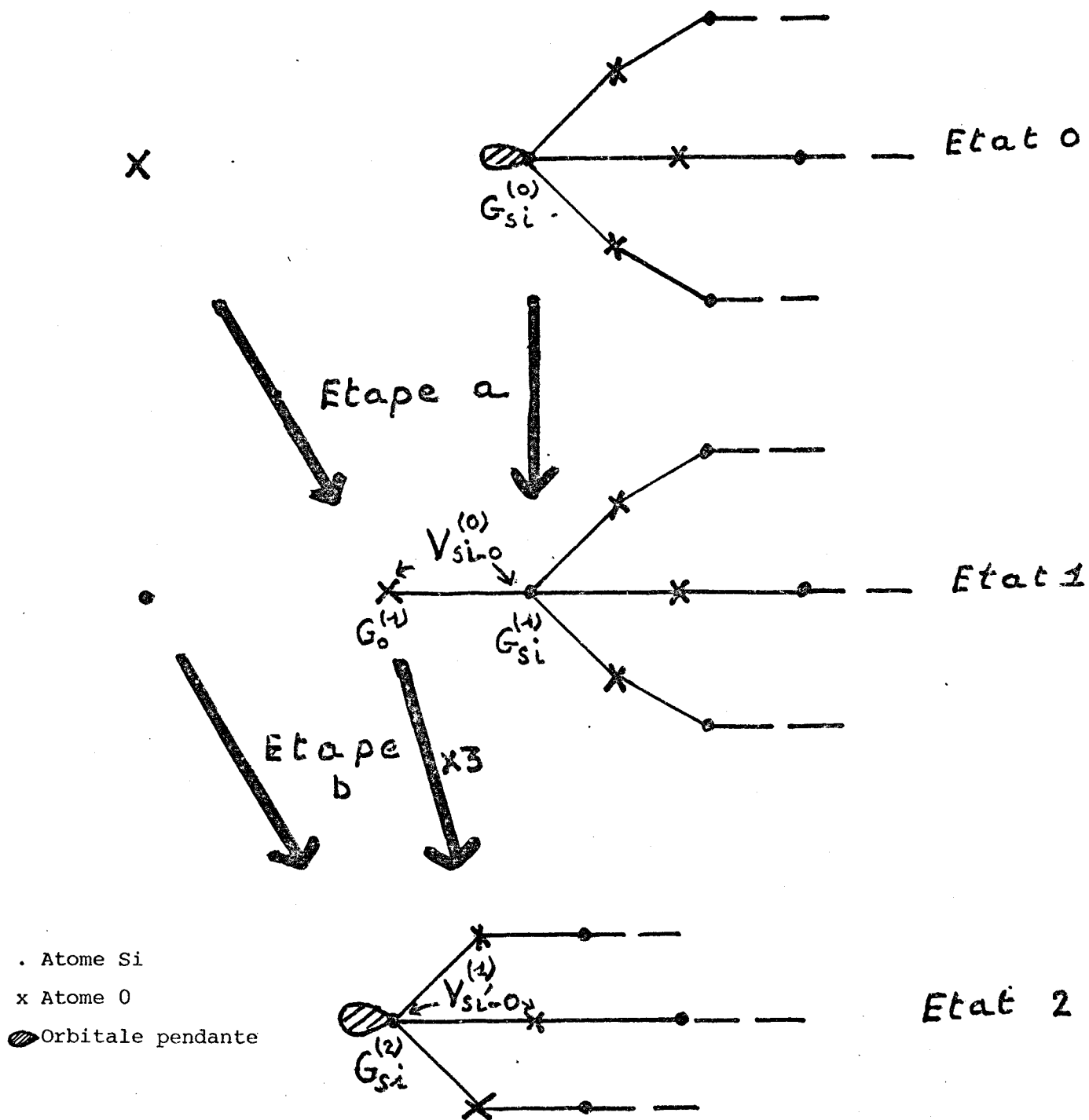


FIGURE 10 : Construction du réseau de Bethe de SiO_2 par récurrence (voir p. 43 et 45).

• Atome de Silicium x Atome d'Oxygène — liaison.
 Les orbitales pendantes de Si sont hachurées.



et

$$U_{Si'}^{(2)} = \sum_{\substack{\text{atomes} \\ \text{oxygene}}} V_{Si'-O}^{(2)} G_O^{(1)} V_{O-Si'}^{(2)} \quad (57)$$

avec $G_{Si'}^{(1)}$ la fonction de Green de l'atome de Silicium libre

$G_{Si'}^{(2)}$ la fonction de Green de l'atome de Silicium après établissement de la liaison $Si' - O$,

$U_{Si'}^{(2)}$ le potentiel effectif créé sur l'atome de Silicium par l'établissement de cette liaison,

$V_{Si'-O}^{(2)}$ le potentiel d'interaction réel entre l'atome Si' et un atome d'oxygène en présence d'une liaison.

Puisque l'on couple l'atome Si' à trois atomes d'oxygène le potentiel effectif est la somme des potentiels effectifs associés à chaque liaison, exprimés dans une même base locale. A partir des définitions (55) et (57) il est facile de calculer le potentiel effectif d'une liaison dans un repère local lié à cette liaison (Fig. 5). Les formules de l'appendice D, permettent d'effectuer les calculs nécessaires pour exprimer tous les potentiels effectifs dans la même base.

L'atome Si' se trouve maintenant dans une situation analogue à celle des atomes Si avant établissement des liaisons ; on a donc :

$$G_{Si'}^{(2)} = G_{Si}^{(0)} \quad (58)$$

Par l'intermédiaire de (54), (55), (56), (57), $G_{Si'}^{(2)}$ est une fonction de $G_{Si}^{(0)}$ et de grandeurs connues : les paramètres du problème et l'énergie pour laquelle on fait le calcul. La relation (58) est donc une équation implicite à laquelle doit satisfaire $G_{Si}^{(0)}$. En raison du caractère matriciel de cette équation, ainsi que de la complexité de la relation qui lie $G_{Si'}^{(2)}$ à $G_{Si}^{(0)}$ (il faut effectuer deux inversions matricielles notamment) la résolution de cette équation ne peut être que numérique. Dans ces conditions, il est inutile de développer explicitement l'équation à résoudre (une expression matricielle faisant intervenir des additions, produits et inversions de matrices se prête particulièrement bien à un traitement systématique par ordinateur). Nous avons résolu (58) par itération :

Partant d'une valeur d'essai G^e et posant $G_{Si}^{(0)} = G^e$ nous avons calculé la valeur finale G^f de $G_{Si}^{(2)}$ à l'aide de (54), (55), (56), (57) puis $G^S = \frac{G^e + G^f}{2}$. Nous avons ensuite repris le calcul en prenant à l'iteration suivante $G^e = G^S$. Nous avons poursuivi jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Nous avons estimé que ceci était réalisé lorsque pour une itération :

$$\sum_{i,j} |(G^S - G^e)^{ij}| < 10^{-2} \quad (59)$$

Le processus est repris pour des valeurs croissantes de l'énergie. Pour chaque énergie on adopte comme valeur d'essai la solution de l'équation (58) pour l'énergie immédiatement inférieure. Pour la valeur la plus basse de E, G^e est prise égale à I/E où I est la matrice unité. Cette valeur est la limite asymptotique de G quand $E \rightarrow -\infty$. Pour assurer l'apparition d'une partie imaginaire de G, pour les valeurs de E situées dans les bandes permises, pour chaque énergie, nous avons ajouté à la valeur d'essai définie précédemment une faible composante imaginaire négative, identique pour tous les éléments de matrice de G (en général 10^{-2}).

Dans ces conditions la convergence est atteinte au bout de 5 ou 6 itérations. Près des bords de bandes, il peut toutefois être nécessaire d'effectuer 30 ou même 40 cycles. Pour accélérer la convergence au voisinage de ces points, nous avons élargi un peu les fonctions de Green atomiques des atomes d'oxygène sous la forme

$$G_s = \frac{1}{E - E'_s + i\eta} \quad (60)$$

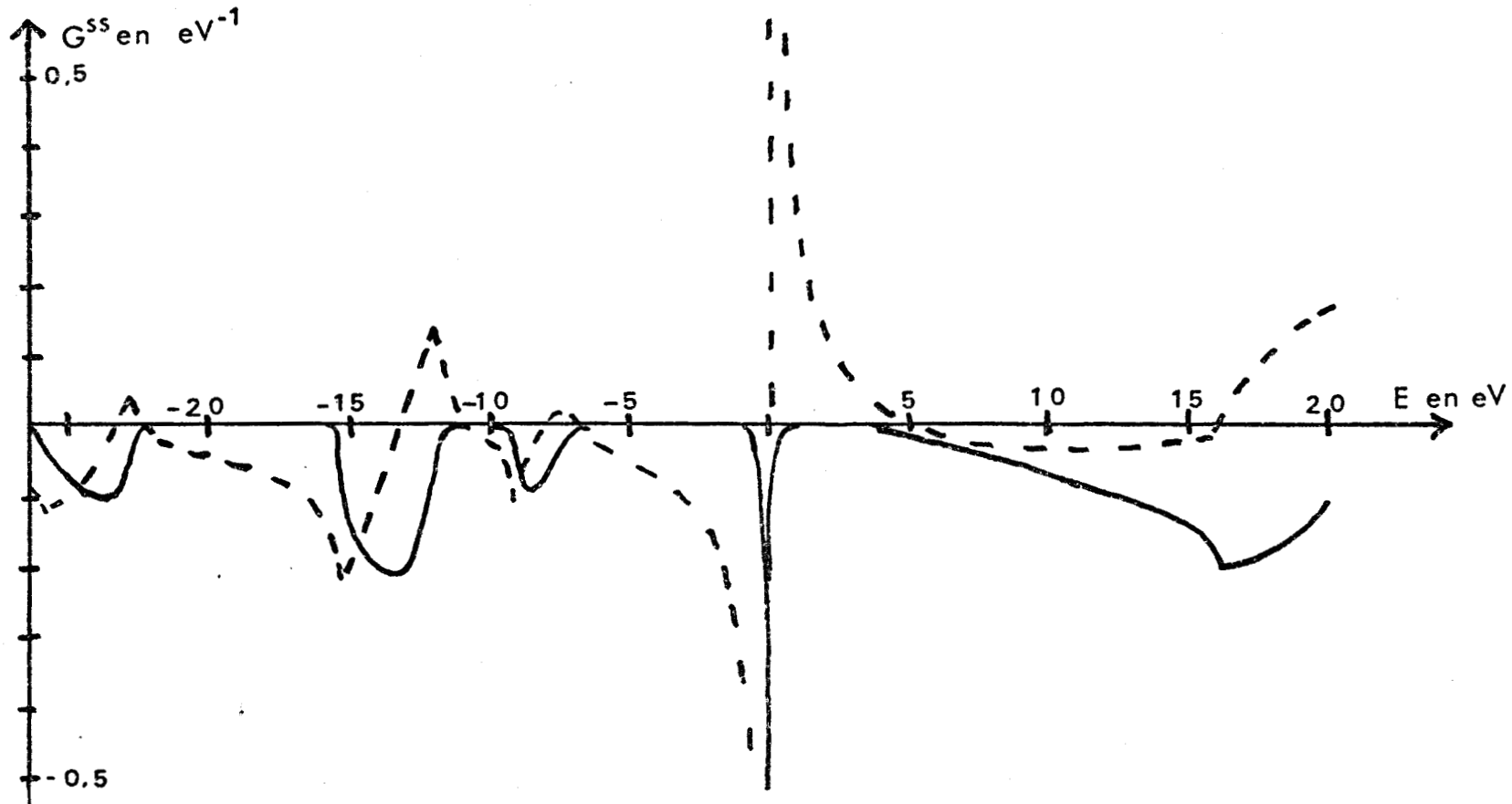
$$G_p = \frac{1}{E - E'_p + i\eta}$$

avec η égal à l'incrément utilisé pour le balayage en énergie soit 0.1 eV.

Ceci revient à fixer la valeur de η au lieu de la faire tendre vers 0 comme dans la définition (5). On remplace la fonction de Dirac qui intervient dans la partie imaginaire de G par une Lorentzienne).

Cette façon de procéder élargit un peu les structures (notamment les bandes plates) et elle fait apparaître de faibles queues de densité d'états dans les bandes interdites, sans autre effet notable. L'accélé-

FIGURE 11 : Fonction de Green G^{SS} sur un atome de Silicium
 situé à l'extrémité du réseau de Bethe utilisé pour SiO_2 .
 Les paramètres sont ceux des Tableaux II ligne b et III
 colonne c (---) Partie réelle (—) partie imaginaire.



SIUS
 11/11/84

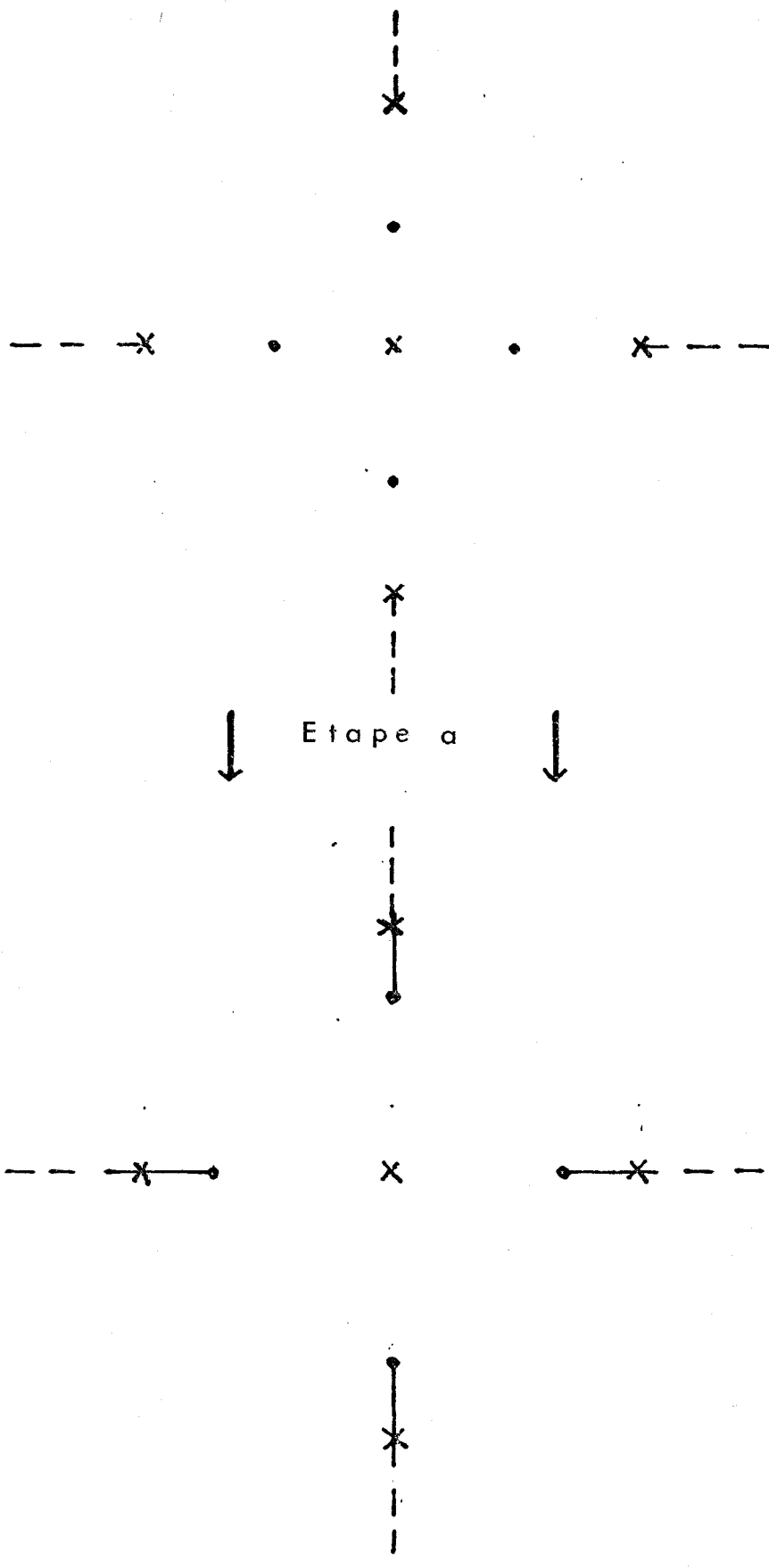
ration de la convergence vient du caractère moins abrupt de la transition entre bandes permises et bandes interdites.

Un autre avantage de la méthode vient de ce qu'elle supprime les bandes trop étroites difficiles à traiter numériquement. Elle a d'ailleurs été utilisée dans ce but par SAKURAI et TUGANO⁴⁷ dans l'étude de l'interface Si-SiO₂.

La figure 11 montre un exemple des résultats obtenus par cette méthode. Nous avons représenté les parties réelle et imaginaire de la composante G^{SS} de la fonction de Green $G_{Si}^{(2)}$ pour le modèle du chapitre précédent. On voit que la position des bandes est identique (figure 8). Il apparaît seulement une structure supplémentaire correspondant à la position du niveau de l'orbitale sp^3 pendante. Cette structure, très fine, est en fait un état lié, associé à cette orbitale.

III - 1.2 Calcul des fonctions de Green sur le tétraèdre central.

Une fois achevé le calcul des fonctions de Green du réseau de Bethe il faut déterminer le potentiel U_{RS} créé par le milieu à l'intérieur du tétraèdre SiO₄ puis les fonctions de Green sur ce tétraèdre. Toutefois ce calcul devant être effectué pour chacune des valeurs d'énergie envisagée, il convient pour limiter au maximum la durée des calculs de rendre le calcul des G_i^i le plus rapide possible. Par la méthode des pivots que nous avons utilisée la durée d'inversion d'une matrice varie grossièrement comme le carré de sa dimension. On obtiendra donc un effet significatif en réduisant l'inversion d'une matrice donnée à une succession d'inversion de matrices de taille plus faible. Nous avons réalisé ceci en procédant à l'insertion du tétraèdre central par étapes (Fig. 12). Négligeant tout d'abord l'interaction entre l'atome de Silicium central et les atomes d'oxygène qui l'entourent, nous avons calculé la perturbation effective sur les atomes d'oxygène du tétraèdre (Etape a) : cette perturbation ne crée pas d'interactions entre les atomes d'oxygène qui restent donc indépendants entre eux. Pour des raisons de symétrie on doit uniquement considérer la fonction de Green sur un seul de ces atomes. En outre la position d'un de ces atomes est exactement identique à celle lors de l'étape a de la construction itérative du réseau de Bethe (Fig. 10), la fonction de Green sur un de ces atomes aura donc la valeur trouvée à l'aide de l'équation (54). Aucun calcul supplémentaire ne sera donc nécessaire ici.



Etape a

FIGURE 12 : Etapes de calcul pour l'insertion d'un tétraèdre SiO_4 dans le milieu effectif.



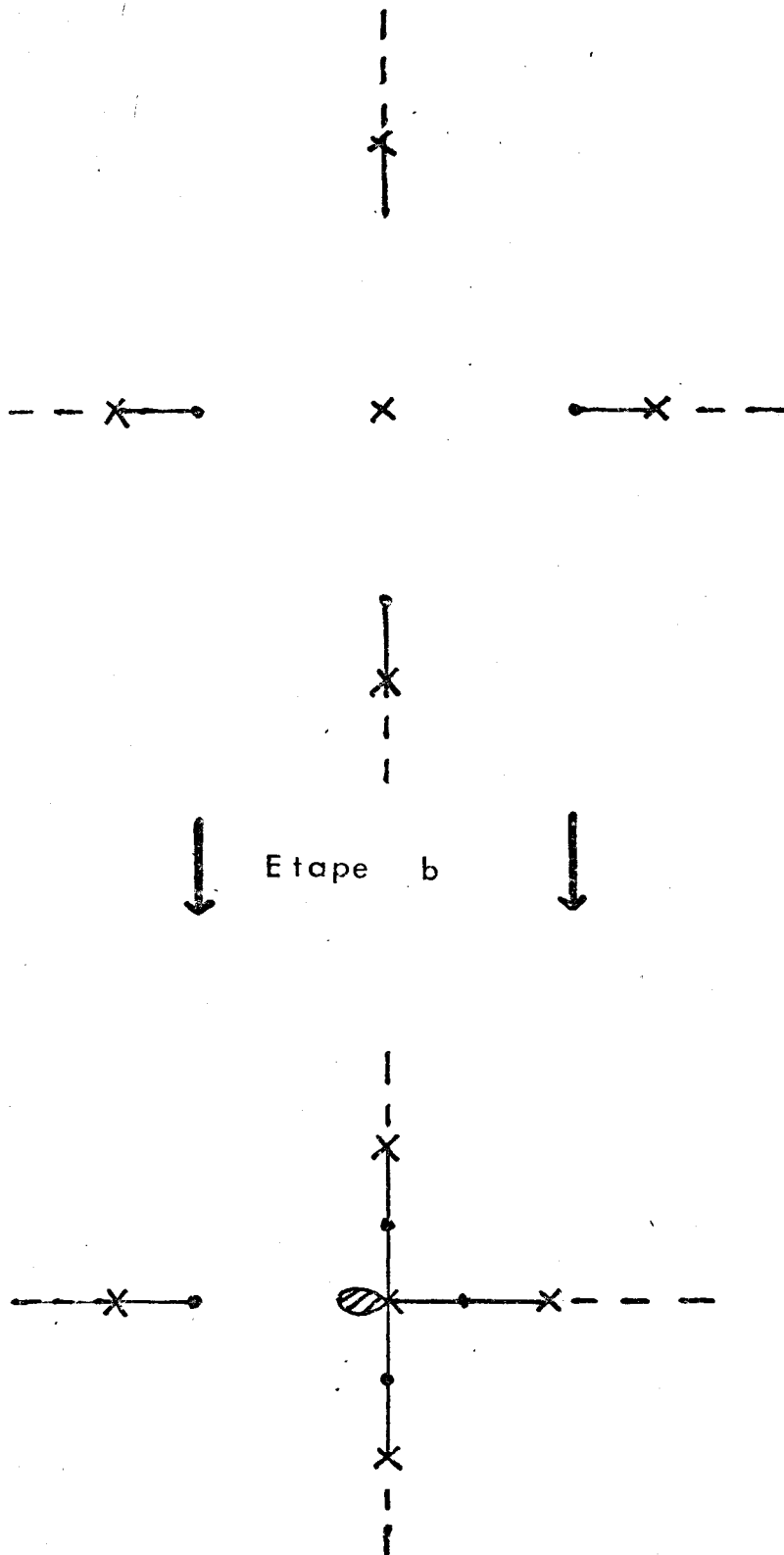
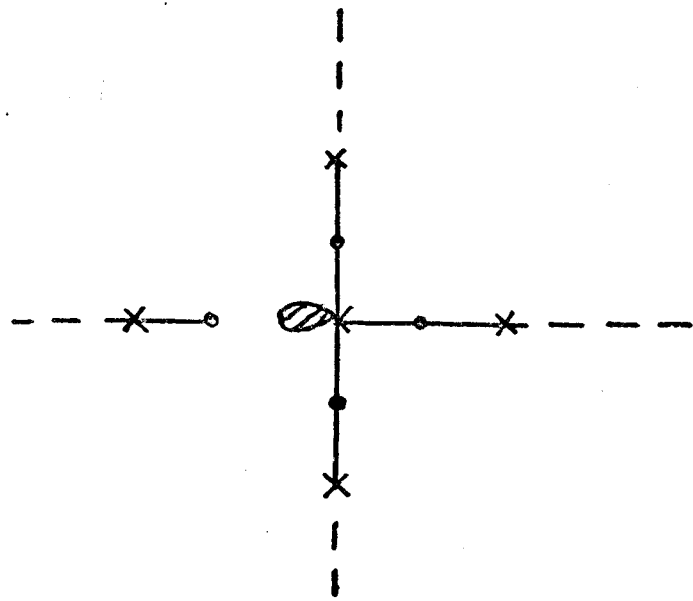


FIGURE 12b)





Etape c

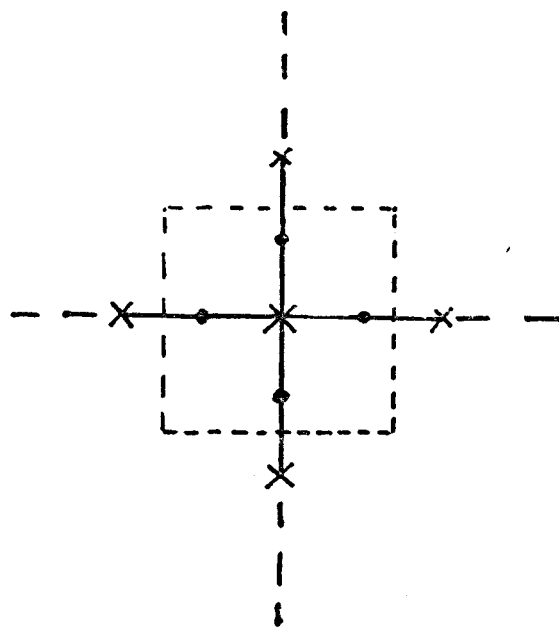


FIGURE 12c)



Il reste à coupler ces atomes à l'atome central de Silicium. Il n'est pas possible d'effectuer directement cette opération. En effet le potentiel effectif créé sur les atomes d'oxygène par l'établissement de cette liaison introduirait des interactions entre les différents atomes d'oxygène. Pour déterminer la fonction de Green sur un de ces atomes, il faudrait donc inverser un hamiltonien effectif sur l'ensemble des atomes d'oxygène. La dimension de cette matrice (16x16) serait à peine inférieure à celle (20x20) du tétraèdre SiO_4 complet. Il est donc nécessaire de prendre certaines précautions. Pour cela nous avons procédé en deux étapes (Fig. 12b et 12c).

- Dans un premier temps, nous avons relié l'atome de Silicium central à trois atomes d'oxygène seulement une orbitale sp^3 reste donc pendante. L'atome de Silicium central, se retrouve alors dans la même situation que l'atome de Silicium situé à l'extrémité d'un réseau de Bethe. Dans une base convenable, sa fonction de Green est donc identique, et ne doit donc pas être calculée à nouveau (Etape b).

- La dernière étape a consisté ensuite à coupler cet atome de Silicium à l'atome d'oxygène restant. Cette liaison crée sur cet atome une perturbation effective qui devra être calculée. Il sera alors possible de calculer la fonction de Green de cet atome dans le cristal en inversant un hamiltonien effectif sur un atome (matrice 4x4). (Etape c). De la même façon, l'établissement de la dernière liaison (SiO) créera une perturbation effective sur l'atome d'oxygène. Après le calcul de cette perturbation, la détermination de la fonction de Green sur cet atome peut être effectuée en inversant 1 matrice (4x4). On voit que notre façon de procéder a permis de réduire l'inversion d'une matrice (20x20) correspondant au tétraèdre complet celles de 2 matrices (4x4).

III - 1.3 Calcul des densités d'états.

Jusqu'à présent les calculs ont été présentés en utilisant le formalisme simplifié valable pour des fonctions d'onde orthonormées. Utilisant les règles établies au chapitre I il est possible de l'étendre au cas d'orbitales non orthogonales. Toutefois on fait apparaître alors les composantes contravariantes G_k des fonctions de Green tandis que le calcul des densités d'états suppose connues les composantes mixtes G_m de ces fonctions de Green. Une fois déterminées les fonctions de Green contravariantes sur le tétraèdre SiO_4 il faut calculer les recouvrements effectifs D_c sur ce tétraèdre puis les G_m par relation (24).

$$G_m = G_k (I_c + D_c) \quad (61)$$

avec

$$D_{ij} = \sum_{\alpha, \beta} (V_{i\alpha} - E \Delta I_{i\alpha}) g^{\alpha\beta} \Delta I_{\beta j} \quad (62)$$

L'expression (62) montre que dans le calcul des D_{ij} n'interviennent que les fonctions de Green, contravariantes entre orbitales α, β couplées aux orbitales i, j par un potentiel V ou un recouvrement ΔIV , et ΔI sont dans notre modèle limités aux termes entre premiers voisins. Dans ces conditions, il est possible d'effectuer tous les calculs en utilisant les fonctions de Green G_k , et de calculer D_c et G_m lors de la dernière étape, dans le calcul de la fonction de Green d'un tétraèdre. En outre l'analogie très grande entre (53) et (62) permet de mener les calculs de U et D de façon parallèle.

III - 2 RESULTATS. DISCUSSION

III - 2.1 Validité de la description du milieu par des réseaux de Bethe.

La figure 13 montre la densité d'états totale obtenue avec les paramètres du chapitre II. Nous avons aussi fait figurer les limites des bandes issues du calcul analytique. L'accord est excellent et aucune différence notable n'est à relever. Le résultat est même nettement meilleur pour SiO_2 que ceux obtenus pour le Silicium pur, pour lesquels on observe une nette diminution de la largeur des bandes larges²². L'approximation des réseaux de Bethe semble donc nettement plus valable pour SiO_2 que pour le Silicium pur. Ceci est peut être dû au fait que chaque branche Si-Si d'un circuit fait intervenir deux liaisons SiO successives, au lieu d'une liaison Si-Si. Cette circonstance allonge les boucles et diminue donc leur influence.

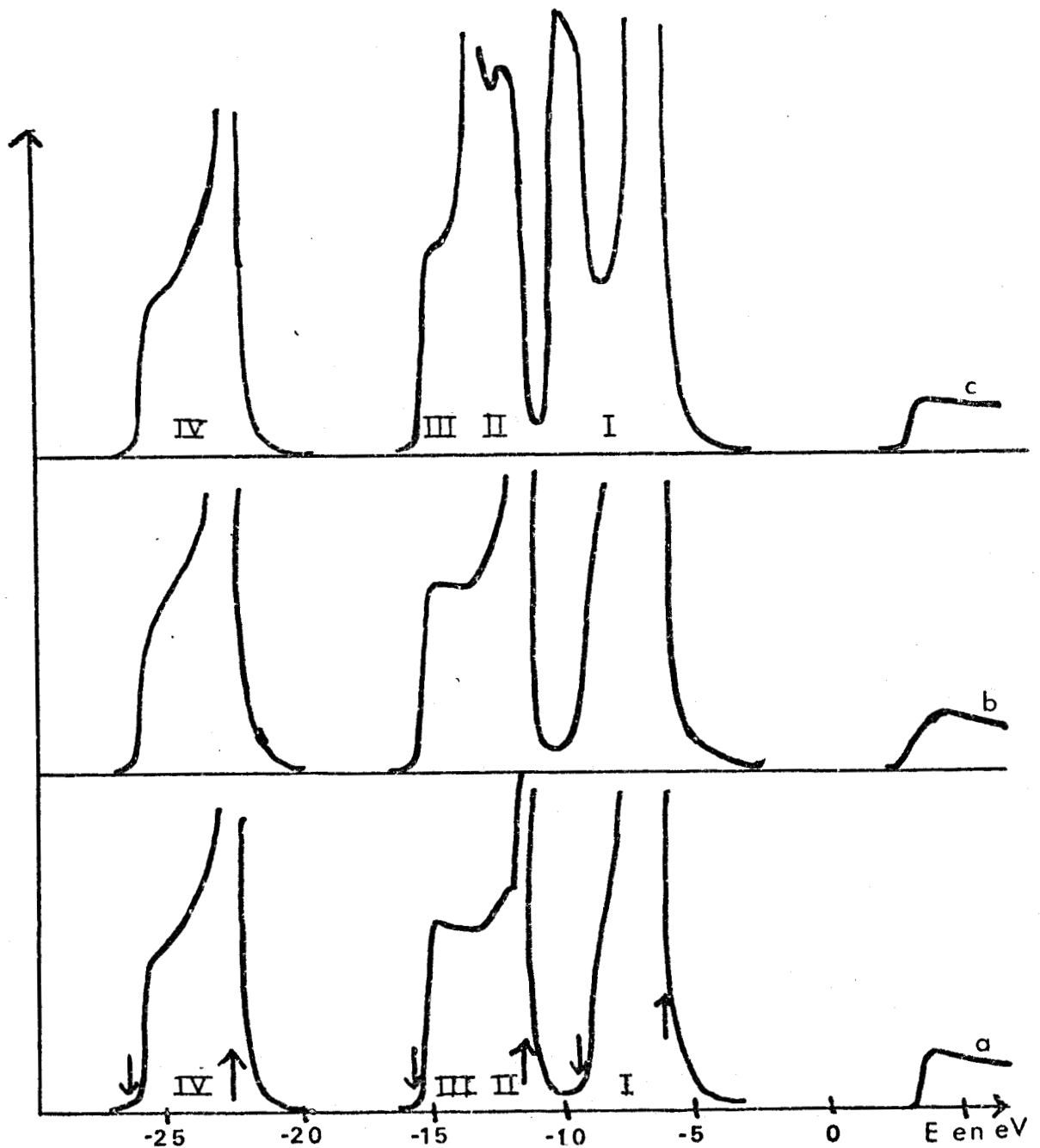
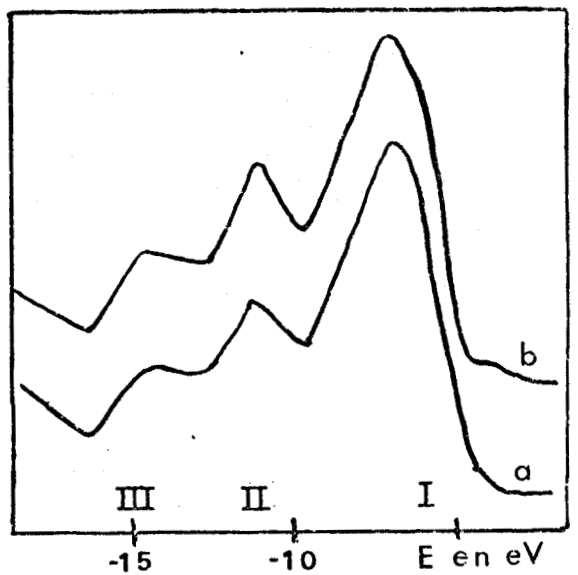
Une autre raison possible est que l'atome d'oxygène n'ayant que deux liaisons, la situation est plus proche de la situation d'une chaîne linéaire pour laquelle les limites de bandes sont reproduites correctement (voir par exemple le traitement effectué au chapitre V et à l'appendice E).

FIGURE 13 : Discussion de l'influence des interactions π sur la forme de la densité d'états.

- a) $\beta_{\pi\pi} = 0$ $S_{\pi\pi} = 0$
- b) $\beta_{\pi\pi} = -2\text{eV}$ $S_{\pi\pi} = 0.11$
- c) $\beta_{\pi\pi} = -4.5\text{eV}$ $S_{\pi\pi} = 0.11$

Les flèches se réfèrent aux limites de bande du calcul du chapitre II.
 Dans le coin droit les résultats de photoémission UV obtenus par HOLLINGER⁵

- a) Couche mince évaporée
- b) Oxydation d'une surface de Silicium.



III - 2.2 Rôle des interactions π

Pour étudier l'effet des interactions π , nous avons effectué les calculs en donnant à l'intégrale de résonance $\beta_{\pi\pi}$ et au recouvrement correspondant $S_{\pi\pi}$ trois séries de valeurs. Les résultats sont illustrés sur la Figure 13. On voit que pour une valeur raisonnable de $\beta_{\pi\pi}$ (-2eV) la densité d'états reproduit pratiquement celle obtenue sans interactions π . Une étude attentive permettrait de déceler un élargissement et un dédoublement de la structure I. Pour une valeur plus importante de $\beta_{\pi\pi}$ (-4.5 eV), ce dédoublement apparaît beaucoup plus nettement, la structure I étant nettement élargie et repoussant vers les énergies plus basses les autres bandes (II et III). La bande étroite II est elle aussi dédoublée. La bande d'énergie notée IV n'est pas affectée par les interactions π . La comparaison avec les spectres de Photoémission UV représentée en haut à droite de la figure 13, montre que des valeurs de $\beta_{\pi\pi}$ égales à 0 ou -2 eV sont acceptables tandis que la situation $\beta_{\pi\pi} = -4.5$ eV conduit à une forme de la structure de bandes très différente de celle observée expérimentalement.

III - 2.3 Influence de la variété cristalline.

Pour analyser une influence possible de la variété cristalline, deux possibilités sont ouvertes:

1/ Faire varier l'angle θ entre deux liaisons SiO. L'étude conduirait aux mêmes tendances que celles obtenues par LANNOO et BEN SOUSSAN²⁰: Augmenter θ provoque une diminution de la largeur de la bande I, un rétrécissement de la bande interdite principale et une augmentation de la distance entre les bandes I et II.

2/ Faire varier l'angle α qui caractérise la position relative des plans SiOSi (Voir Figures 1 et 5 et Appendice C). Cette possibilité a été beaucoup moins explorée que la précédente. Comme nous l'avons indiqué précédemment cet angle ne peut avoir une influence qu'en présence d'interaction de caractère π sur une liaison Si-O.

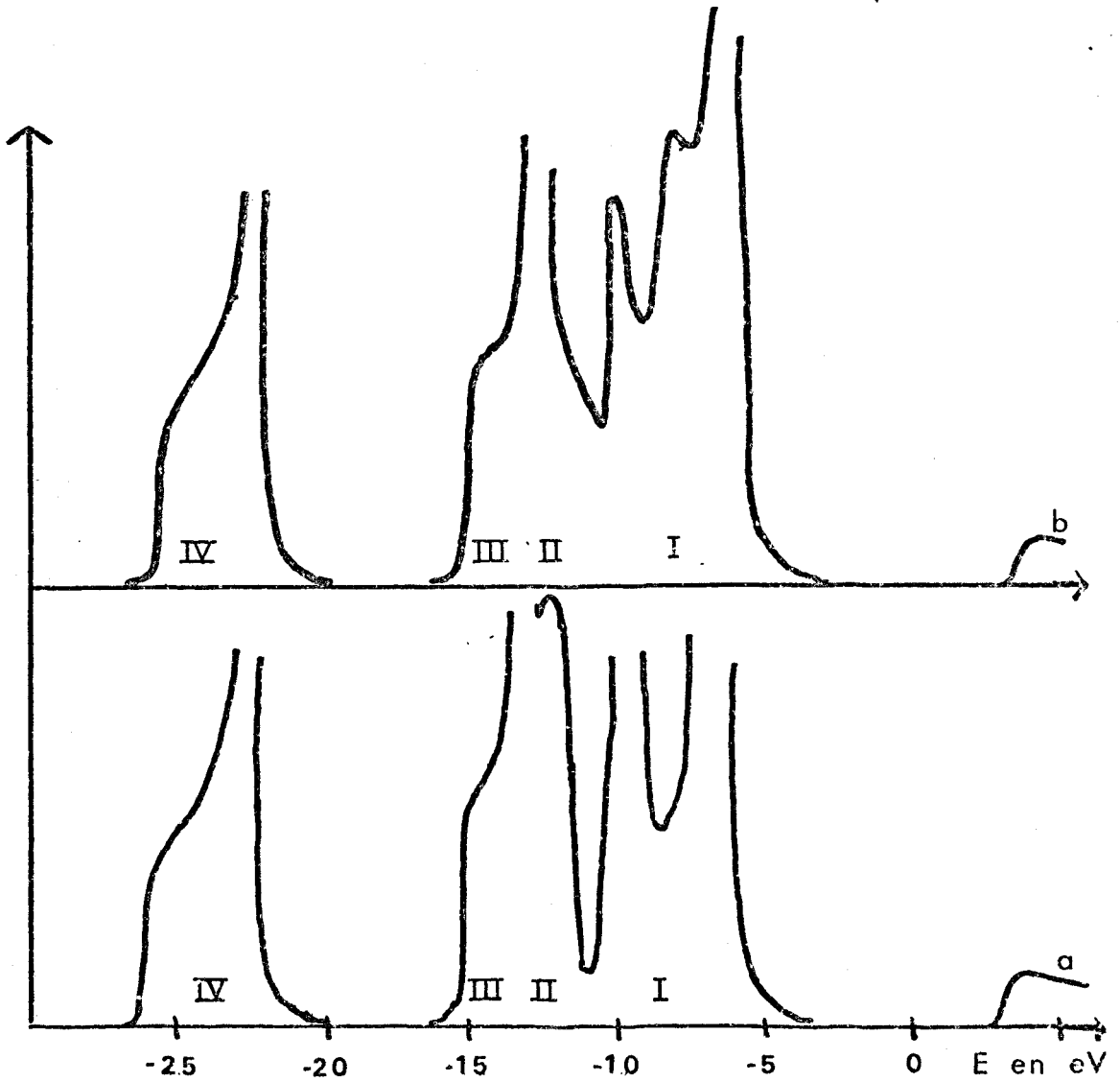
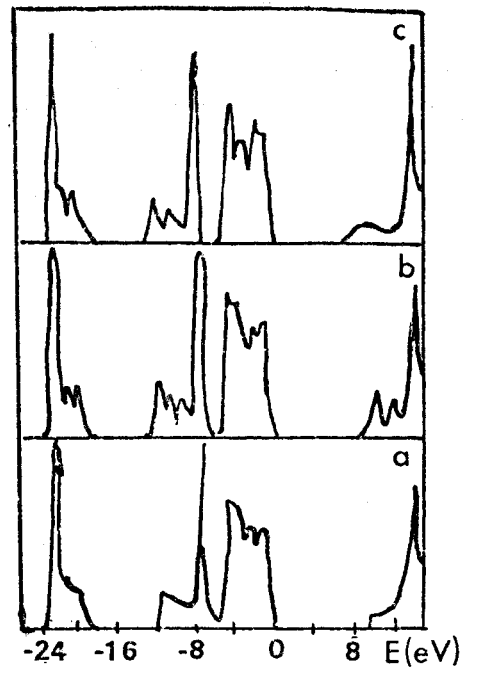
Nous avons calculé la densité électronique totale pour deux valeurs extrêmes de α : $\alpha = 0^\circ$ et $\alpha = 60^\circ$, avec $\beta_{\pi\pi} = -4.5$ eV (valeur peu raisonnable mais qui majore l'effet étudié) et $S_{\pi\pi} = + 0.11$. Le résultat est représenté sur la figure 14. On voit que la position et la largeur

FIGURE 14 : Discussion de l'influence de la variété cristalline. En bas densités d'états calculées dans notre modèle pour $\theta = 144^\circ$ $\beta_{\pi\pi} = -4.5$ eV $S_{\pi\pi} = 0.11$

- a) $\alpha = 0^\circ$
- b) $\alpha = 60^\circ$

En haut densités d'états calculées par Chadi et al¹⁷ pour différentes variétés allotropiques.

- a) Réseau de Bethe
- b) Quartz α
- c) Cristobalite β



des bandes n'est pas affectée par une variation de l'angle α . La bande la plus sensible est la bande I pour laquelle une variation α provoque une modification très nette de la forme de la densité d'états avec apparition de structures fines. Sur les autres bandes l'effet est beaucoup plus faible : on observe principalement un affaiblissement d'une raie du doublet de la bande II, qui se transforme en une raie unique plus large.

Ce résultat confirme les hypothèses de PAULING⁵⁵ reprises récemment par REVEZS²⁹. Selon ces hypothèses l'existence d'un grand nombre de variétés cristallines serait due à la présence de liaisons π qui conduisent à une grande variété de structures électroniques mais influent peu sur l'énergie de liaison. Les résultats que nous trouvons sont bien conformes à ce schéma : l'existence d'interactions π conduit bien à une variabilité de la structure électronique avec l'orientation des plans SiOSi. Cependant dans chaque bande le barycentre reste approximativement fixe de sorte que l'énergie de cohésion doit être peu modifiée. La dépendance de la structure de bandes avec la variété est pour l'essentiel la même que celle trouvée dans des modèles plus compliqués par CHADI et al¹⁷ et dans le calcul X_α de BATRA⁴⁸. L'intérêt de notre traitement est de montrer que ces résultats peuvent être obtenus en incluant uniquement des interactions π au premier voisins, en faisant varier l'angle α . De ce fait nous isolons et soulignons le rôle important du caractère partiellement π des liaisons pour expliquer le polymorphisme, tandis que cet effet était noyé dans un grand nombre d'autres effets possibles dans les calculs de CHADI et al.

III.2.4 Etude des densités d'Etats partielles

Pour terminer cette discussion, nous avons analysé le caractère s et p sur les différents atomes, en calculant les densités partielles sur ces différents états (Fig. 15). Une mesure de ce caractère est fournie par l'étude des spectres d'émission X. Les transitions correspondant à ces spectres sont en effet localisées sur un atome. A cause des règles de sélection, elles renseignent sur la symétrie des états d'énergie donnée. Le spectre d'émission OK_α^{50-52} donne l'allure de la densité partielle O_{2p} , le spectre d'émission SiK_α^{51-52} celle de la densité d'états Si_{2p} . Le spectre $Si L_{23}$ permet d'évaluer un mélange des densités Si_{3s} , Si_{3d} ⁴³. Le spectre de photoémission X, peu sensible aux électrons p, renseigne sur les densités d'états Si_{3s} et O_{2s} . Nous avons reproduit ces différents spectres sur la figure 15.

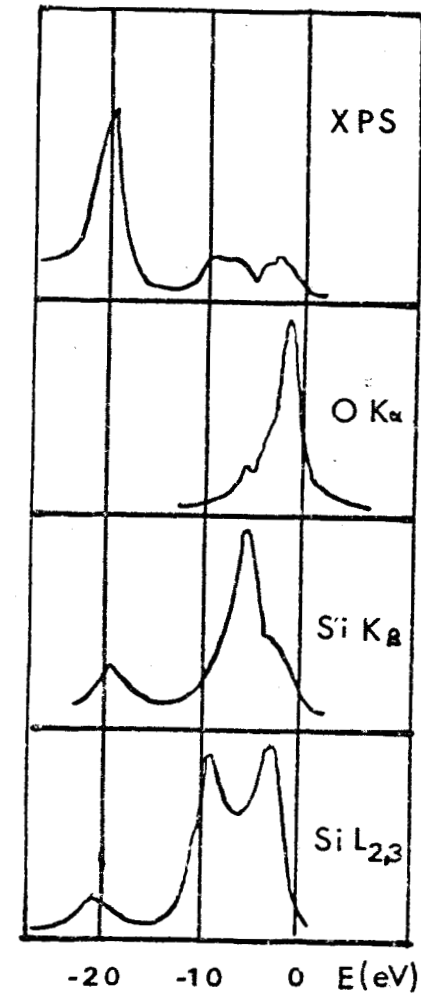
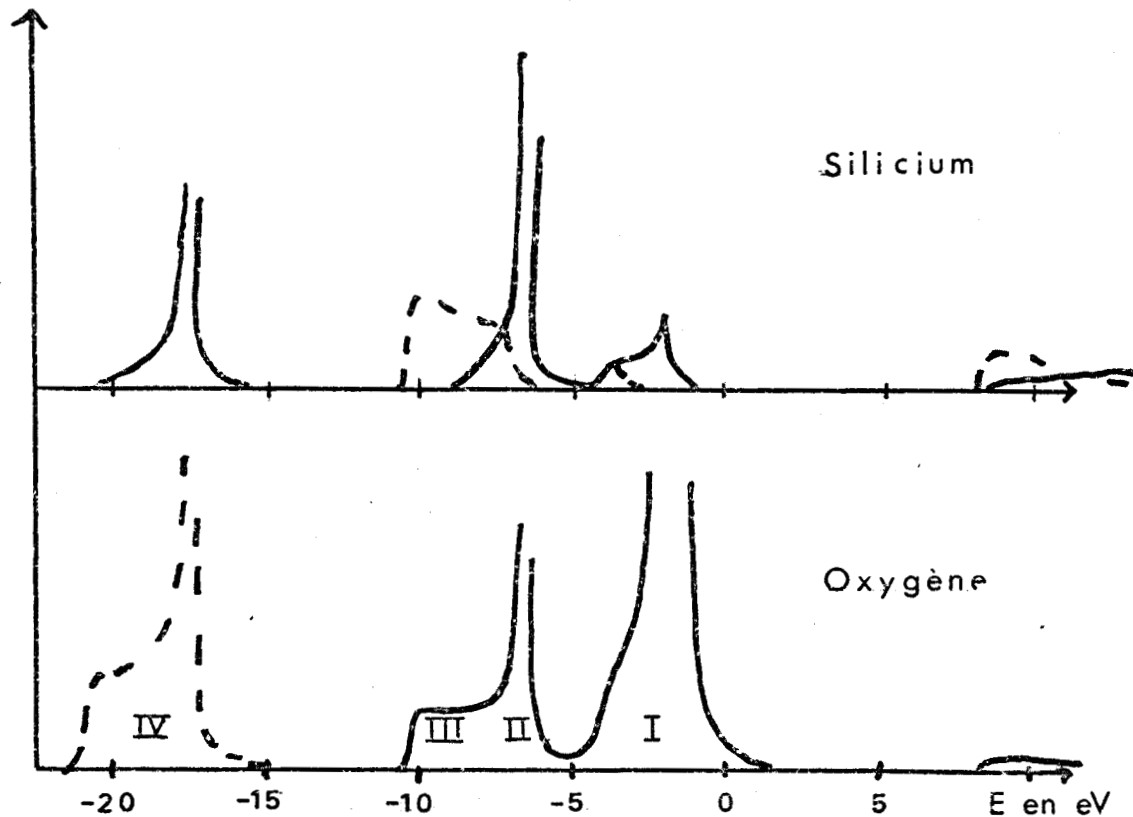


FIGURE 15 : Densités d'états partielles dans SiO_2 .
 A gauche notre calcul. En trait plein densités p en pointillé densités s.
 A droite résultats expérimentaux, d'après la revue d'Iguchi⁴³.
 XPS Spectre de photoémission X

OK_α , Si K_β , Si L_{23} spectres d'émission X.

(Pour faciliter la comparaison, nous avons dans nos résultats décalé l'origine des énergies de 5 eV).



On voit que l'accord est excellent pour les densités d'états O_{2s} et Si_{3p} . Nos calculs montrent le caractère essentiellement O_{2s} de la bande IV, en bon accord avec les résultats de photoémission X. Par contre la densité d'états Si_{3s} reproduit mal la forme du spectre SiL_{23} . Certes dans les bandes I, II, III on obtient une structure à deux pics mais ces pics sont de hauteur très différente tandis que dans le spectre expérimental ils sont d'intensité et de largeur comparables. En outre, dans nos calculs, aucune contribution notable ne provient de la bande IV. Les résultats présentés correspondent à $\beta_{\pi\pi}$ et $S_{\pi\pi}$ nuls, mais ne sont pas très affectés par l'introduction d'interactions π raisonnables. Ce défaut est présent dans tous les modèles à un électron, ne faisant pas intervenir un possible caractère d.

⁴⁹
URCH, notamment a suggéré que ceci pourrait constituer une preuve d'un certain caractère Si_{3d} de la bande de valence. Nous ne pensons pas qu'une telle interprétation soit correcte, pour les raisons suivantes :

1/ Ce caractère devrait apparaître dans des calculs effectués à l'aide d'une méthode de pseudopotentiels, ce qui n'est pas le cas.⁵³

2/ Les calculs par des méthodes moléculaires conduisent à des résultats contradictoires : l'inclusion d'orbitales d semble nécessaire pour la molécule SiO_4H_4 mais non pour le cristal^{15,16}.

3/ Si les fonctions 3d jouaient un certain rôle dans la bande de valence de SiO_2 , elles devraient influencer notablement sur la bande de valence du Silicium située à une énergie supérieure de plusieurs eV. Les calculs de LOUIE⁵⁴ montrent qu'au contraire seule la bande de conduction est affectée, par l'introduction d'électrons d.

4/ L'argument précédent pourrait sembler peu convaincant en raison de contraintes plus strictes d'orthogonalisation aux orbitales environnantes. Cependant cet effet devrait être inclus au moins en partie dans notre calcul. Notre étude montre, au contraire, qu'aucune amélioration n'est apportée de ce point de vue.

5/ L'existence d'interactions π , nécessaires pour expliquer la variété des formes cristallines ne nous semble pas impliquer un certain caractère d des liaisons^{29,55}.

Nous pensons que la cause des différences observées doit être recherchée dans l'existence d'effets de corrélations. Une telle étude sort

du cadre que nous nous sommes fixés pour ce travail; nous voudrions cependant souligner l'existence des signes positifs suivants :

- Le composé est très ionique: intégrant les densités d'états sur la bande de valence nous avons trouvé une formule approchée $\text{Si}^{1.88+} \text{O}_2^{0.94-}$. Ce résultat est du même ordre de grandeur que ceux de NUCHO et MADHUKAR³⁵. (Pour ces auteurs la charge Q_{Si} des atomes de Silicium varie entre 2.00 et 2.6 électrons suivant les paramètres utilisés). L'ordre de grandeur également identique à celui trouvé par LANNOC et BENSOUSSAN²⁰ ($\text{Si}^{2+} \text{O}_2^-$) et HARRISON⁵⁶ ($\text{Si}^{1.44+} \text{O}_2^{0.72-}$). Cette circonstance est favorable à l'apparition d'effets à N corps. (Il est bien connu que les excitons notamment sont plus visibles dans les systèmes ioniques de types NaCl que dans les covalents).

- LAUGHLIN⁵⁷ et RAMAKER⁵⁸ ont montré l'importance possible de tels phénomènes pour la compréhension de l'adsorption optique et de l'effet Auger.

- La nature des transitions mises en jeu enfin, pourrait expliquer qualitativement les comportements différents des spectres OK_α , SiK_β et SiL_{23} . Dans les deux premiers cas les transitions sont localisées sur un seul atome, tandis qu'elles mettent pratiquement en jeu des atomes distincts dans le cas du spectre SiL_{23} , le poids des états considérés étant beaucoup plus important sur les atomes d'oxygène que sur les atomes de silicium. On peut s'attendre à ce que l'existence d'un trou sur l'atome de silicium modifie l'ionicté et donc la structure électronique locale. C'est cette structure locale instantanée qui serait observée par le spectre SiL_{23} .

CONCLUSION

En dépit d'un désaccord important, mais général sur l'interprétation du spectre d'émission X SiL_{23} , qui semble principalement provenir d'effets à N corps, nous voudrions souligner que la structure de bande que nous avons ajustée, bien qu'elle n'inclue qu'un nombre restreint de paramètres, permet d'obtenir une description d'ensemble des propriétés électroniques de SiO_2 aussi satisfaisante que celle de schémas beaucoup plus compliqués. Elle constitue donc une bonne base de départ pour l'étude des sous-oxydes SiO_x et de l'interface Si-SiO_2 que nous allons mener maintenant.

CHAPITRE IV

STRUCTURE ELECTRONIQUE DES SYSTEMES SiO_x ET DE L'INTERFACE Si- SiO_2

Dans ce chapitre nous allons appliquer les résultats obtenus pour SiO_2 à l'étude des systèmes SiO_x et de l'interface SiO_2 -Si. Nous procéderons en trois étapes :

- Dans un premier paragraphe nous montrerons comment il est possible d'étendre les calculs du chapitre III à ces problèmes.

- Dans un second paragraphe nous présenterons les résultats obtenus pour les systèmes SiO_x homogènes en les comparant aux résultats expérimentaux notamment aux résultats des études de photoémission.

- Dans le troisième paragraphe, nous examinerons la sensibilité des résultats obtenus à divers éléments du modèle et nous déduirons des indications susceptibles de servir de guide pour l'étude de l'interface SiO_2 -Si.

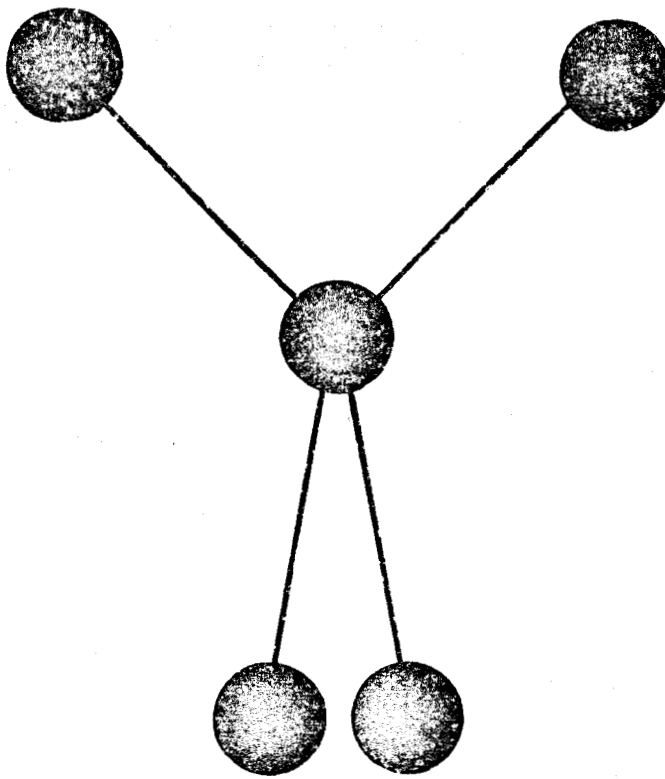


FIGURE 16 a)

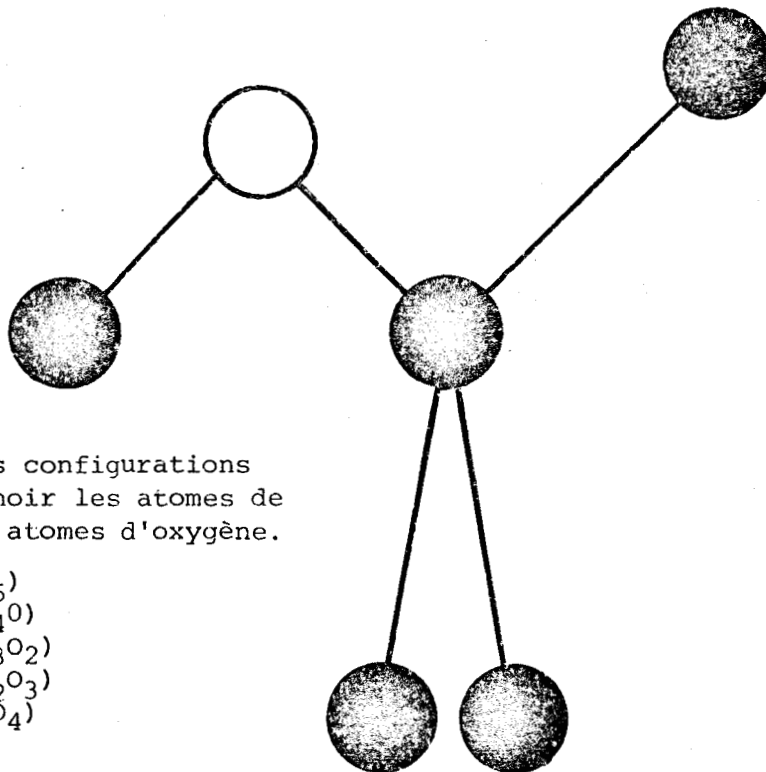


FIGURE 16 : Différentes configurations locales dans SiO_x . En noir les atomes de Silicium, en blanc les atomes d'oxygène.

- a) Tétraèdre T_1 (Si_5)
- b) Tétraèdre T_2 (Si_4O)
- c) Tétraèdre T_3 (Si_3O_2)
- d) Tétraèdre T_4 (Si_2O_3)
- e) Tétraèdre T_5 (SiO_4)

FIGURE 16 b)

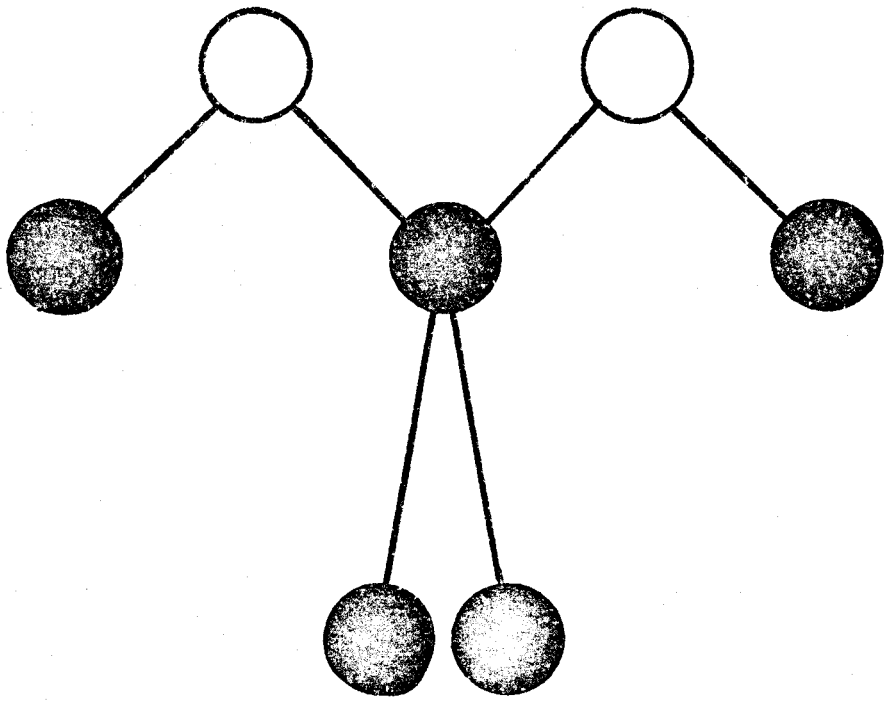


FIGURE 16 c)

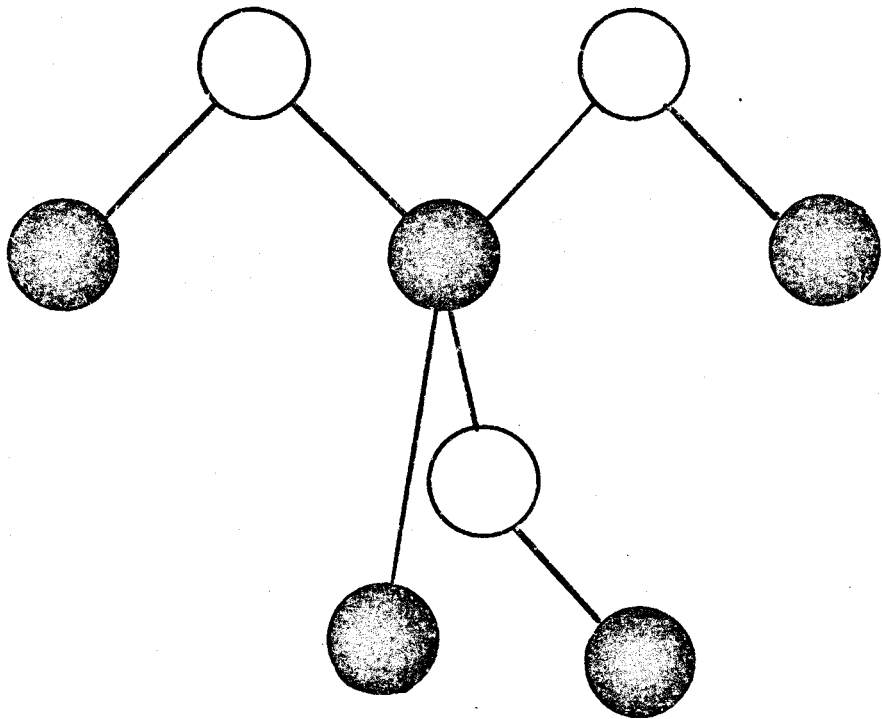


FIGURE 16 d)

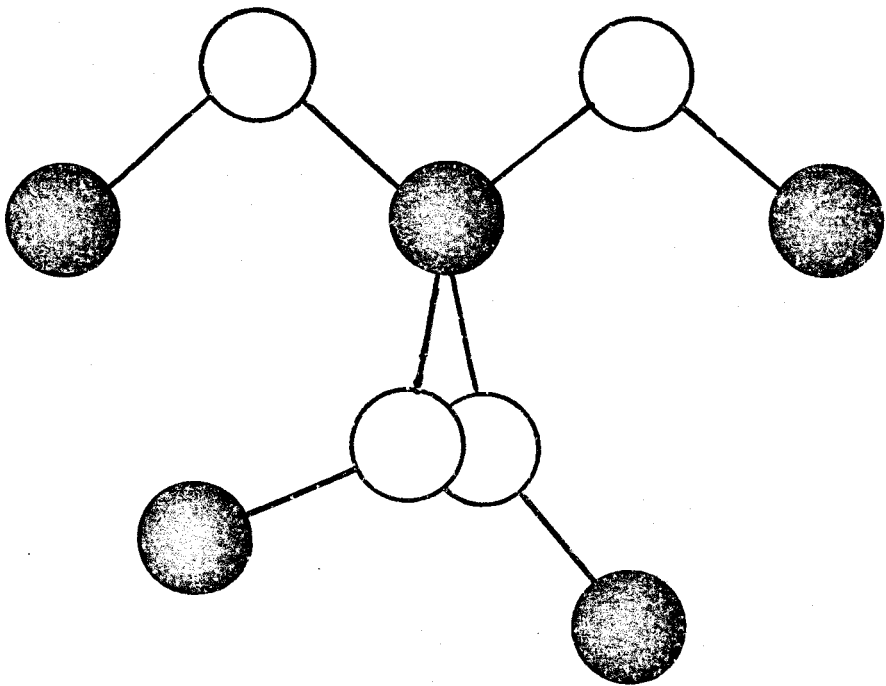


FIGURE 16 e)

V.1 LES CALCULS

La méthode que nous avons employée est pour l'essentiel analogue à celle que nous avons utilisée au chapitre précédent, pour étudier la structure électronique de SiO_2 . Elle consiste à calculer la structure électronique d'une cellule centrale soumise à un potentiel effectif qui rend compte des effets du milieu environnant. Ce milieu est décrit par un réseau de Bethe. A la différence de ce qui était observé dans SiO_2 tous les atomes de Silicium ne sont plus tous équivalents mais cinq environnements locaux différents sont possibles (Fig. 16) Pour tenir compte de cette diversité, il faut donc considérer cinq cellules centrales distinctes, formées de tétraèdres Si_5 , Si_4O , Si_3O_2 , Si_2O_3 , SiO_4 , calculer pour chacun d'eux le potentiel effectif créé par le milieu environnant, puis les fonctions de Green et densités d'états sur chacun de ces tétraèdres. Le calcul est similaire à celui effectué pour SiO_2 . La seule complication dans les calculs vient de ce qu'il doit être reproduit cinq fois de suite, chaque cellule devant être traitée successivement.

La connaissance de la proportion relative des divers environnements permet de calculer la densité d'états macroscopique par une somme pondérée des densité d'états correspondant aux différents environnements. La méthode est très similaire à celle utilisée par ALLAN et LANNON³⁶, MARTINEZ et YNDURAIN⁵⁰.

Dans la discussion précédente, la détermination du potentiel effectif suppose connues les fonctions de Green sur les atomes du milieu effectif. Comme pour SiO_2 nous allons associer celui-ci à des réseaux de Bethe. Il faudra adapter ces réseaux de façon à tenir compte de la composition du système. Nous allons procéder de la façon suivante :

- on considère un atome isolé de silicium Si_1 et trois atomes de Silicium Si_2 , Si_3 , Si_4 appartenant au milieu effectif. Le couplage de l'atome au milieu effectif peut s'effectuer de deux façons : soit directement par une liaison Si-Si comme dans le Silicium pur, soit par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène comme dans SiO_2 (Fig. 17). Dans le premier cas le potentiel effectif ramené sur l'atome Si_1 est U_D , dans le second cas il prend la forme U'_I . Couplant Si_1 à trois atomes de Silicium, du milieu environnant le potentiel effectif total U sera la somme des potentiels effectifs dus au couplage avec Si_2 , Si_3 et Si_4 (Fig. 18). Comme d'habitude il faut prendre soin de ramener tous les potentiels effectifs dans la même base. U étant connu la fonction de Green g' de l'atome Si_1 après perturbation s'écrit :

Interaction directe



Interaction indirecte

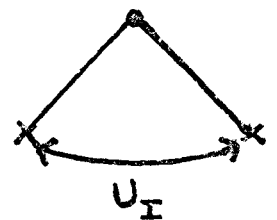


FIGURE 17 : Types d'interaction Si-Si dans SiO_x .

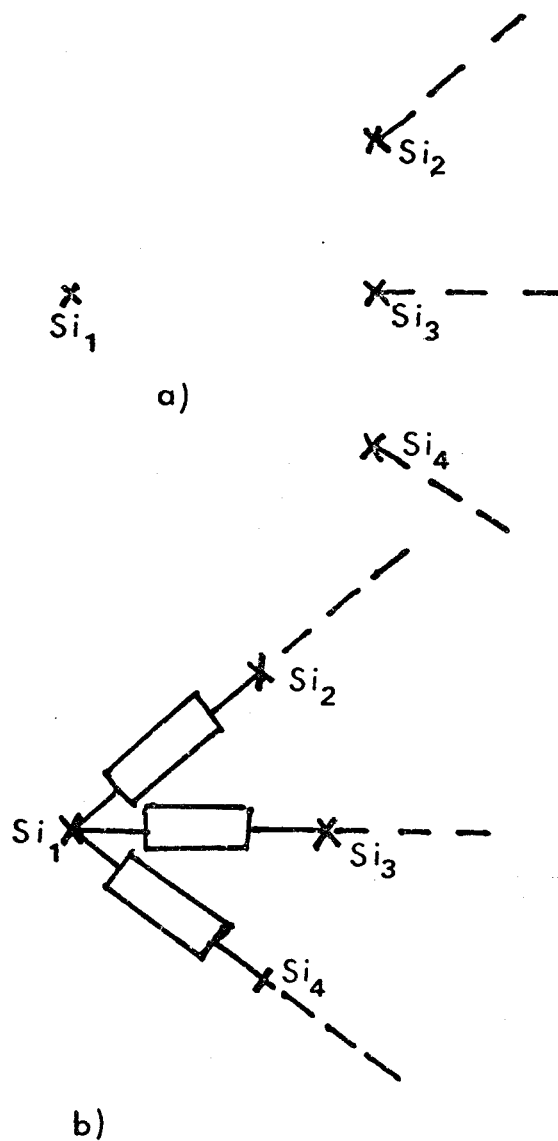


FIGURE 18 : Construction par récurrence du réseau de Bethe qui caractérise le milieu effectif dans SiO_x .

$$g' = (I - g_1 U)^{-1} g_1 \quad (63)$$

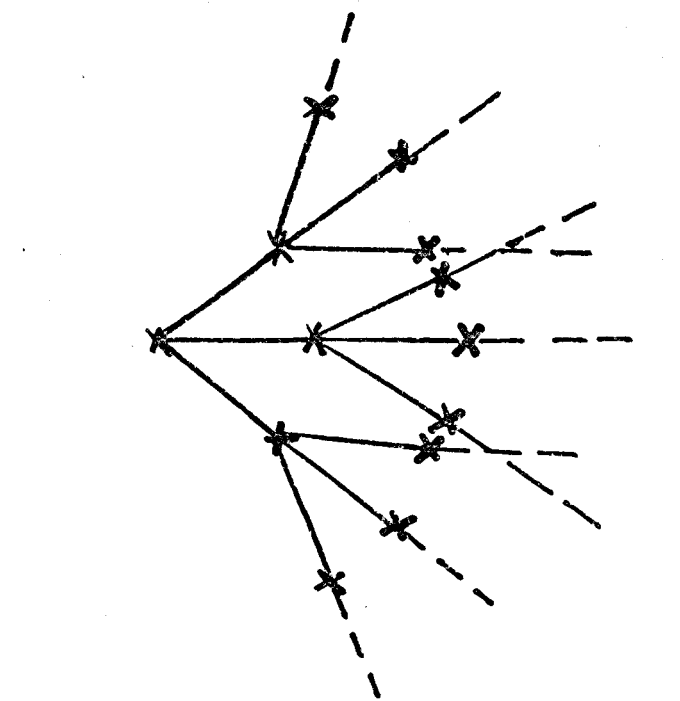
où g_1 est la fonction de Green de l'atome libre. U dépend des fonctions de Green g_2, g_3, g_4 des atomes Si_2, Si_3, Si_4 du milieu effectif. D'autre part après perturbation l'atome Si_1 appartient au milieu effectif. Dans ces conditions g', g_2, g_3, g_4 sont égales et la relation (63) constitue une équation à laquelle doit satisfaire g' . La résolution de cette équation peut être effectuée numériquement par une méthode itérative. Le traitement est complètement identique à celui du chapitre III.

Revenons maintenant sur le calcul du potentiel effectif. La description que nous avons donnée exige que la nature de chaque liaison soit parfaitement définie. De sorte que quatre réseaux de Bethe seulement peuvent être envisagés (Fig. 19) correspondant aux compositions Si pur, $SiO_{2/3}, SiO_{4/3}$ et SiO_2 . Par une relation de récurrence plus compliquée, MARTINEZ et YNDURAIN⁶⁰ ont réussi à étendre ce schéma à des systèmes de compositions intermédiaires. Nous avons préféré procéder de façon différente. Pour cela nous avons remarqué qu'en l'absence d'interactions π le potentiel effectif ne dépendait pas de la nature explicite d'une liaison particulière mais seulement de nombre de liaisons directes, et du nombre de liaisons indirectes entre l'atome Si_1 et le milieu.

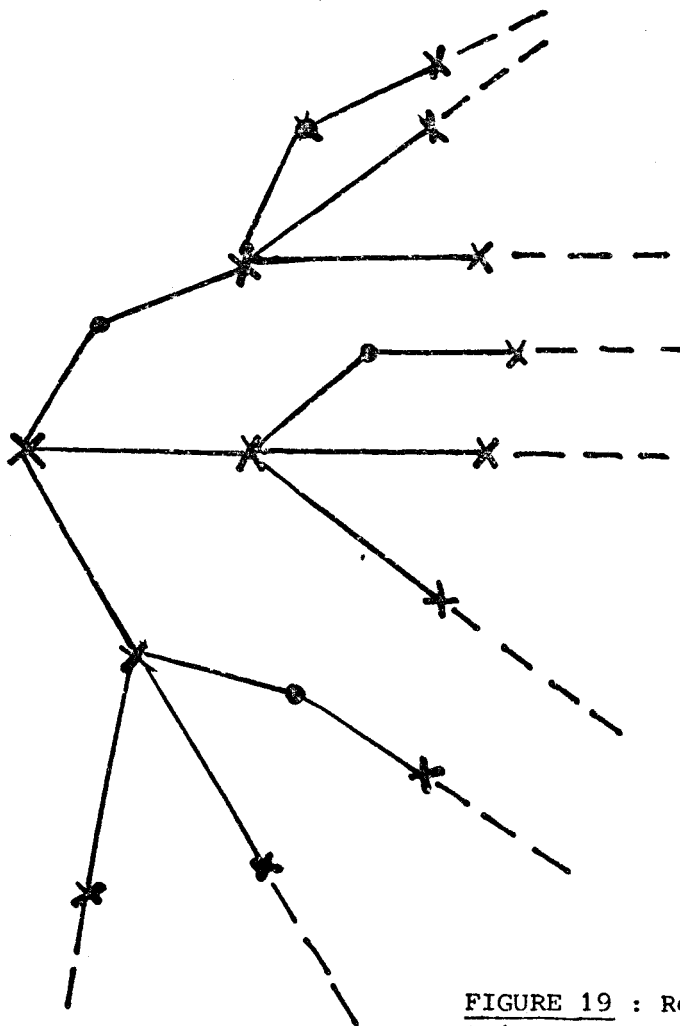
Dans le cas des compositions particulières envisagées précédemment le potentiel effectif total s'écrit donc :

$$U = U_I \left(\frac{3x}{2} \right) + 3 U_D \left(1 - \frac{x}{2} \right) \quad (64)$$

A la différence de la formulation précédente, l'expression (64) ne fait apparaître que les probabilités respectives d'avoir des liaisons directes et indirectes et peut donc être utilisée pour tous les sous oxydes SiO_x de compositions intermédiaires. Elle élimine simultanément la possibilité d'agencement ordonné des liaisons directes et indirectes dans le milieu. Dans ces conditions il est parfaitement légitime de négliger les interactions π qui comme nous l'avons vu pour SiO_2 , ont pour seul effet de modifier la forme de la densité d'état, en relation avec l'apparition d'un ordre géométrique à moyenne portée.



a



b

FIGURE 19 : Reseaux de Bethe élémentaires pour SiO_x

- a) Silicium pur
- b) $\text{SiO}_{2/3}$
- c) $\text{SiO}_{4/3}$



Il existe aussi un réseau correspondant à SiO_2 représenté sur la Figure 9.

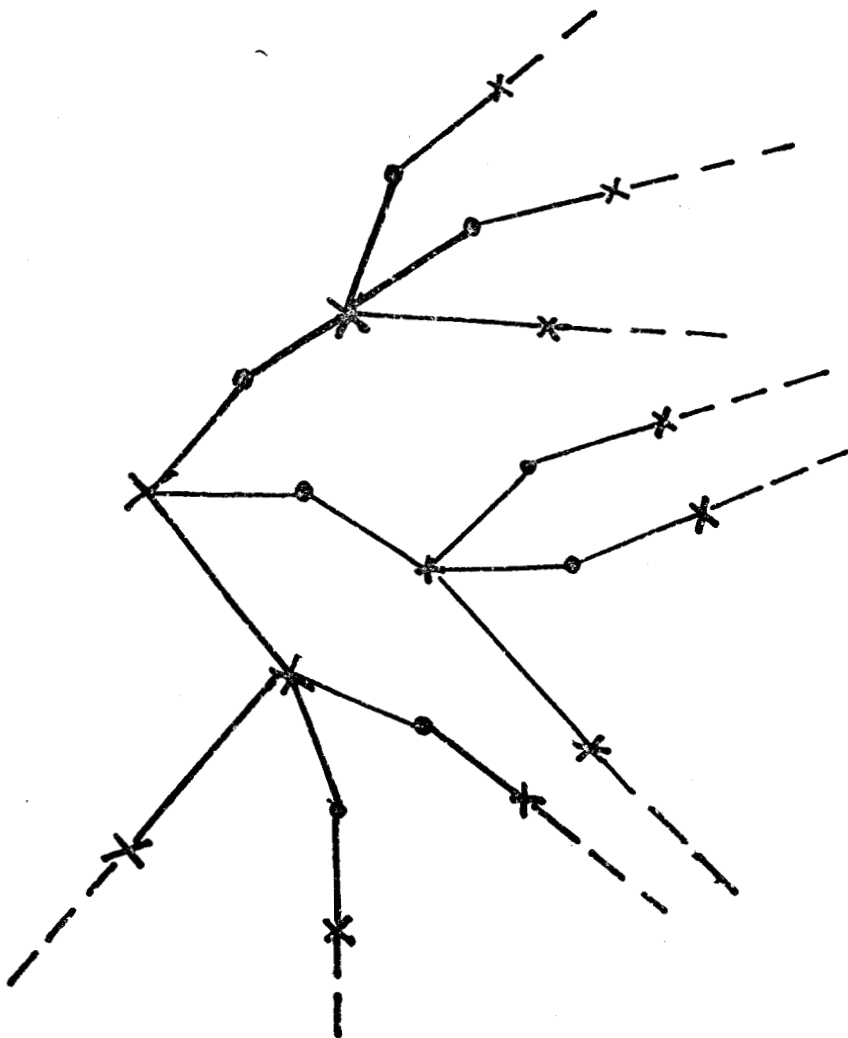


FIGURE 19c



IV.2 RESULTATS

Nous avons résolu l'équation (63) numériquement en adoptant les hypothèses suivantes.

Pour les liaisons indirectes, les énergies atomiques, les intégrales de résonance, les recouvrements ainsi que l'angle θ des liaisons SiO gardaient la même valeur que pour SiO₂ pur. Pour les liaisons Si-Si directes nous avons conservé la valeur des énergies atomiques de SiO₂, et nous avons déterminé les intégrales de résonance de façon à ajuster de façon raisonnable la structure de bande de Si (Tableau IV). Ceci a été obtenu à partir de la structure électronique obtenue par PANDEY et PHILLIPS⁶¹ où seuls ont été gardés les paramètres β_{ss} , $\beta_{s\sigma}$, $\beta_{\sigma s}$, $\beta_{\sigma\sigma}$.

TABLEAU IV. Interactions entre atomes de Silicium.

Les paramètres proviennent du Schéma de PANDEY et PHILLIPS⁶¹ où l'on a gardé les interactions les plus importantes. Les notations sont les mêmes que sur la figure 4. Mais les atomes sont identiques de sorte que $\beta_{s\sigma} = -\beta_{\sigma s}$.

β_{ss}	$\beta_{s\sigma}$	$\beta_{\sigma s}$	$\beta_{\sigma\sigma}$
-2.08	2.12	-2.12	2.30

Une fois (63) résolue, nous avons calculé les densités d'états pour les différentes cellules centrales, puis avons calculé la densité d'états macroscopique, en supposant ces cellules distribuées suivant une loi binomiale :

$$q_i = C_4^i \left(\frac{x}{2}\right)^i \left(1 - \frac{x}{2}\right)^{4-i} \quad \text{pour } 0 < i < 4 \quad (65)$$

où q_i est la probabilité d'obtenir une cellule centrale contenant i liaisons SiO, C_4^i le coefficient de Newton, x la composition du milieu. Cette loi a été proposée initialement par PHILLIPP⁶.

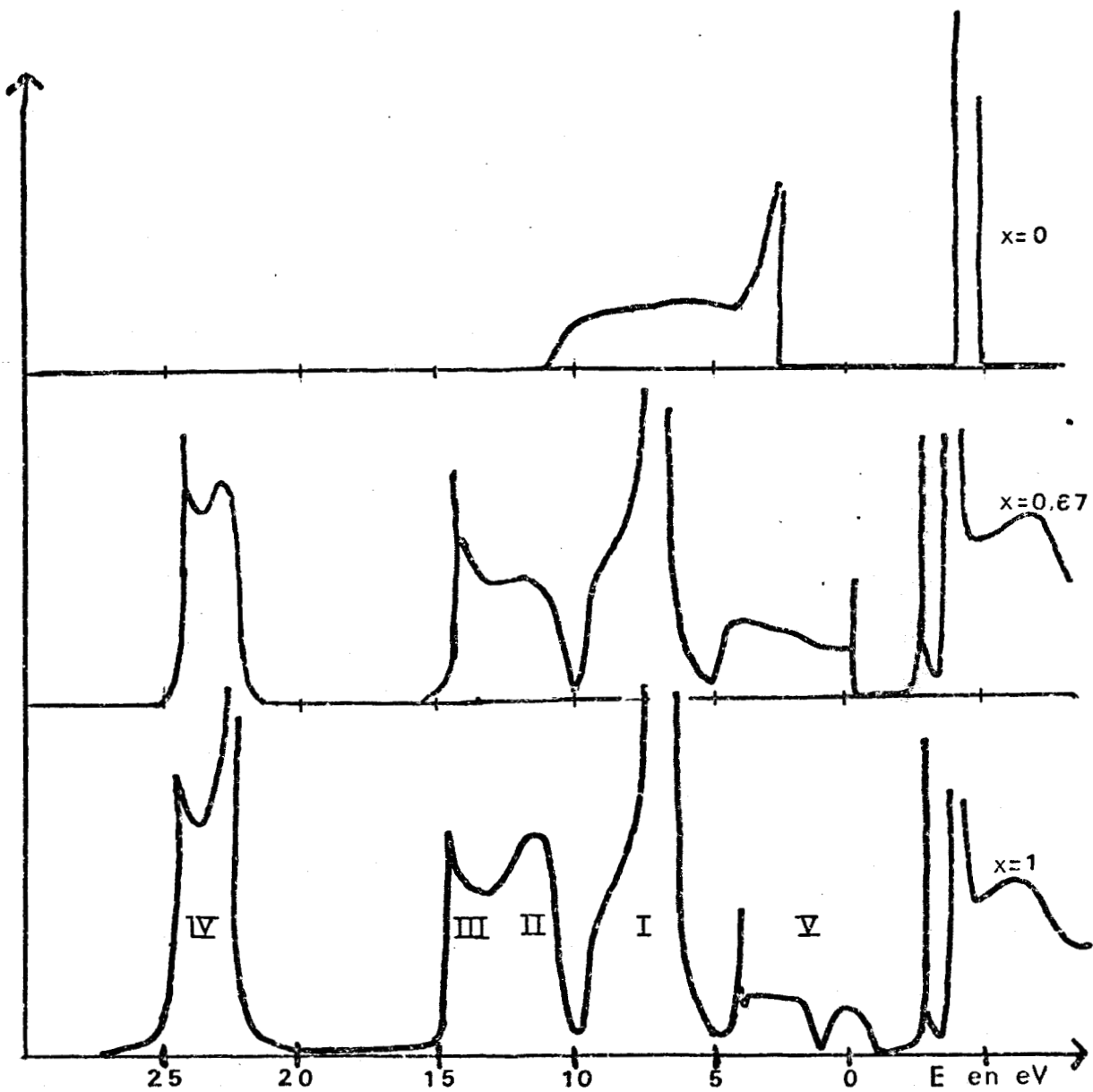


FIGURE 20 : Densités d'états de SiO_x .
 Les paramètres sont ceux du tableau IIb et IV.

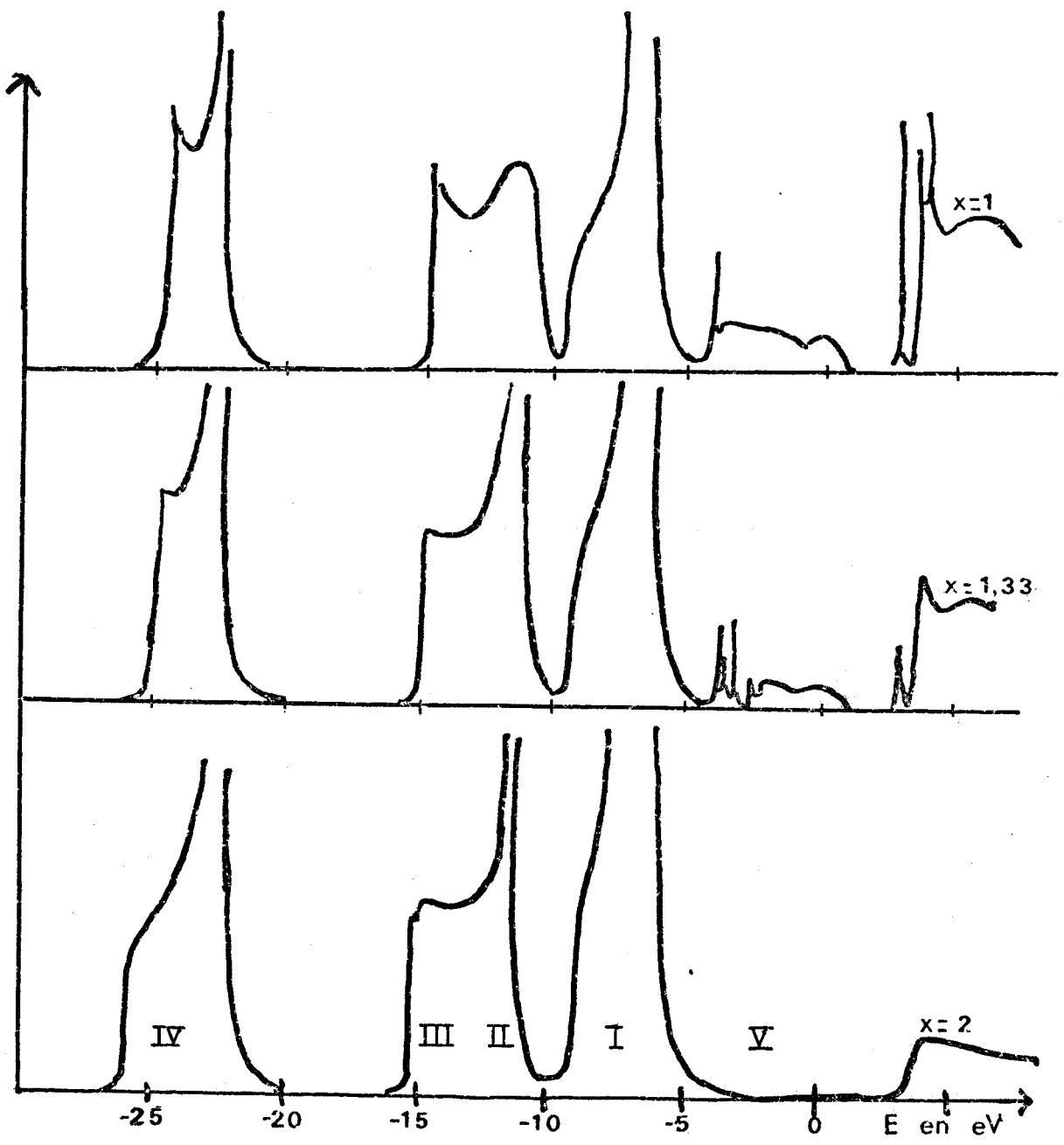


FIGURE 20 (suite)



La figure 20 illustre les résultats obtenus pour différentes compositions. La structure générale des bandes de SiO_2 est conservée pour toutes les valeurs de x considérées. On observe seulement une diminution progressive de la hauteur des raies quand x décroît. Simultanément apparaissent dans la bande interdite de SiO_2 de nouvelles structures, correspondant à la bande de valence du Silicium pur. Ces tendances sont qualitativement en accord avec celles obtenues pour les spectres de Photoémission⁵ (Fig. 3). Un examen attentif fait cependant apparaître une différence qualitative importante. En effet sur les spectres de photoémission on observe un léger glissement de la position des structures lorsque la composition du système varie. Une évolution similaire est observée lors de l'étude de l'interface Si-SiO_2 par oxydation du Silicium (Fig. 3). Nos calculs ne font pas apparaître un tel glissement, la position de la structure II notamment n'étant absolument pas affectée par un changement de composition. Des conclusions similaires ont été obtenues dans les calculs d'ALLAN et LANNON³⁶, MARTINEZ et YNDURAIN⁶⁰. Ces derniers auteurs ont suggéré un possible changement de l'angle de liaisons θ avec x . Une telle analyse s'est révélée fructueuse pour l'étude de l'interface^{35,64} Si-SiO_2 , mais sa validité a été mise en doute par LAUGHLIN et al⁶³. Pour tester la sensibilité de l'évolution de la structure électronique avec le paramétrage utilisé, nous avons repris le calcul avec d'autres jeux de paramètres. Les tendances de la figure 20 sont largement reproduites. Cependant le déplacement des structures peut être obtenu pour certains jeux de paramètres (Fig. 21 et Tableau V). L'élément décisif semble être la position relative des bandes de valence du Silicium et de SiO_2 . Si la bande de valence de Si recouvre suffisamment celle de SiO_2 on n'obtient pas de décalage net des structures avec la composition. Celui-ci n'apparaît que si les bandes de valence de SiO_2 et Si ne se recouvrent pas trop. Ceci montre que des effets purement "chimiques" peuvent rendre compte des évolutions de la structure électronique observées expérimentalement. Une possibilité de calcul serait d'essayer d'améliorer les résultats de la figure 20 par un ajustement plus soigné des paramètres qui décrivent la structure de bande du Silicium (en incluant des recouvrements par exemple). Une telle démarche nous a paru assez hasardeuse, étant donné le nombre d'éléments du calcul susceptibles de modifier les résultats obtenus. Nous avons préféré examiner l'importance de certains de ces éléments. En particulier les influences relatives du milieu effectif et de la distribution des tétraèdres sur la structure électronique ont été assez peu étudiées, de façon systématique, et nous avons décidé de faire porter notre effort dans ce travail pour tenter d'éclairer cet aspect du problème.

TABLEAU V : Paramètres utilisés pour le calcul de la figure

a) Paramètres intraatomiques (eV)

E_s	E_p	E'_s	$E_{p'}$
-5.42	+1.81	-23.48	-10.67

b) Paramètres interatomiques (eV).

Liaisons	β_{ss}	$\beta_{s\sigma}$	$\beta_{\sigma s}$	$\beta_{\sigma\sigma}$	$\beta_{\pi\pi}$
Si-O	-2.85	+5.4	-9.5	+5.4	-1.4
Si-Si	-2.3	+2.55	-2.55	+4.18	-1.45

c) Paramètres angulaires

$$\alpha = 0^\circ \quad \theta = 144^\circ$$



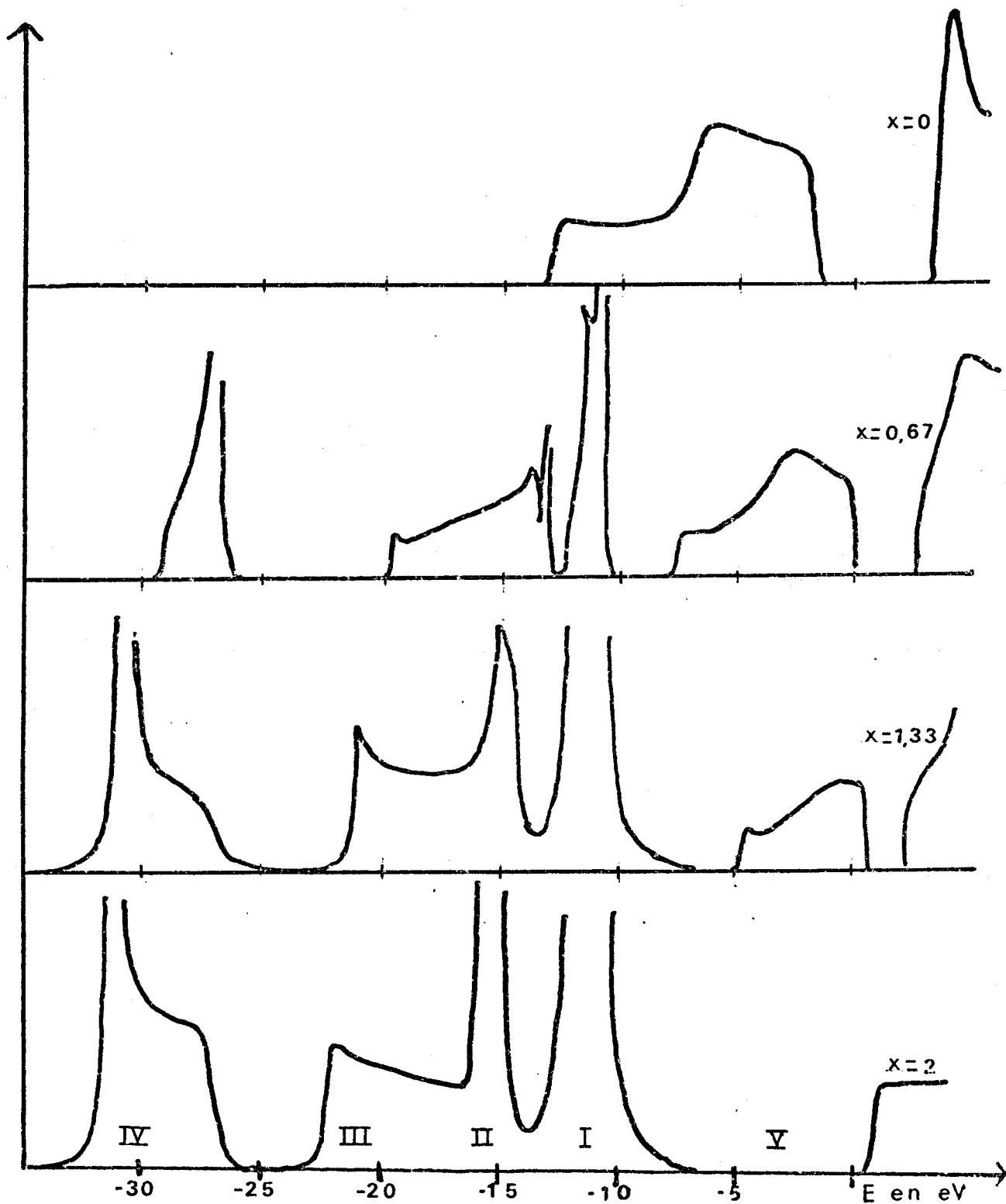


FIGURE 21 : Densités d'états comparées de SiO_x . Les paramètres sont ceux du tableau V.

Dans ce traitement on n'a pas élargi les niveaux atomiques de l'oxygène (cf. chapitre II).



IV.3 ETUDE DE L'INFLUENCE DE QUELQUES ELEMENTS DU CALCUL.

Nous analyserons successivement l'effet à composition donnée du choix de la distribution des cellules centrales puis l'évolution de la structure électronique d'un tétraèdre en fonction de la composition du milieu effectif dans lequel il est immergé.

IV.3.1 Influence de la distribution des cellules centrales.

Un élément important du calcul que nous avons effectué est le choix de la loi de répartition des cellules centrales. L'étude expérimentale suggère que cette loi de répartition dépend fortement des conditions de préparations des mélanges SiO_x mais influe peu sur la forme de la bande de valence obtenue par photoémission⁵. Des conclusions similaires semblent découler des calculs de MARTINEZ et YNDURAIN⁶⁰.

Pour tester la sensibilité de nos résultats au choix de la distribution, des tétraèdres, nous avons calculé la densité d'états totale de $\text{SiO}_{4/3}$ pour différentes répartitions des tétraèdres centraux (Tableau VI). La distribution (a) est celle obtenue dans le milieu effectif de la Figure 19b. La distribution (b) est une loi binomiale (68). La distribution (c) résulte d'une estimation effectuée par HOLLINGER⁵ pour $\text{SiO}_{1,4}$ à partir des spectres de niveaux de coeur atomique.

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 22 avec les mêmes paramètres que sur la figure (20) On voit que la position et la forme des bandes dépendent principalement du milieu effectif. Pour les distributions (b) et (c) on observe simplement l'apparition de structures très fines, qui sont en fait des états liés élargis par le traitement numérique effectué. Ces tendances restent valables pour tous les jeux de paramètres essayés. Elles reproduisent celles observées expérimentalement et celles de calculs effectués simultanément et indépendamment par MARTINEZ et YNDURAIN⁶⁰. L'absence de structures fines dans le spectre de photoémission provient sans doute de deux effets:

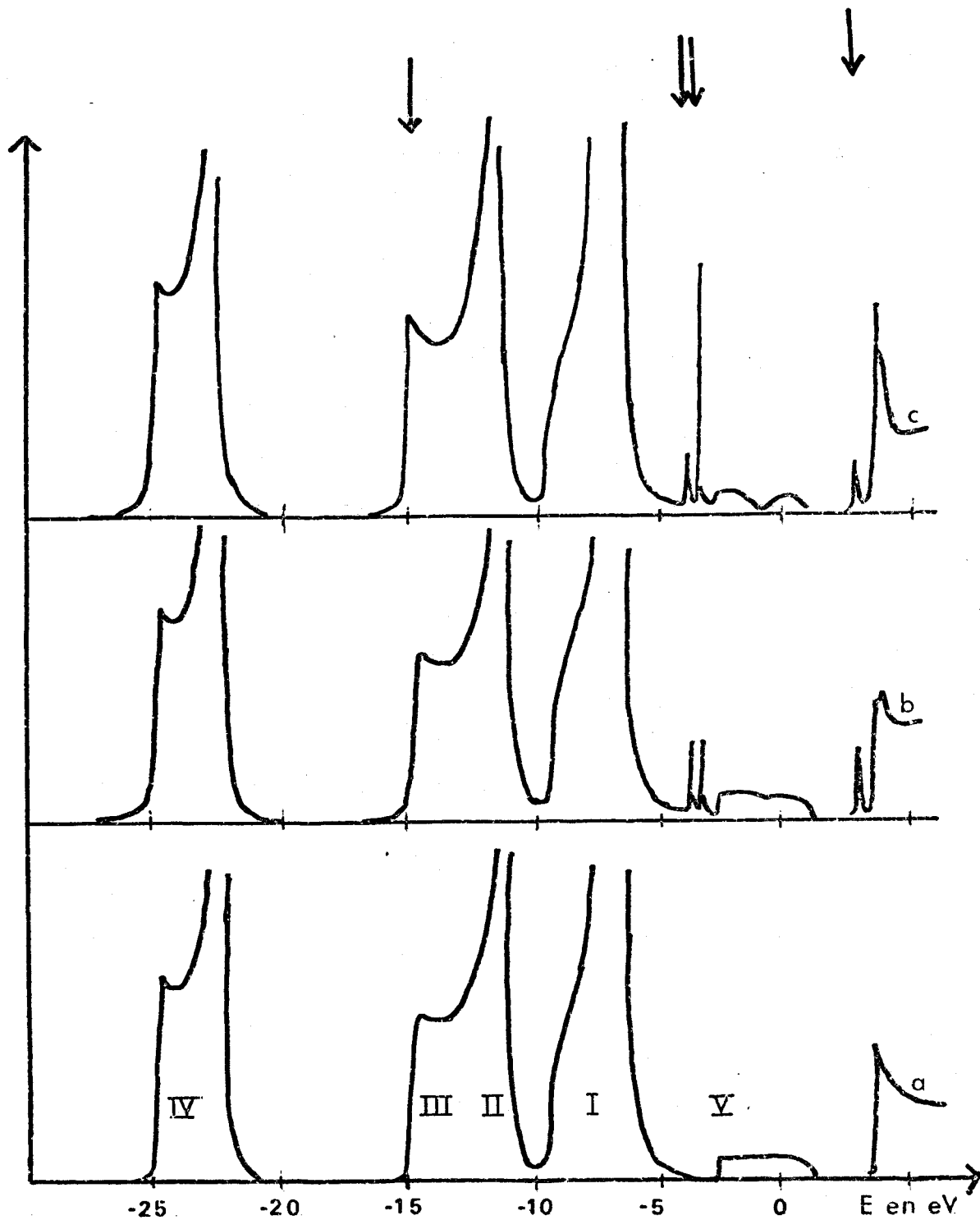


FIGURE 22 : Discussion de l'influence de la distribution des tétraèdres sur la densité d'états.

La composition du milieu effectif est $\text{SiO}_{4/3}$.

Les paramètres utilisés sont les mêmes que sur la figure 20.



TABLEAU VI

Poids de cellules de base dans les distributions utilisées. Les tétraèdres T_1, T_2, T_3, T_4, T_5 sont représentés sur la figure 46. L'indexation des distributions est la même que sur la figure 22.

	Distribution a	Distribution b	Distribution c
T_1	0	0.01	0.06
T_2	0	0.10	0.07
T_3	0.333	0.30	0.12
T_4	0.667	0.40	0.28
T_5	0	0.20	0.47

- D'une part la distribution réelle des cellules centrales qui devrait intervenir est celle du milieu effectif, ce qui limite la possibilité d'apparition d'états liés. Cette remarque montre d'ailleurs qu'une comparaison détaillée des spectres ne pourrait être effectuée qu'en utilisant un milieu effectif dont la distribution soit proche de celle utilisée pour la pondération finale des tétraèdres.

- D'autre part les cellules centrales paraissant isolément dans le milieu effectif peuvent malgré tout donner lieu à l'apparition d'états liés. Dans ce cas on s'attend toutefois à ce que le comportement de ces états, lors d'une expérience de photoémission, soit très différent de celui d'états délocalisés.

IV.3.2 Evolution de la structure électronique d'un tétraèdre avec le milieu dans lequel est inséré.

Nous allons maintenant examiner comment pour un tétraèdre donné la structure électronique peut être modifiée par un changement du milieu dans lequel il est inséré. La figure 23 montre les résultats que nous avons obtenus avec des paramètres calculés suivant les règles de HARRISON. On voit que quelque soit le milieu effectif environnant, il existe des plages d'énergies dans lesquelles on observe toujours l'apparition d'états. Si dans le milieu effectif utilisé, le tétraèdre est abondant, les états sont délocalisés et donnent naissance à une bande, sinon ils apparaissent comme des états liés. La tendance précédente reste valable pour tous les tétraèdres et tous les jeux de paramètres utilisés. Ce résultat est cohérent avec celui que nous avons trouvé au paragraphe précédent. En effet nous avons montré que la présence de bandes dépendait du milieu effectif, mais que pour certaines distributions de tétraèdres des états liés pouvaient apparaître hors de ces bandes à des énergies qui nous apparaissent maintenant comme caractéristiques des tétraèdres présents dans la pondération finale mais absents dans le milieu effectif.

Sur la figure 24 nous avons représenté avec les mêmes paramètres que sur la figure 23 l'évolution des plages d'énergies avec la nature du tétraèdre considéré.

On voit qu'à chacune des bandes de SiO_2 (Fig. 20,21) correspond une plage d'énergie pour chacun des tétraèdres. Les bandes II et III sont regroupées dans une même plage. En outre sur la Figure 24 il apparaît une plage notée V qui correspond à la bande de valence du Silicium pur. Enfin, on peut constater que lorsque le nombre d'atomes d'oxygène d'un tétraèdre croît on observe un glissement vers les basses énergies des plages II-III, IV. Le comportement de la plage V ne paraît pas être susceptible d'une analyse simple. L'énergie de la plage I est invariante. Le décalage des structures II III, IV n'apparaît que pour les jeux de paramètres pour lesquels les bandes II III, IV de SiO_x (Fig. 20 et 21) présentent une évolution similaire lorsque x croît. Dans ces conditions il est clair qu'à partir d'effets purement "chimiques" il est possible d'expliquer les évolutions parallèles de la structure électronique de SiO_x et de celle de l'interface Si- SiO_2 . Augmenter la teneur en oxygène d'un système conduira à augmenter la concentration des tétraèdres à fort contenu d'oxygène.

Cela conduit, quelque soit la nature des processus mis en jeu, à déplacer les bandes II, III, IV vers les basses énergies. L'existence de bandes larges dans le cas de l'interface Si-SiO₂ suggère une interaction importante entre les tétraèdres de l'interface, plutôt qu'une simple superposition des structures de Si et SiO₂. Un tel schéma permet qualitativement de rendre compte d'une couche d'oxyde Si-O à l'interface qui semble attestée expérimentalement^{5,49}. Elle pourrait aussi expliquer la présence d'états d'interface dans la bande interdite du Silicium qui semble lié à un effet de désordre à l'interface⁶⁵. Notons que l'évolution de nos résultats est assez similaire à celle obtenue par LAUGHLIN, JOANNOPOULOS et CHADI⁶³ lors de l'étude de certaines situations possibles explicitement détaillées à l'interface Si-SiO₂. Cependant on voit apparaître beaucoup moins nettement chez ces auteurs, le caractère très lié de certains états.

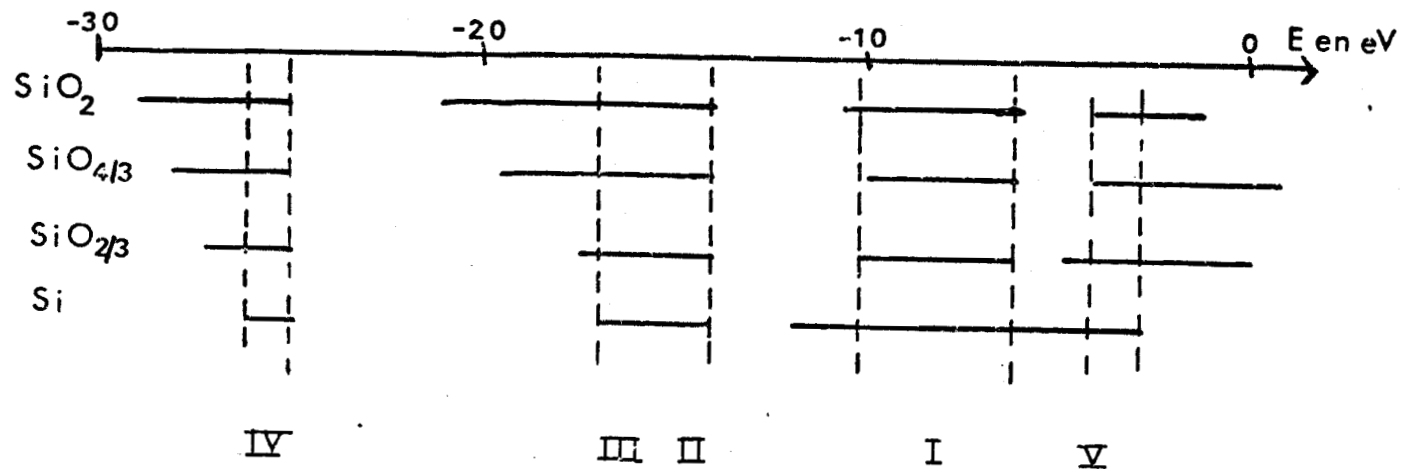


FIGURE 23 : Discussion de l'influence du milieu effectif sur la structure électronique d'un tétraèdre. L'exemple choisi est le tétraèdre T_4 . Les bandes représentent pour différents milieux effectifs, les gammes d'énergie dans lesquelles on observe la présence d'états. L'indexation est celle des figures 20, 21, 22. Les paramètres utilisés sont calculés par les règles de HARRISON. Les pointillés limitent les bandes caractéristiques d'un tétraèdre.

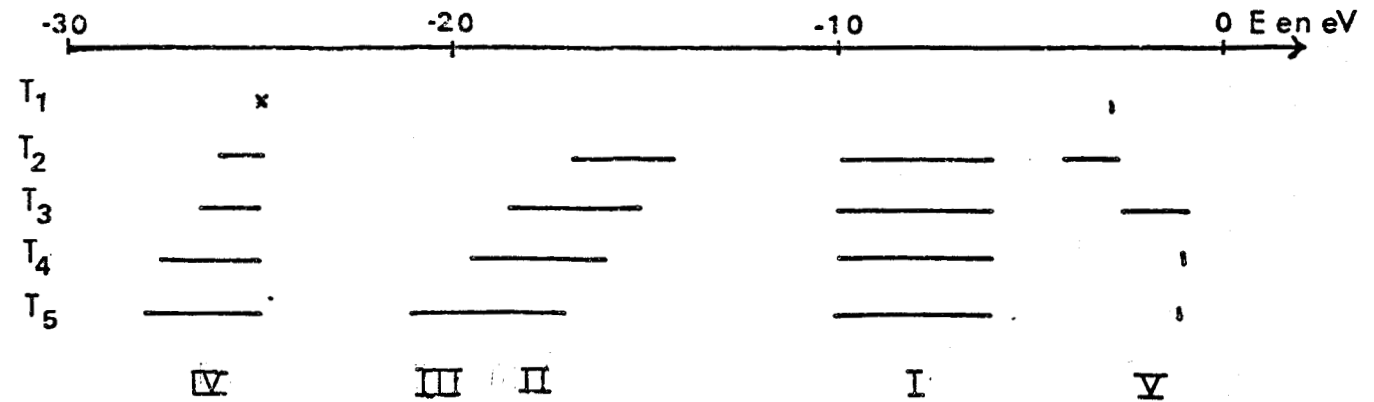


FIGURE 24 : Evolution des bandes caractéristiques de la figure 23 avec la nature du tétraèdre considéré. La numérotation des tétraèdres est définie sur la figure 16.



CONCLUSION

Pour conclure, nous voudrions souligner les principaux résultats que nous avons obtenus et tenter de dégager quelques prolongements possibles de cette étude. Nous avons montré que l'évolution de la structure électronique des système SiO_x avec x peut s'interpréter avec des paramètres convenablement choisis en termes d'effets purement chimiques. Ceci suggère qu'une extension possible de ce travail serait d'améliorer les paramètres utilisés. En même temps nous avons montré qu'une comparaison détaillée entre les résultats théoriques et expérimentaux n'est significative que si l'on s'attache à définir de façon réaliste la distribution des cellules centrales, et à construire un milieu effectif qui corresponde à cette distribution.

C'est à ce prix que l'on peut espérer décrire correctement certains aspects tels que le seuil de percolation où la présence de queue de bande dans la bande interdite du Silicium très sensibles à la nature des états mis en jeu. On voit que les prolongements possibles de ce travail sont très importants, mais sortent très largement du strict cadre d'un calcul de structure électronique.

CONCLUSION DE LA 1ere PARTIE

Pour conclure, nous voudrions rappeler les principaux résultats obtenus au cours de cette étude des systèmes SiO_2 :

- La structure électronique de ces systèmes peut être décrite de façon précise dans un modèle local de liaisons fortes aux premiers voisins. Dans ce cadre, l'inclusion des recouvrements est essentielle pour obtenir un bon accord quantitatif avec les observations expérimentales.

- Dans ce modèle, il est légitime de calculer la densité électronique de ces composés, en considérant un tétraèdre SiO_4 plongé dans un milieu effectif. Une bonne approximation pour décrire ce dernier consiste à utiliser des réseaux de Bethe.

- L'influence des liaisons π sur la structure électronique est faible, et peut le plus souvent être négligée. Ceci pourrait expliquer la stabilité de la structure électronique et la variété des formes allotropiques.

- Le modèle permet de reproduire les spectres expérimentaux d'émission X. Un désaccord important existe pour le spectre SiL_{23} . Il devrait pouvoir être corrigé par l'introduction des effets de corrélation.

- Pour les composés SiO_x nous avons montré qu'un modèle simple n'incluant pas d'autres paramètres que ceux déterminés à partir des structures électroniques de SiO_2 et Si pur, permettait de rendre compte de l'ensemble des tendances observées sur les spectres de photoémission.

- L'étude de l'influence des divers éléments du calcul a montré qu'un accord quantitatif ne pouvait être obtenu qu'en remplissant trois conditions :

1/ La structure électronique du Silicium doit être déterminée sur des bases comparables à celles utilisées pour SiO_2 c'est-à-dire notamment en incluant des recouvrements.

2/ Le milieu effectif doit être construit de façon à reproduire une distribution réaliste des sites possibles pour les atomes de Silicium.

3/ Cette distribution doit être déterminée de façon différente de celle utilisée habituellement, c'est-à-dire en s'écartant d'une répartition strictement aléatoire des liaisons Si-O et Si-Si.

Etudiant l'interface SiO_2 -Si nous avons enfin montré que les propriétés semblent gouvernées par la distribution des cellules de base et les interactions entre cellules à l'interface plutôt que par l'action des milieux extrêmes.

2ÈME PARTIE

ELEMENTS POUR UNE CLASSIFICATION DES DEFAUTS
DE SURFACE DES SEMICONDUCTEURS TETRAEDRIQUES

INTRODUCTION ET POSITION DU PROBLÈME

Dans cette partie, nous nous proposons d'utiliser la méthode des interactions effectives, pour étudier de façon systématique, mais simple la structure électronique des défauts intrinsèques de surface des semi-conducteurs IV, III-V, II-VI. En effet s'il est connu depuis longtemps que les propriétés d'une surface et notamment son travail de sortie dépendent de façon importante d'une éventuelle pollution, c'est seulement depuis une dizaine d'années qu'il est apparu que pour une surface propre d'orientation générale donnée, les résultats pouvaient varier fortement avec le mode de préparation ou même le clivage considéré. Les mesures sont reproductibles, et pendant longtemps cet effet a alimenté une polémique animée, notamment à propos des surfaces (110) de Ga-As. Actuellement il est généralement admis que les écarts observés sont dus à la présence de défauts intrinsèques de surface, mais la nature des défauts reste souvent controversée. Trois situations ont bien été étudiées :

- Les surfaces 111 du Silicium. En combinant les mesures de diffraction d'électrons lents et de photoémission ROWE et IBACH⁶⁹

ont pu associer certaines structures du spectre de photoémission à la présence de marches. Ces résultats ont été confirmés et étendus au cas du germanium par GUICHAR et al.^{2,66,67}.

En outre la géométrie des marches a pu être déterminée avec précision.^{70,71}

- Les surfaces Ga (001) de GaAs. HOTTIER et al.^{81,106}

ont montré que deux sortes de faces vicinales pouvaient être préparées mais que les propriétés de ces deux types de surfaces étaient très différentes. Tandis que pour un type de désorientation, on obtient des marches monoatomiques régulièrement espacées, pour l'autre type de désorientation la présence de marches n'est pas décelable par diffraction d'électrons lents. Ceci pourrait être lié, aux particularités de la structure électronique de ces

surfaces, comme nous le verrons au chapitre IX.

- Les surfaces (110) des composés III-V. C'est de loin la question la plus étudiée. La nature des défauts est une question ouverte : deux hypothèses sont le plus souvent avancées : l'existence de marches, ou la présence de lacunes en surfaces^{2,3,68,89,103-105,111}.

D'autres phénomènes ont été attribués à la présence de défauts de surface, notamment la reconstruction (7x7) des surfaces (111) du Silicium,⁸⁰ et diverses reconstructions des surfaces polaires des composés III-V.¹¹⁵

Malgré le nombre important de résultats expérimentaux, peu de calculs théoriques ont été effectués. Ils concernent les marches des surfaces (111) du Silicium,^{72,73} les lacunes des surfaces (111) du Silicium¹¹⁰ et (110) de GaAs.¹⁰⁹ La difficulté principale vient de l'absence d'information sur la structure atomique au voisinage de ces défauts. En outre la symétrie locale, assez basse, rend leur étude plus délicate. Il serait cependant utile de pouvoir effectuer une classification simple des propriétés de ces divers défauts. La méthode des interactions effectives, va nous fournir un cadre adéquat pour une telle étude. Elle nous permettra en effet d'analyser tous les défauts à l'aide de quatre défauts fondamentaux caractérisés par un seul atome, sa nature et le nombre de ses orbitales pendantes. Nous montrerons que pour chacun de ces défauts fondamentaux, il est possible de définir une structure électronique caractéristique pratiquement indépendante de son environnement. Dans ces conditions, il nous sera facile de calculer les structures électroniques d'un grand nombre de défauts, il nous suffira de calculer les structures électroniques des quatre défauts de base, puis de les assembler de façon adéquate.

Pour aboutir à ce résultat nous procéderons de la manière suivante :

- Au chapitre V nous montrerons à partir d'un exemple largement étudié (les marches $(\bar{1} \bar{1} 2)$ sur la surface (1 1 1) du Silicium) comment la méthode des interactions effectives permet, à l'aide d'un nombre limité de paramètres, de reproduire les résultats de calculs plus sophistiqués. Ensuite, les deux étapes suivantes seront consacrées à la mise au point d'une méthode approchée mais fiable de calcul de ces paramètres.

- Au chapitre VI nous présenterons la méthode qui nous servira pour calculer la structure d'états liés de la surface parfaite. Les résultats obtenus par cette méthode seront utilisés comme tests pour les calculs approchés ultérieurs. En outre il nous permettront de dégager quelques

tendances intéressantes relatives à l'évolution des états de surfaces des composés III-V.

Au chapitre VII, nous montrerons que la position des bandes peut être retrouvée à l'aide d'un calcul beaucoup plus simple. Le calcul de cette position, montre qu'elle est caractéristique de l'atome considéré et du nombre des orbitales pendantes sur cet atome. Ce résultat pourra sans changement être appliqué à l'étude des défauts de sorte que la position des niveaux associés à ces défauts pourra être caractérisée par les mêmes paramètres. Nous étudierons plus brièvement l'élargissement des bandes mais nous constaterons qu'il n'est pas possible d'en déduire de conclusion nette pour l'application à l'étude des défauts.

- Au chapitre VIII nous montrerons que pour les défauts présentant une symétrie de translation à 1 dimension tels que les marches, l'équilibre électrostatique de la surface requiert la neutralité du défaut. Nous en déduirons des conditions d'occupation des états liés de défauts.

- Au chapitre IX nous présenterons des applications des résultats précédents à l'étude de deux exemples. Les surfaces Ga(001) de GaAs, les surfaces (110) des composés III-V

CHAPITRE V

UN EXEMPLE : LES SURFACES (111) DU SILICIUM

ET LES MARCHES ($\bar{1}\bar{1}2$) DE CES SURFACES

Dans ce chapitre nous allons considérer le cas de la surface (111) du silicium et des marches sur cette surface. Celles-ci ont été largement étudiées expérimentalement^{2,68-70} et théoriquement^{14,72,73}, et les propriétés géométriques et électroniques de ces systèmes commencent à être bien connues. Notre propos ne sera donc pas d'ajouter un calcul numérique supplémentaire, mais au contraire de montrer sur un exemple devenu presque classique, qu'un schéma de liaisons fortes bidimensionnel permet de dériver des résultats qualitatifs généraux. L'obtention d'une description plus quantitative repose sur la détermination de quelques paramètres. Pour aboutir à ce résultat nous procéderons en deux étapes. Dans le premier paragraphe nous décrirons le modèle utilisé pour la surface parfaite. Après un rappel de sa justification théorique en termes d'interactions effectives, nous montrerons qu'il permet de reproduire les résultats de calculs plus élaborés tant pour la surface parfaite que pour la surface reconstruite (2x1). Dans le second paragraphe nous étendrons notre schéma au cas des surfaces à marches. Dans un formalisme de fonctions de Green, nous discuterons l'existence d'états liés de marches. Nous montrerons qu'un choix raisonnable des paramètres du problème permet de reproduire une situation analogue à celle observée expérimentalement.

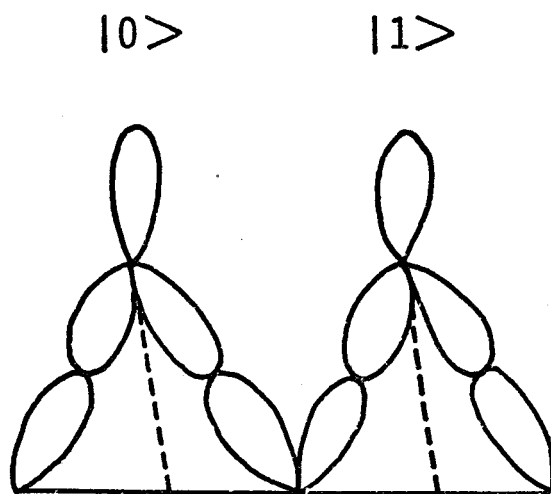


FIGURE 25 : Disposition des orbitales près d'une surface (111)



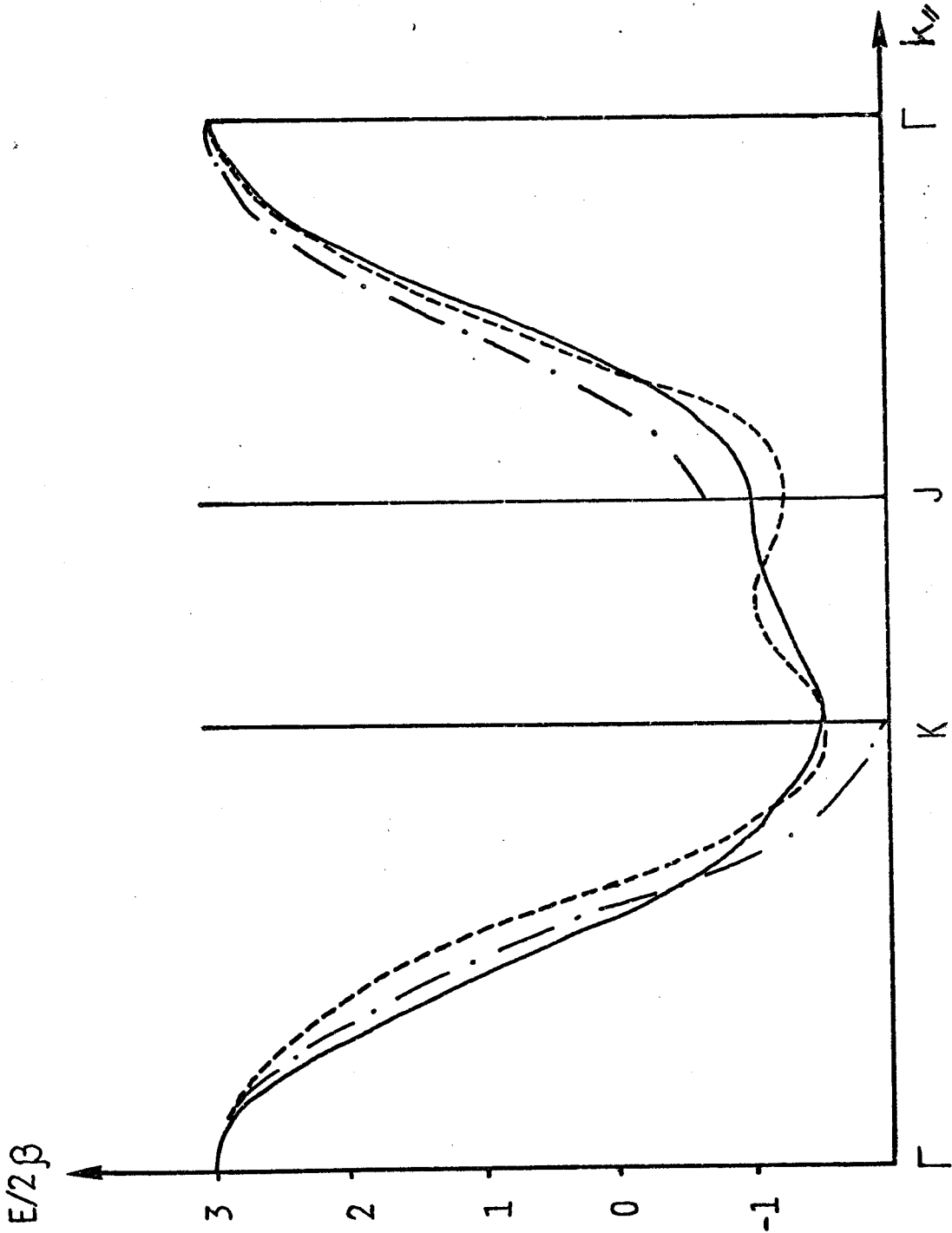


FIGURE 26 : Dispersion des bandes de surfaces (111) non reconstruites (—) notre modèle (---) calcul de HIRABAYASHI⁸⁸ pour C (----) Calculs de PANDEY et PHILLIPS pour Si^{61,74}.



V.1 LE MODELE : APPLICATION A LA SURFACE PARFAITE

Considérons maintenant les états d'orbitales pendantes. Comme on le voit sur la figure 25 chaque atome d'une surface (111) possède une orbitale sp^3 pendante. Les trois autres orbitales sp^3 sont engagées dans des liaisons avec les orbitales des atomes des plans de l'intérieur.

Pour établir notre modèle nous allons utiliser la méthode des interactions effectives. Isolant artificiellement les orbitales pendantes, il est possible de tenir compte des interactions avec l'intérieur au moyen d'interactions effectives entre orbitales pendantes. La bande de surface peut être décrite comme un problème plan. On peut s'attendre à ce que les interactions effectives décroissent rapidement avec la distance de sorte qu'une approximation de premier voisin devrait être raisonnable.

Dans ces conditions le schéma ne dépend que de deux paramètres : l'interaction effective intraatomique α et l'intégrale de résonance effective β .

En toute rigueur α et β dépendent de l'énergie de sorte que le problème doit être résolu de façon self-consistante. Nous supposons que dans la plage d'énergie considérée ces variations sont suffisamment lentes pour pouvoir être négligées.

Des modèles bidimensionnels similaires ont été utilisés par SELONI et TOSSATI⁷⁵, TOSSATI et ANDERSON⁷⁶⁻⁷⁷ pour étudier la reconstruction des surfaces (111) du Silicium et du Germanium. Pour le diamant et le Silicium la figure 26 montre que l'approximation de premier voisin est tout à fait correcte. Ajustant β dans le cas du Silicium, on trouve $\beta = 0.11$ eV. Ce qui est du même ordre de grandeur que les résultats des références 76 et 77 bien qu'un peu plus grand. Pour le Germanium l'accord n'est pas aussi bon. Ceci pourrait suggérer l'importance d'interactions plus lointaines, ou un effet notable de la dépendance en énergie des interactions effectives.

Nous allons maintenant considérer le cas de la surface présentant une reconstruction (2x1). Divers modèles ont été proposés pour rendre compte de cette reconstruction^{75-80,82-83}. Nous retiendrons ici celui de HANEMAN⁷⁹ et nous supposons que les atomes de surfaces sont relaxés alternativement vers l'extérieur et vers l'intérieur du cristal. La surface est formée de deux types d'atomes non-équivalents A et B (Fig. 27).

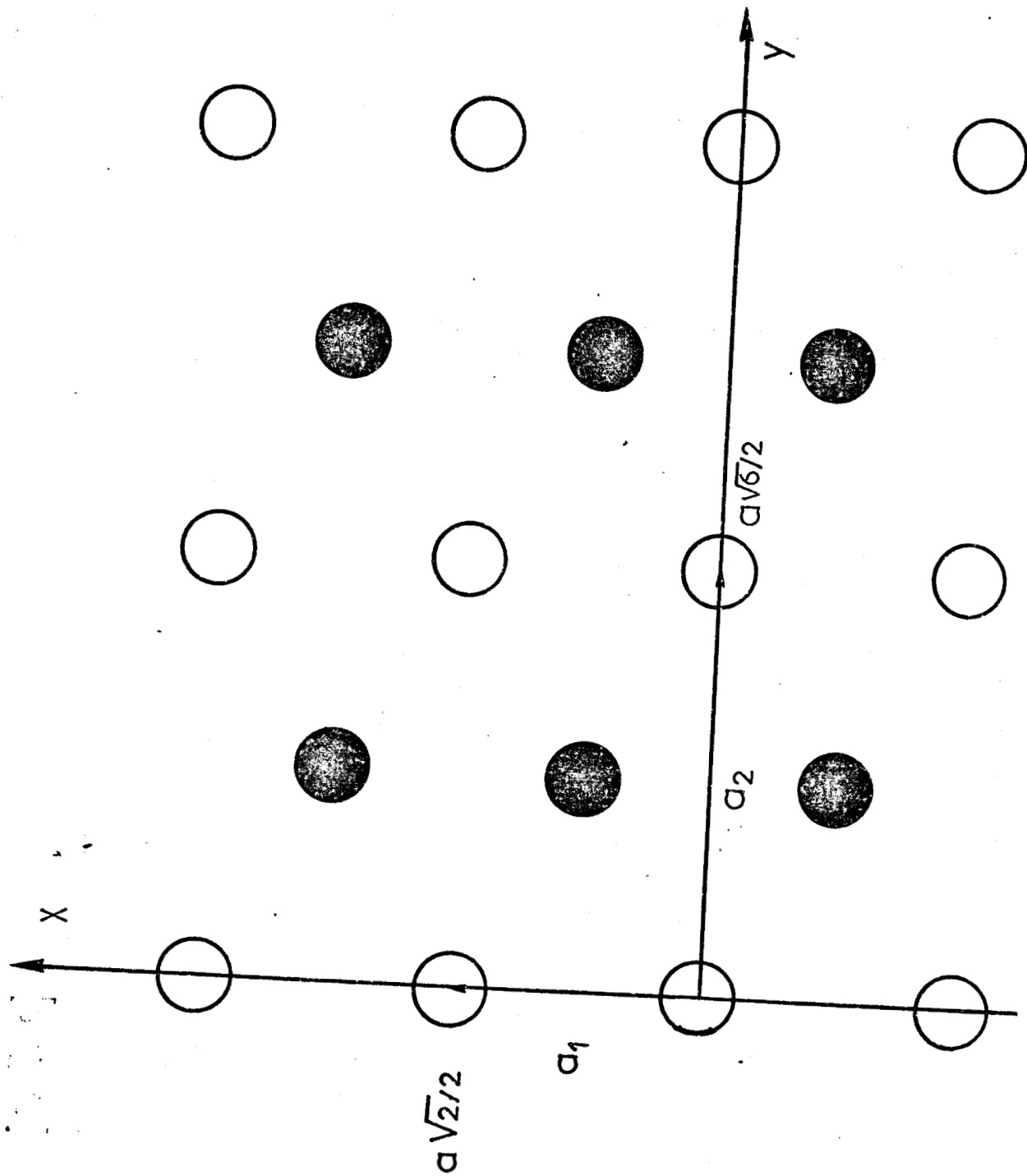


FIGURE 27 : Structure atomique des surfaces planes. En blanc les atomes A, en noir les atomes B.

BUS
MALLÉ

Pour étudier la nouvelle relation de dispersion on peut étendre le modèle simple utilisé pour la surface idéale. Il est clair que le terme intraatomique U_{OO} sera maintenant différent pour les atomes A et B. Nous l'appellerons $-\delta$ pour l'atome A et δ pour l'atome en se repérant par rapport à leur valeur moyenne. Par convention on prendra δ positif. Les interactions suivantes seront entre atomes premiers voisins. Trois termes différents peuvent exister : β_{AA} entre orbitales d'atomes A, β_{BB} entre orbitales d'atomes B et β_{AB} entre orbitales d'atomes B et β_{AB} entre une orbitale d'un atome A et une orbitale d'un atome B. Les valeurs numériques raisonnables de δ , β_{AA} , β_{BB} et β_{AB} seront données plus loin.

Nous allons maintenant détailler le calcul des états de surface d'une façon qui nous sera utile pour le calcul des états de marches. Pour cela nous définirons les sommes de Bloch suivantes selon la direction x (voir les notations de la figure 27)

$$|A, \ell, k_x \rangle = \sum_j \exp(i k_x j a_1) |A, j, \ell \rangle \quad (66)$$

$$|B, \ell, k_x \rangle = \sum_j \exp(i k_x j a_1) |B, j, \ell \rangle \quad (67)$$

Les $|A, j, \ell \rangle$ et $|B, j, \ell \rangle$ sont les orbitales pendantes; l'indice j repère la position des atomes selon l'axe x, l'indice ℓ repère cette position selon l'axe y.

(j = 0 pour l'atome A situé à l'origine et pour l'atome B situé en $x = \frac{a_1}{2}$). Pour k_x fixé le problème est équivalent à celui d'une chaîne linéaire orientée suivant y (Fig. 31a).

Les paramètres sont :

$$\begin{aligned} \alpha &= \langle A, \ell, k_x | H | A, \ell, k_x \rangle = -\delta + 2\beta_{AA} \cos k_x a_1 \\ \alpha' &= \langle B, \ell, k_x | H | B, \ell, k_x \rangle = \delta + 2\beta_{BB} \cos k_x a_1 \\ \gamma &= \langle A, \ell, k_x | H | B, \ell, k_x \rangle = \beta_{AB} [1 + \exp(-ik_x a_1)] \end{aligned} \quad (68)$$

Il n'est pas difficile de résoudre le problème à k_x fixé. On obtient :

$$E = \frac{1}{2} (\alpha + \alpha') \pm \left[\frac{1}{4} (\alpha - \alpha')^2 + 4\gamma^2 \cos^2 k_y \frac{a}{2} \right]^{1/2} \quad (69)$$

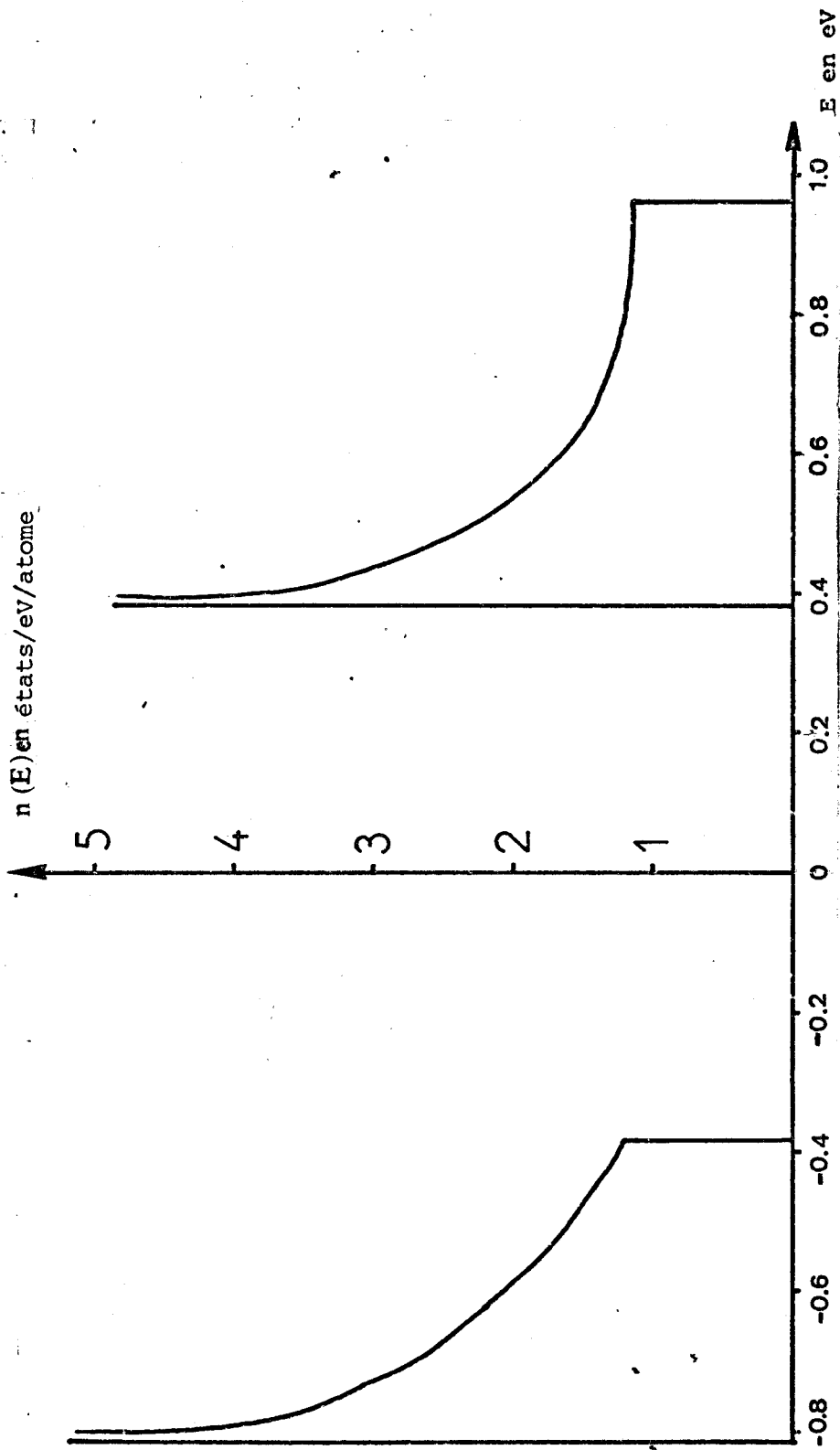


FIGURE 28 : Représentation schématique de la densité d'états de surface pour la face (111) du Silicium, présentant une reconstruction (2x1).



Pour une surface non reconstruite δ est égal à zéro, α et α' sont confondus. La loi de dispersion est donnée par la figure 28. La zone de Brillouin est représentée sur la figure 29.

Pour une surface présentant une reconstruction (2x1) la bande se divise en deux sous-bandes qui peuvent se recouvrir pour δ faible. Lorsqu'elles ne se recouvrent pas la densité d'états de chacune d'entre elles présente une singularité, quelles que soient les valeurs relatives de β_{AA} , β_{BB} et β_{AB} . La Figure 28 montre l'allure typique d'une telle densité d'états lorsque $\beta_{AA} = \beta_{BB} = \beta_{AB}$. Les singularités disparaîtront si l'on inclut les interactions plus lointaines. Néanmoins si ces interactions restent faibles, on peut s'attendre à ce qu'il subsiste un maximum très marqué. Une situation analogue se rencontre dans les systèmes cubiques à faces centrées traités par une méthode de liaisons fortes.

Examinons maintenant comment ce modèle rend compte des résultats expérimentaux pour le Silicium. Les résultats de photoémission^{2,66,67,85,86} montrent une bande d'états remplis présentant un maximum à environ 0.5 eV en dessous du maximum de la bande de valence. Le niveau de Fermi tombe à 0.5 eV au-dessus de ce maximum. Cela signifie que la bande d'états vides doit se placer à environ 1,2 eV au-dessus de la bande remplie. Ceci peut être obtenu en prenant $2\delta = 1.2$ eV soit $\delta = 0.6$ eV. Gardant pour toutes les interactions entre premiers voisins la valeur de la surface $\beta = 0.11$ eV on trouve une bande interdite de surface égale à 0.76 eV tandis que la largeur de la bande pleine est de 0.45 eV.

Ce résultat est du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale. La seule difficulté vient de la comparaison avec les résultats d'absorption optique⁸⁴. Le pic d'absorption est situé à 0.5 eV alors qu'aucune absorption n'est possible dans notre modèle à cette énergie. Cependant la forme de la bande d'absorption est très asymétrique et ressemble beaucoup à la densité d'états de notre bande vide de surface. Ceci nous conduit à suggérer que l'absorption pourrait, par exemple, provenir de transitions d'un état de marche vers la bande vide de surface. Enfin notre modèle est en accord général avec les résultats de calcul de PANDEY et PHILLIPS¹¹⁴, obtenu par diagonalisation de l'Hamiltonien de liaisons fortes d'une couche mince.

BUS
LILLE

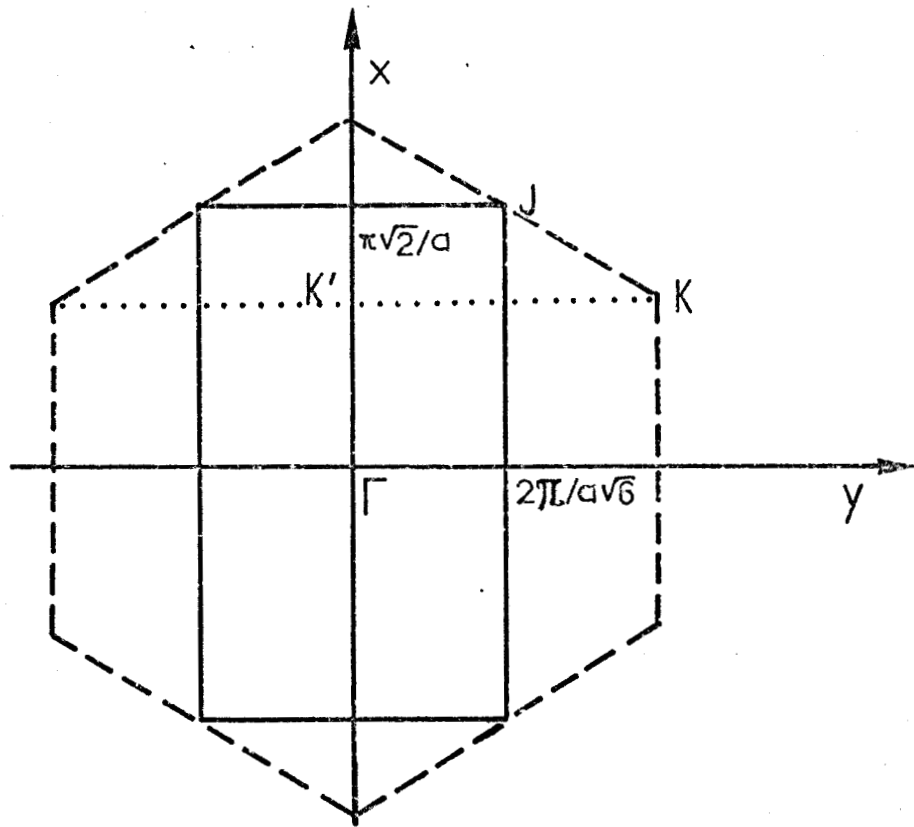
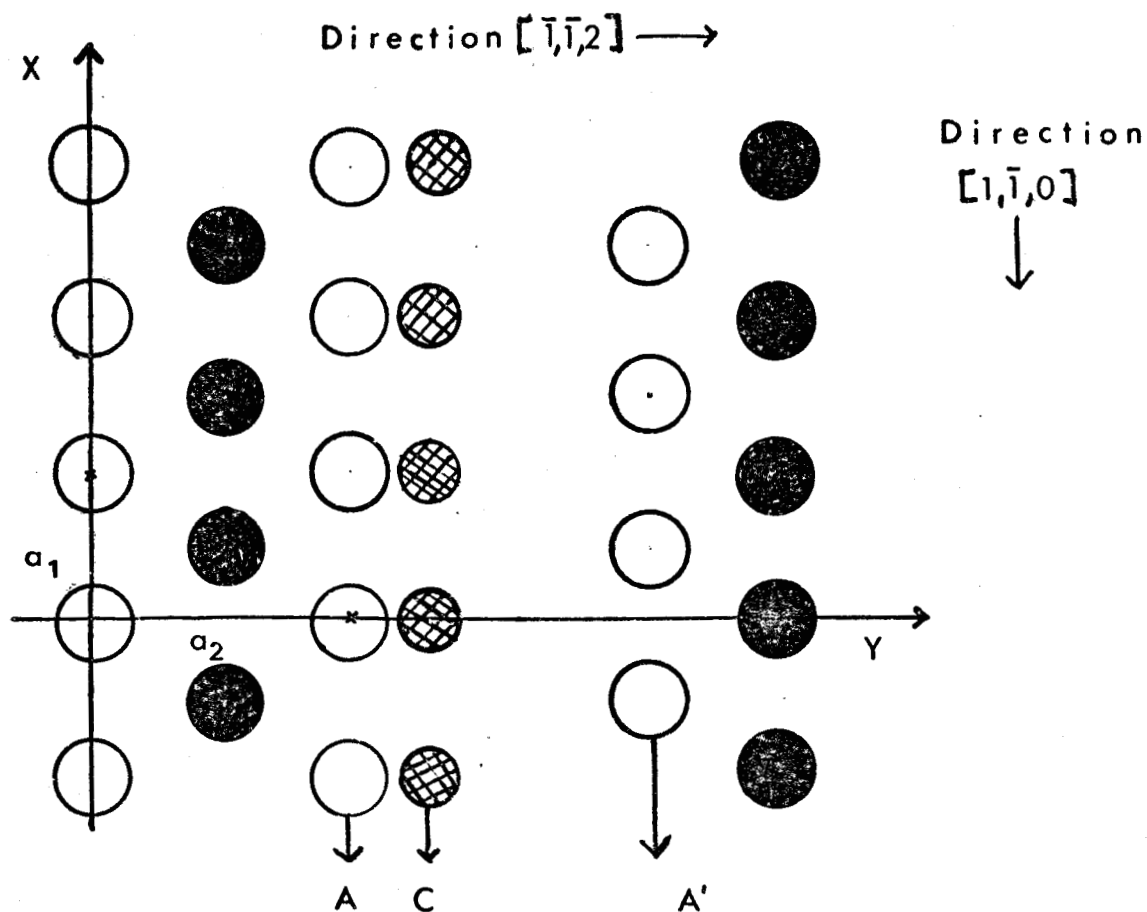


FIGURE 29 : Zones de Brillouin de la face (111) du Silicium.
 En trait plein : surface présentant une reconstruction (2x1)
 En pointillé : surface non reconstruite.





Géométrie des marches $(\bar{1} \bar{1} 2)$

FIGURE 30 a) Vue de dessus. Atomes A cercles blancs, Atomes B cercles noirs, Atomes C cercles hachurés.

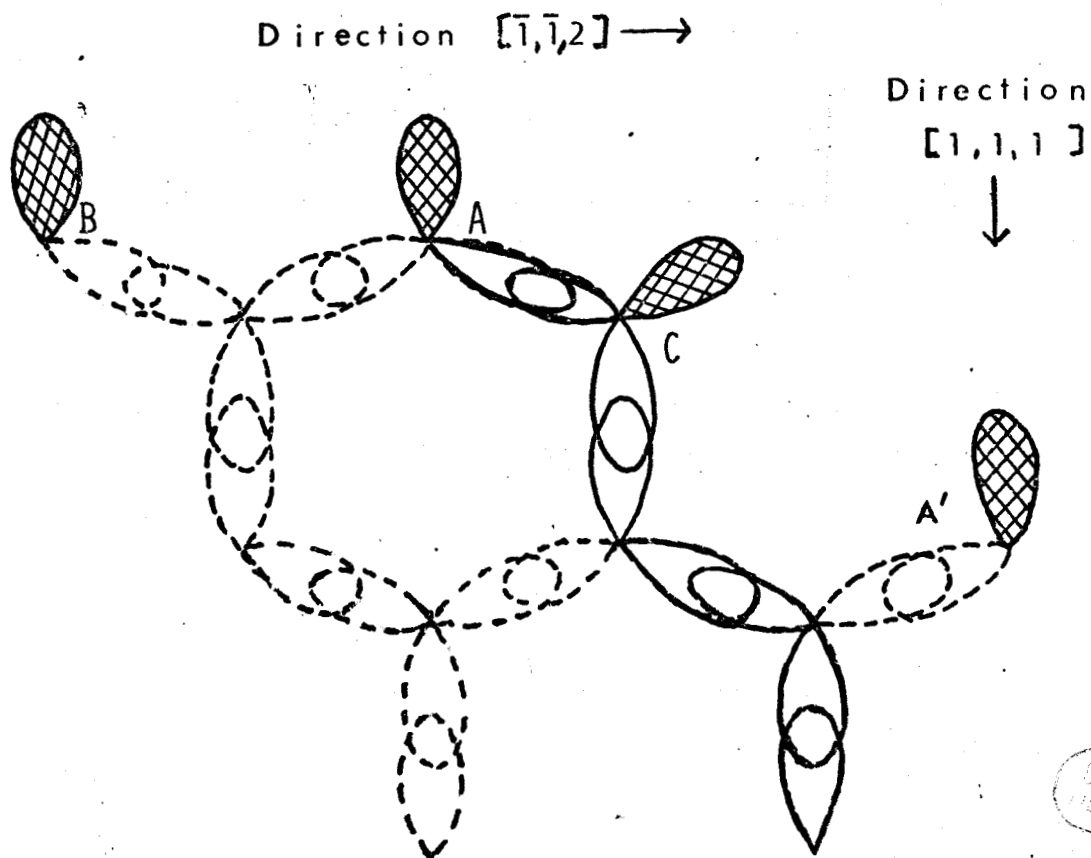


FIGURE 30 b) : Vue de côté. En trait plein orbitales dans le plan de Figure. En pointillés orbitales dans un autre plan. Hachurées; orbitales pendantes.

V.2 ETATS LIES DE SURFACE INDUITES PAR LES MARCHES.

Les propriétés géométriques de marches ont été étudiées par microscopie électronique et diffraction d'électrons lents. Les résultats d'HENZLER^{70,71} conduisent aux conclusions suivantes :

- Les coins de marches sont parallèles à une direction $(\bar{1}\bar{1}0)$
- La hauteur de la plupart des marches est celle d'une double couche.
- Pour des densités de marches inférieures à $13 \sim 16\%$ (Pourcentage d'atome sur un coin de marches) les surfaces présentent une reconstruction (2×1) perpendiculairement à la direction du coin de marche
- Seules les marches $(\bar{1}\bar{1}2)$ sont observables.

La disposition des atomes et des liaisons est celle de la figure 30. La position des atomes est la même que pour la surface parfaite sauf pour les atomes du bord de marche (atomes C sur la figure 30). Sur ceux-ci on observe en outre la présence de deux orbitales pendantes symétriques par rapport à la direction $(\bar{1}\bar{1}2)$.

Venons-en maintenant à la description des marches dans notre modèle simplifié. Il est clair que pour des atomes de la terrasse le terme intraatomique ($+ \delta$ dans notre modèle) ne sera pas modifié. De même les interactions β entre atomes A et B conserveront la valeur qu'elles avaient pour la surface parfaite. Pour l'atome C une seule combinaison des orbitales pendantes, leur somme, doit être retenue. En effet par raison de symétrie l'autre combinaison indépendante (la différence des orbitales pendantes) n'interagit pratiquement pas avec le reste du système. Cette combinaison donnera naissance à une bande étroite d'états de marche située dans la bande de conduction du semiconducteur. Elle n'aura aucune influence sur les résultats observés.

Considérons à nouveau la somme des orbitales pendantes; le terme intraatomique sur cette orbitale aura une valeur δ_1 . Nous noterons β_1 les intégrales de résonance entre les atomes C et les atomes de la terrasse, β_{cc} les intégrales de résonance entre orbitales pendantes d'atomes c. $\delta_1, \beta_1, \beta_{cc}$ ne sont pas connus. Plutôt que de tenter une estimation d'ailleurs incertaine de ces termes, nous nous restreindrons dans ce chapitre à essayer de voir s'il existe un choix de ces paramètres cohérent avec les informations expérimentales disponibles.

Pour simplifier le calcul, nous allons construire, comme précédemment, des fonctions de Bloch le long de la direction x. Pour k_x fixé, le problème que nous avons à résoudre est un problème à une dimension. La chaîne linéaire correspondante est représentée sur la figure 31b pour la situation de la figure 30. Sur la terrasse les paramètres sont α , α' et γ définis en (68). Sur le bord droit, la terrasse se termine par des atomes C. Les paramètres correspondants sont :

$$\alpha_1 = \delta_1 + 2 \beta_{cc} \cos k_x a_1 \quad (70)$$

$$\gamma_1 = \beta_1$$

Sur la partie gauche de la terrasse, la chaîne linéaire a une extrémité libre sur un atome A ou B suivant le nombre d'atomes sur la terrasse dans la direction y. La méthode que nous allons suivre pour traiter le problème sera la suivante : nous considérerons tout d'abord une chaîne linéaire semi-infinie se terminant sur un atome A ou B. Ceci nous donnera les structures liées à l'extrémité libre. Ensuite nous adsorberons les atomes C, ce qui nous donnera les résultats recherchés pour les atomes de bord de marche.

Pour étudier le bord libre de la terrasse, affectons l'indice $l = 0$ à la rangée située à cette extrémité. La densité d'états partielle sur cette rangée peut être obtenue à partir de l'élément de matrice $\langle A, 0, k_x | G | A, 0, k_x \rangle$ si cette rangée est constituée d'atomes A. Ce terme peut être aisément calculé et l'on trouve (voir Appendice E)

$$\langle A, 0, k_x | G | A, 0, k_x \rangle = G_A$$

$$= \frac{E - \alpha'}{2|\gamma|^2} - \frac{1}{2|\gamma|^2} \left[(E - \alpha')^2 - 4|\gamma|^2 \frac{E - \alpha'}{E - \alpha} \right]^{1/2} \quad (71)$$

Cette expression est valable pour E assez grand. On peut la prolonger analytiquement à l'intérieur des bandes. Pour k_x fixé la densité d'états est alors donnée par

$$n_o(E, k_x) = \frac{1}{2\pi|\gamma|^2} \left[4|\gamma|^2 \left(\frac{E - \alpha'}{E - \alpha} \right) - (E - \alpha')^2 \right]^{1/2} \quad (72)$$

Les limites de bandes sont les mêmes que celles données par (69). De plus cette fonction de Green ne présente pas de pôles hors des bandes permises. On peut donc conclure que l'extrémité libre de la terrasse n'introduit aucun état lié. Des résultats similaires pourraient être obtenus pour les atomes de type B. (Il suffit de permuter α et α' dans les expressions précédentes).

Nous allons traiter maintenant l'autre extrémité de la terrasse, c'est-à-dire l'influence des atomes C sur la densité d'états. La figure 31b montre que ceci est entièrement équivalent à l'adsorption d'un atome C sur l'extrémité libre qui peut contenir soit des atomes A ou des atomes B. Appellons $|1, k_x\rangle$ la fonction de Bloch suivant la rangée C. Pour traiter le processus d'absorption nous utiliserons la méthode des fonctions de Green. Soit G la fonction de Green d'une chaîne semi-infinie, la rangée C étant supposée découplée et V la perturbation qui couple les atomes C à la terrasse. Les états liés sont les solutions hors des bandes de l'équation (10)

$$\det |I - GV| = 0 \quad (73)$$

Pour la situation de la figure 31 V a seulement des éléments de matrice entre $|A, 0, k_x\rangle$ et $|1, k_x\rangle$:

$$|A, 0, k_x\rangle \quad |1, k_x\rangle$$

$$V = \begin{pmatrix} 0 & , & \gamma_1 \\ \gamma_1 & , & 0 \end{pmatrix} \quad (74)$$

tandis que dans la même base G est donnée par :

$$G = \begin{pmatrix} G_A & , & 0 \\ 0 & , & \frac{1}{E - \alpha_1} \end{pmatrix} \quad (75)$$

où G_A a la valeur donnée par l'équation (71).

Les états liés sont donc solutions de :

$$(E - \alpha_1) = \gamma_1^2 G_A \quad (76)$$

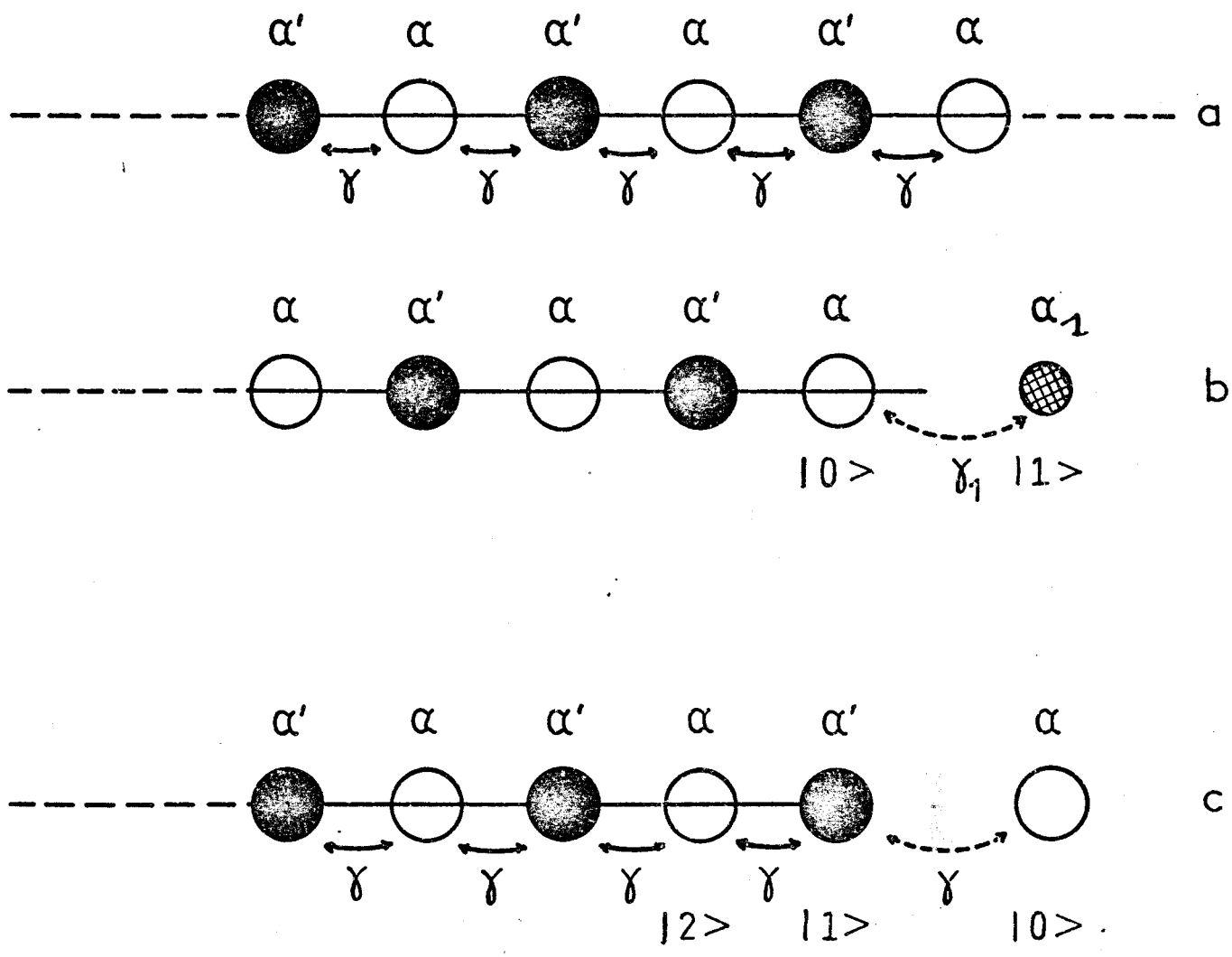


FIGURE 31 : Chaines linéaires utilisées pour le calcul des fonctions de Green.

- a) Surface reconstruite 2×1
- b) Adsorption d'un atome C simulant la formation d'une marche.
- c) Calcul de la fonction de Green d'une chaîne semi-infinie.



Il est clair que les développements précédents sont valables si $\beta_{AA'}$, $\beta_{BB'}$, β_{AB} sont différents. Dans la suite, pour simplifier les calculs nous les supposons tous égaux à la valeur pour la surface non reconstruite. Cependant cette hypothèse ne modifie pas la teneur générale des résultats.

Pour résoudre (76) il est commode de travailler avec une "énergie réduite"

$$\varepsilon = E - 2\beta \cos k_x a_1$$

Avec cette définition l'équation (76) peut s'écrire :

$$\left(\frac{\beta}{\beta_1}\right)^2 \cos^2 k_x a_1 (\varepsilon - \delta'_1) = \frac{1}{2}(\varepsilon - \delta) + \frac{1}{2}[(\varepsilon - \delta)^2 - 16\beta^2 \frac{(\varepsilon - \delta)}{(\varepsilon + \delta)}] \cos^2 \frac{1}{2}(k_x a_1)]^{1/2} \quad (77)$$

$$\text{avec } \delta' = \delta_1 + 2(\beta_{cc} - \beta) \cos k_x a_1 \quad (78)$$

Pour chaque k_x le nombre d'états localisés peut être déduit du nombre d'intersections de la droite $\left(\frac{\beta}{\beta_1}\right)^2 \cos^2 k_x a_1 (\varepsilon - \delta'_1)$ avec la fonction du membre de droite F. Différents cas typiques ont été représentés sur la figure 32. Si $\delta'_1 < \delta$ on obtient toujours un état lié entre les bandes d'états de surface à k_x fixé. D'autres états liés peuvent apparaître (cas 2,3,4) suivant les valeurs de (β/β_1) ; un état lié peut aussi apparaître au-dessus des bandes d'état de surface (cas 5) si δ'_1 est assez grand. Des conclusions analogues peuvent être déduites pour le cas des terrasses B. Notons simplement que dans ce cas la condition $\delta'_1 > \delta$ devient $\delta'_1 < \delta$; le cas 5 correspond alors à une bande d'états liés de marche située sous les bandes d'états de surface. Puisque les marches possèdent la symétrie de translation à une dimension les densités d'états correspondantes présentent des singularités aux extrémités des bandes.

δ'_1 est lié à l'énergie atomique de la combinaison symétrique des orbitales pendantes sur l'atome. Dans ces conditions on s'attend à ce que la condition $\delta'_1 < -\delta$ soit en général vérifiée. Les terrasses de type A donneront toujours lieu à l'apparition d'un état de marche à l'intérieur de la bande interdite de surface. En outre si la situation est favorable il peut apparaître des états de marche sous les bandes de surface. Ce résultat

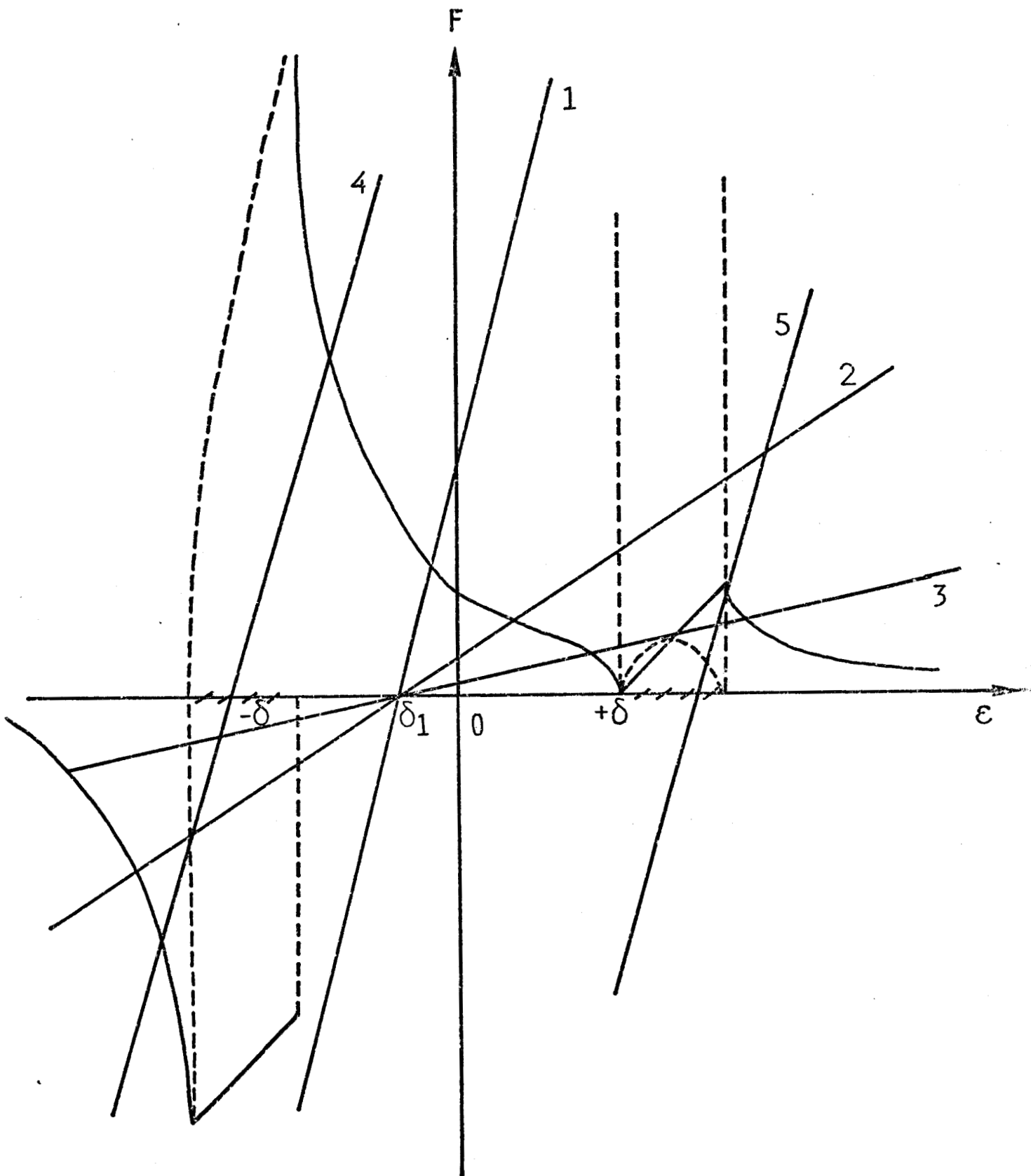


FIGURE 32 : Discussion graphique du nombre d'états liés de marche.



est valable à la fois pour les terrasses A et pour les terrasses B. Sur la figure 33 on a schématisé ces résultats.

Les résultats théoriques existants ne sont pas directement comparables car ils concernent des surfaces non reconstruites. Cependant on peut noter que RAJAN et FALICOV⁷³ trouvent que deux bandes d'états de marches apparaissent l'une au-dessous des bandes de surface, l'autre au-dessus de ces bandes. En outre on obtient un net renforcement de la densité d'états au voisinage de son maximum. Ce résultat est qualitativement similaire au nôtre. Des effets analogues ont été obtenus par SCHLÜTER et al⁷² par une méthode de pseudopotentiel. Toutefois aucun de ces calculs ne fait apparaître de singularité dans la densité d'états de marche. Ceci est probablement dû au fait qu'ils utilisent des réseaux de marches, et de ce fait font apparaître une symétrie de translation à deux dimensions.

Il nous reste à comparer nos résultats avec ceux obtenus expérimentalement. Pour le Silicium on observe un dédoublement du pic de surface^{2,69,87} et une structure de caractère métallique près du niveau de Fermi. Une telle situation peut être obtenue pour δ'_1 suffisamment petit (cas 4A,5B). Le dédoublement du pic de surface est alors causé par l'état de marche qui apparaît sous les bandes de surface. La structure additionnelle près du niveau de Fermi est due aux terrasses se terminant par un atome A (cas 1A,4A). La présence de cette structure explique qualitativement pourquoi la présence de marches tend à faire disparaître la reconstruction (2x1) dans la direction perpendiculaire aux marches. Pour les surfaces de germanium, ce dédoublement du pic de surface n'est, semble-t-il, pas observable^{2,87}. Pour le Germanium il est possible que le rapport β_1/β soit plus faible que pour le Silicium. Dans ces conditions il serait tout à fait plausible que la bande d'états liés de marches sous les états de surface ne puisse plus apparaître. Ceci fournirait une interprétation qualitative des différences constatées entre le Silicium et le Germanium et qui, a priori, semblent surprenantes.

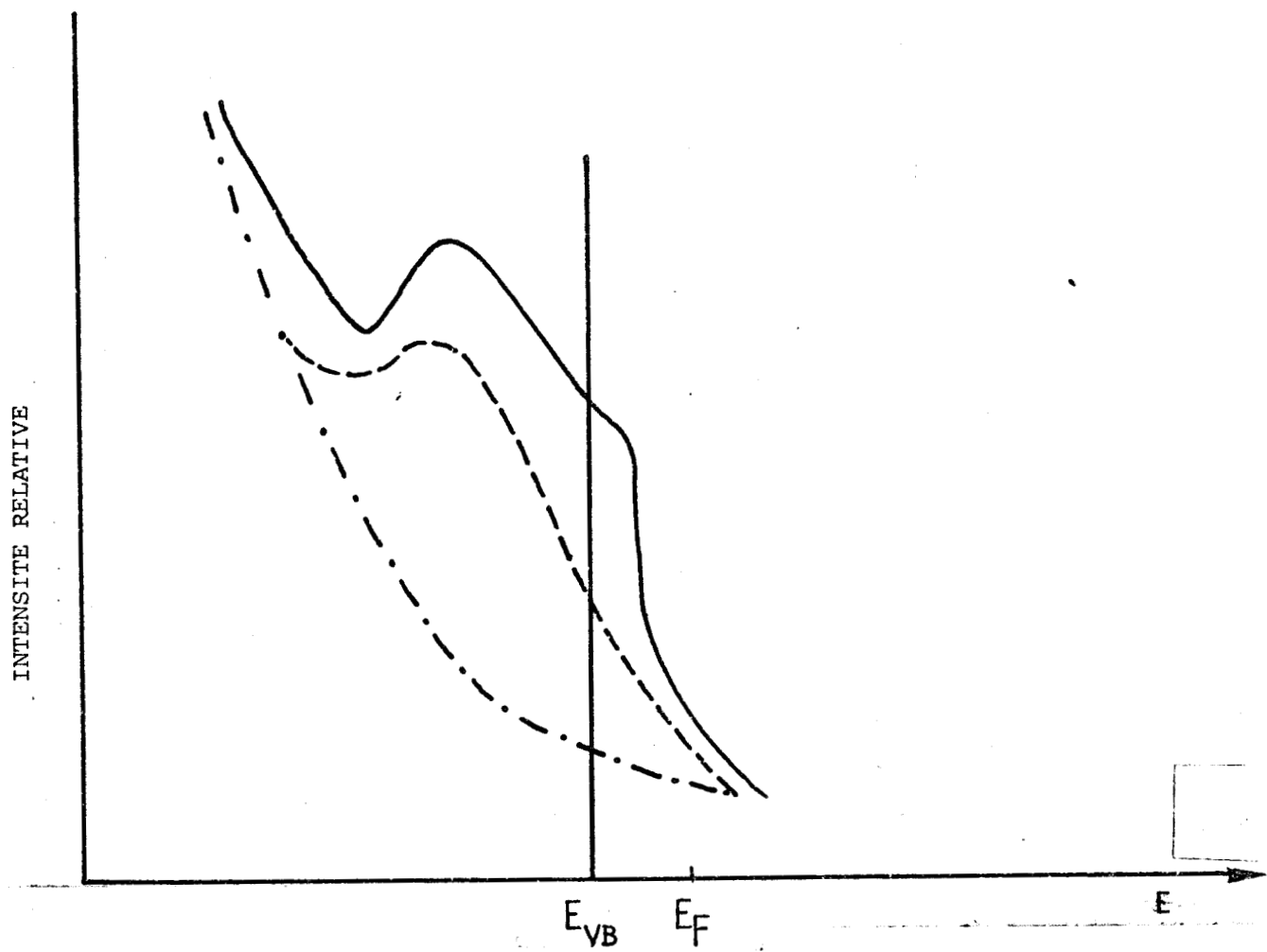


FIGURE 33a): Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux.

Résultats de Photoémission⁶⁹

- grande densité de marches
- faible densité de marches
- .-.- absorption d'oxygène.



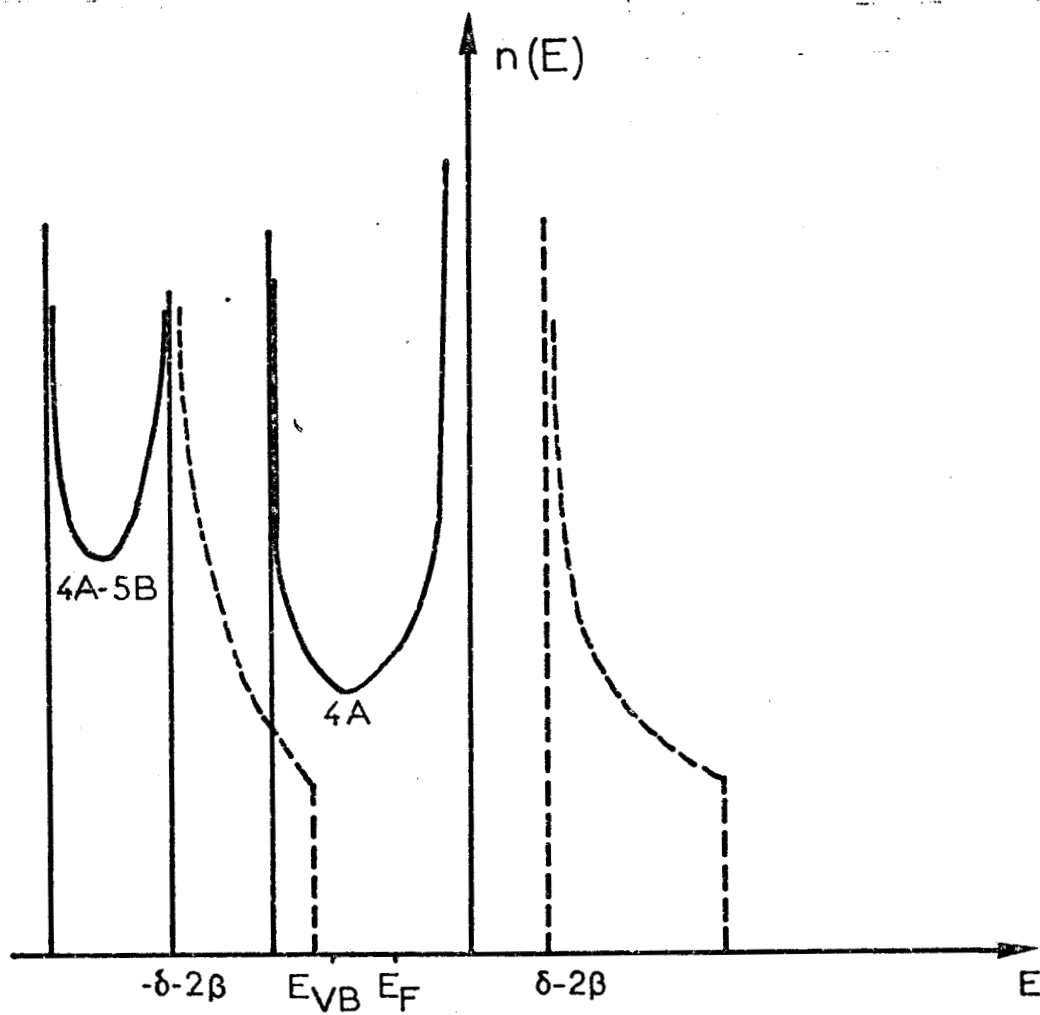


FIGURE 33b) : Densités d'états calculés.

- Etats localisés de marches dans les cas A et B.
- - - Surface parfaite reconstruite (2x1).



CONCLUSION

L'étude que nous venons d'effectuer a montré que le calcul des états de surface et de marches pouvait être conduit à l'aide d'un modèle bidimensionnel des liaisons fortes. Les résultats obtenus dépendent seulement de quelques paramètres : Energies atomiques, intégrales de résonance entre orbitales d'atomes premiers voisins.

La comparaison quantitative avec les résultats expérimentaux nécessiterait la détermination de ces paramètres à partir de la structure de bandes du volume. Ce calcul, possible en principe par la méthode des interactions effectives, devra être mené sous forme approchée, pour pouvoir être applicable aux défauts. C'est à la mise au point, et au test des approximations utilisées que nous allons consacrer les deux prochains chapitres.

CHAPITRE VI

CALCUL DES PARAMETRES DU MODELE A DEUX DIMENSIONS

I - VALEURS DE REFERENCES

Dans ce chapitre, nous allons présenter la méthode que nous avons utilisée pour calculer les états liés de surfaces parfaites. Ces calculs nous fourniront une référence pour tester les approximations qui nous serviront à estimer les paramètres du modèle bidimensionnel. Nous nous placerons ici dans le cas du modèle le plus simple de structure de bandes des semiconducteurs tétraédriques, et nous considérerons le cas de la surface (110). Cette surface est neutre, même pour les composés partiellement ioniques. Ceci minimise les effets électrostatiques éventuels, de sorte que les résultats obtenus pourront fournir des indications sur la position des états de surface. Après avoir décrit le modèle utilisé et la géométrie des surfaces (110), nous montrerons comment le formalisme des fonctions de Green peut être appliqué à cette surface. Nous verrons que si les calculs peuvent se faire sous forme analytique pour le modèle considéré, ils deviennent entièrement numériques et assez lourds pour des modèles plus réalistes. Cela nous amènera à développer une autre méthode¹⁰² plus simple à mettre en oeuvre mais tout aussi précise. Enfin dans un dernier paragraphe, nous discuterons les résultats obtenus.

VI.1 MODELE POUR LE CRISTAL PARFAIT

Le modèle que nous avons adopté est le plus simple possible³⁸⁻⁴⁰ ; il permet cependant de rendre compte des deux aspects les plus importants de la structure de bande des composés : l'ionicité, l'élargissement en bandes de valence et de conduction. Nous décrirons rapidement ce modèle, puis nous indiquerons les paramètres choisis et la structure de bande obtenue.

VI.1.1 Description

La structure cristalline de la blende est formée de la superposition de deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. Les sites de chacun des réseaux sont occupés par des atomes de type différent : chaque atome électropositif est entouré d'un tétraèdre d'atomes électronégatifs et réciproquement. Dans le cas où les atomes sont identiques, ce réseau se réduit à celui du diamant.

Compte tenu de la position relative des atomes, nous avons choisi comme fonctions atomiques de base des orbitales sp^3 . Pour les atomes électropositifs nous avons appelé $|\phi_0\rangle, |\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, |\phi_3\rangle$ les orbitales pointant respectivement dans les directions $(1, \bar{1}, \bar{1}), (\bar{1}, 1, \bar{1}), (1, 1, 1), (\bar{1}, \bar{1}, 1)$. De même pour les atomes électronégatifs on définit $|\phi'_0\rangle, |\phi'_1\rangle, |\phi'_2\rangle, |\phi'_3\rangle$ les orbitales sp^3 pointant dans les directions $(\bar{1}, 1, 1), (1, \bar{1}, 1), (\bar{1}, \bar{1}, \bar{1}), (1, 1, \bar{1})$. Ces notations sont différentes de celles utilisées par LEMAN³⁸ notamment : les atomes adjacents reliés entre eux par des liaisons O-O' sont contenus dans un même plan (110).

A partir de ces orbitales on peut définir des fonctions de Bloch

$$|1, \underline{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\underline{k}\underline{R}_j} |\phi_{\ell, j}\rangle$$

$$|1', \underline{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\underline{k}\underline{R}_j} |\phi'_{\ell, j}\rangle$$

(79)

avec $\ell = 0$ à 3.

$2N$ est le nombre d'atomes.

Reprenant les hypothèses de LEMAN, THORPE et WEAIRE³⁶⁻⁴⁰ nous avons admis que l'hamiltonien H_0 n'avait d'éléments de matrice qu'entre orbi

tales d'un même atome et entre orbitales d'atomes adjacents pointant l'une vers l'autre. Plus précisément :

$$\begin{aligned} \langle \phi_m | H_O | \phi_1 \rangle &= \alpha_1 & \text{si } l = m \\ &= + \epsilon_1 & \text{si } l \neq m \end{aligned} \quad (80)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi'_m | H_O | \phi'_1 \rangle &= \alpha_2 & \text{si } l = m \\ &= + \epsilon_2 & \text{si } l \neq m \end{aligned} \quad (81)$$

De même pour les orbitales d'atomes adjacents

$$\langle \phi'_m | H_O | \phi_1 \rangle = + \beta \quad (82)$$

si $|\phi_1\rangle$ et $|\phi'_m\rangle$ pointent l'une vers l'autre :

$$\langle \phi'_m | H_O | \phi_1 \rangle = 0 \text{ dans tous les autres cas.}$$

Enfin les orbitales atomiques sont toutes supposées normées et orthogonales entre elles. Dans la base des fonctions de Bloch, l'hamiltonien H_O s'écrit :

$$H_O = \begin{pmatrix} \alpha_1 & + \epsilon_1 & + \epsilon_1 & + \epsilon_1 & + \beta x_0 & 0 & 0 & 0 \\ + \epsilon_1 & \alpha_1 & + \epsilon_1 & + \epsilon_1 & 0 & + \beta x_1 & 0 & 0 \\ + \epsilon_1 & + \epsilon_1 & \alpha_1 & + \epsilon_1 & 0 & 0 & + \beta x_2 & 0 \\ + \epsilon_1 & + \epsilon_1 & + \epsilon_1 & \alpha_1 & 0 & 0 & 0 & + \beta x_3 \\ + \beta x_0^* & 0 & 0 & 0 & \alpha_2 & + \epsilon_2 & + \epsilon_2 & + \epsilon_2 \\ 0 & + \beta x_1^* & 0 & 0 & + \epsilon_2 & \alpha_2 & + \epsilon_2 & + \epsilon_2 \\ 0 & 0 & + \beta x_2^* & 0 & + \epsilon_2 & + \epsilon_2 & \alpha_2 & + \epsilon_2 \\ 0 & 0 & 0 & + \beta x_3^* & + \epsilon_2 & + \epsilon_2 & + \epsilon_2 & \alpha_2 \end{pmatrix} \quad (83)$$

avec $x_i = e^{ik \cdot a_i}$ où les a_i sont définis par :

	α_1	α_2	β	ϵ	E_L	E_A	BV		EC	BVS		BCS		
C	0	0	-6,8	-2,1	-6,8	6,8	-13,1	-4,7	0,5	8,9	-1,44	0,311	0,311	0,90
Si	0	0	-2,40	-0,95	-2,4	2,4	-5,25	-1,45	-0,45	3,35	-0,80	0,20	0,20	0,47
Ge	0	0	-2,15	-0,90	-2,15	2,15	-4,85	-1,25	-0,55	3,05	-0,792	0,208	0,408	0,461
BN	-9,7	-16,0	-6,8	-2,1	-20,34	-5,36	-26,64	-18,24	-11,66	-3,25	-15,40	-14,91	-11,54	-10,97
AIP	-7,3	-11,9	-2,35	-0,95	-12,89	-6,31	-15,74	-11,94	-9,16	-5,36	-11,30	-11,20	-9,02	-8,75
GaAs	-7,6	-11,3	-2,15	-0,9	-12,28	-6,62	-15,00	-11,40	-9,32	-5,72	-10,79	-10,64	-9,09	-8,80
ZnSe	-6,0	-13,4	-2,15	-0,9	-14,0	-5,43	-16,7	-13,1	-8,19	-4,53	-12,67	-12,64	-8,12	-8,02
CdTe	-5,8	-12,0	-1,55	-0,775	-12,36	-5,43	-14,68	-11,58	-7,75	-4,65	-11,34	-11,32	-7,74	-7,67

TABLEAU VII

Grandeurs énergétiques (en eV) relatives aux différents semiconducteurs (voir texte)



$$\begin{aligned}
 \vec{a}_0 &= (0, 0, 0) & \vec{a}_2 &= \left(0, -\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}\right) \\
 \vec{a}_1 &= \left(+\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, 0\right) & \vec{a}_3 &= \left(\frac{a}{2}, 0, -\frac{a}{2}\right)
 \end{aligned}
 \tag{84}$$

et a est le côté du cube.

VI.1.2 Choix des paramètres. Structure de bande.

Nous allons maintenant préciser le choix des paramètres. Dans le cas le plus général, ϵ_1 , ϵ_2 , α_1 , α_2 et β doivent être déterminés de façon self-consistante, compte tenu de la charge portée par chaque atome. Le calcul complet est très complexe. Cependant si ϵ_1 et ϵ_2 sont nuls, le problème se simplifie beaucoup : il se ramène à un calcul moléculaire et peut être traité de façon complètement self-consistante : DECARPIGNY et LANNOO^{28,93} ont montré qu'un tel calcul permet d'interpréter l'échelle d'ionicté définie par PHILLIPS⁹⁵ et de décrire de façon satisfaisante les constantes diélectriques et charges transverses effectives dans les composés. L'influence de ϵ_1 et ϵ_2 est faible et peut être traitée en perturbation. Ce sont les valeurs de α_1 , et α_2 , trouvées par ces auteurs que nous avons retenues.

Pour les covalents -4ϵ est l'énergie de promotion de l'atome considéré :

$$4\epsilon = E_s - E_p \tag{85}$$

E_s et E_p étant les énergies des états p et s.

Pour des raisons de simplicité, nous avons supposé que ϵ_1 et ϵ_2 ne variaient ni avec la charge atomique, ni avec la nature de l'élément considéré au sein d'une même ligne de la classification périodique. Les valeurs des paramètres utilisés ont été rassemblées dans le tableau VII. Pour faire apparaître les caractères importants du modèle, il est intéressant de considérer à nouveau le cas où ϵ_1 et ϵ_2 sont nuls. La structure de bandes se ramène alors à deux niveaux E_L et E_A des états liants et antiliants^{28,96}

$$E_{L,A} = \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}\right) \pm \sqrt{\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{2} + \beta^2} \tag{86}$$

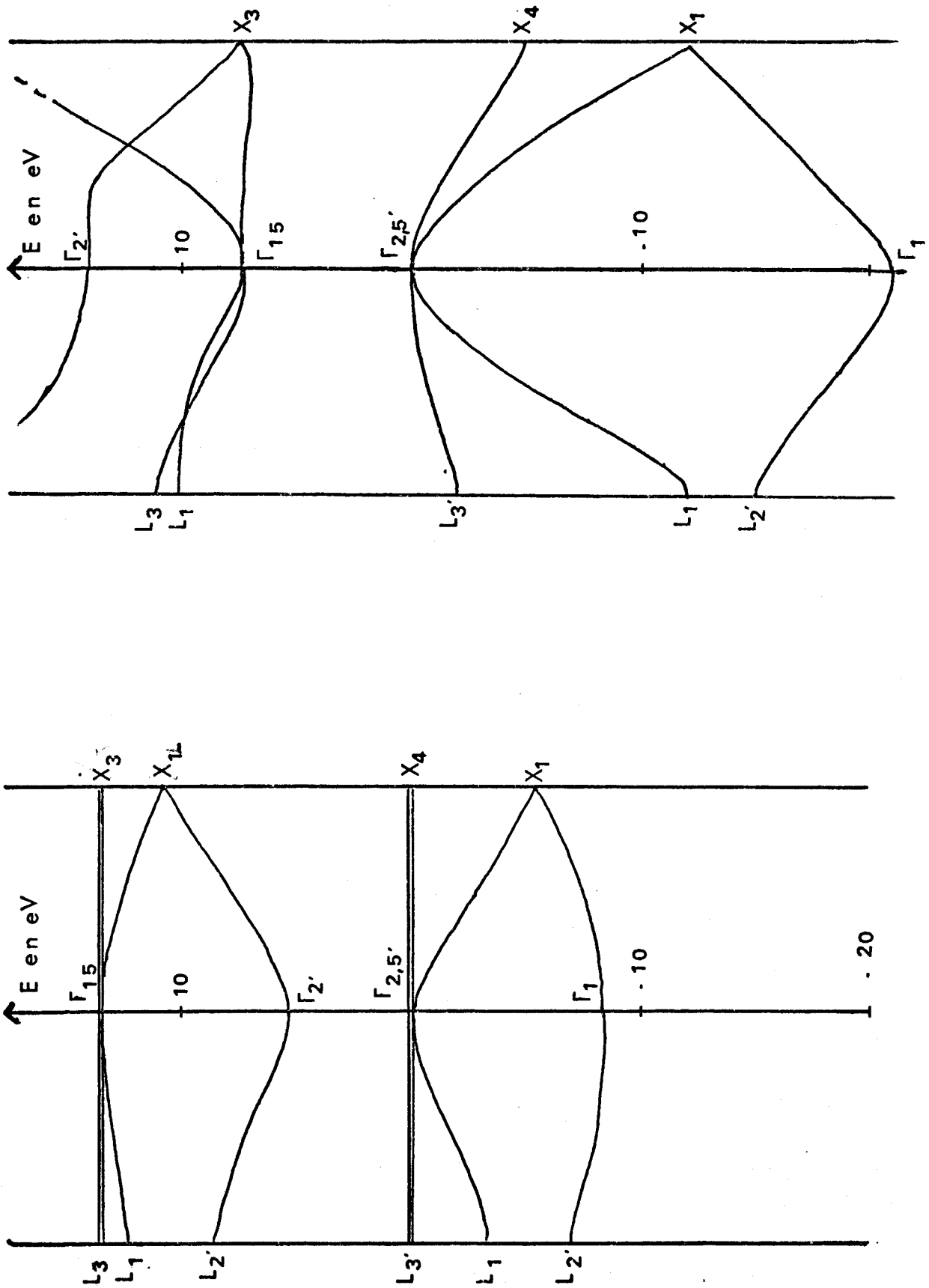


FIGURE 34 : Structure de bande du diamant a) Le modèle que nous utilisons ; b) Le calcul de Herman et al.¹⁰¹ Pour cette figure uniquement le niveau $\Gamma_{2,5'}$ a été pris comme origine des énergies.



Chaque niveau est $4N$ fois dégénéré. Le niveau inférieur E_L peut donc contenir les $8N$ électrons du système. On dispose donc d'une description très grossière du semiconducteur en niveaux de valence et de conduction. L'effet de ϵ_1 et ϵ_2 est d'élargir ces niveaux en bandes de valence et de conduction. La figure 34 permet de comparer dans le cas du diamant la structure de bande obtenue dans notre modèle avec celle calculée par HERMAN et al¹⁰¹. On peut constater que :

- l'allure générale de la bande de valence est correctement décrite : on obtient deux bandes larges et deux bandes plates qui correspondent à des bandes étroites dans la structure de bande réelle. Pour les composés, il apparaît une bande interdite à l'intérieur de la bande de valence et de la bande de conduction ;
- la forme de la bande de conduction n'est pas réaliste ; en particulier pour le diamant on inverse la position relative des niveaux Γ_{15} et Γ'_2 .
- la largeur de la bande de conduction est trop élevée, celle de la bande de valence est trop faible.

On peut remédier à ces divers défauts par l'incorporation d'interactions supplémentaires. Cependant il est préférable, dans une première étape, de garder le modèle le plus simple, de façon à en déduire l'intérêt de raffinements ultérieurs.

VI.2 NATURE ET SYMETRIE DES SURFACES (110).

Nous allons maintenant décrire la surface (110) des cristaux du type de la blende, ses symétries ainsi que celles de la zone de Brillouin correspondante. Nous définirons aussi un nouveau système d'axes et une nouvelle base de fonctions d'onde plus adaptée à notre problème.

VI.2.1 Géométrie et symétrie de surface.

La surface (110) des cristaux du type de la blende^{90,91,93} est représentée sur les figures 35, 36 et 37. On voit que la surface est formée de chaînes parallèles, indépendantes, de direction générale $(1, \bar{1}, 0)$, disposées à égale distance les unes des autres dans des plans parallèles à la surface. La distance entre deux chaînes est égale au côté du cube a .

Sur la figure 36 on voit que la maille de surface est rectangulaire de côtés a et $a\sqrt{2}/2$ et contient un atome de chaque type.

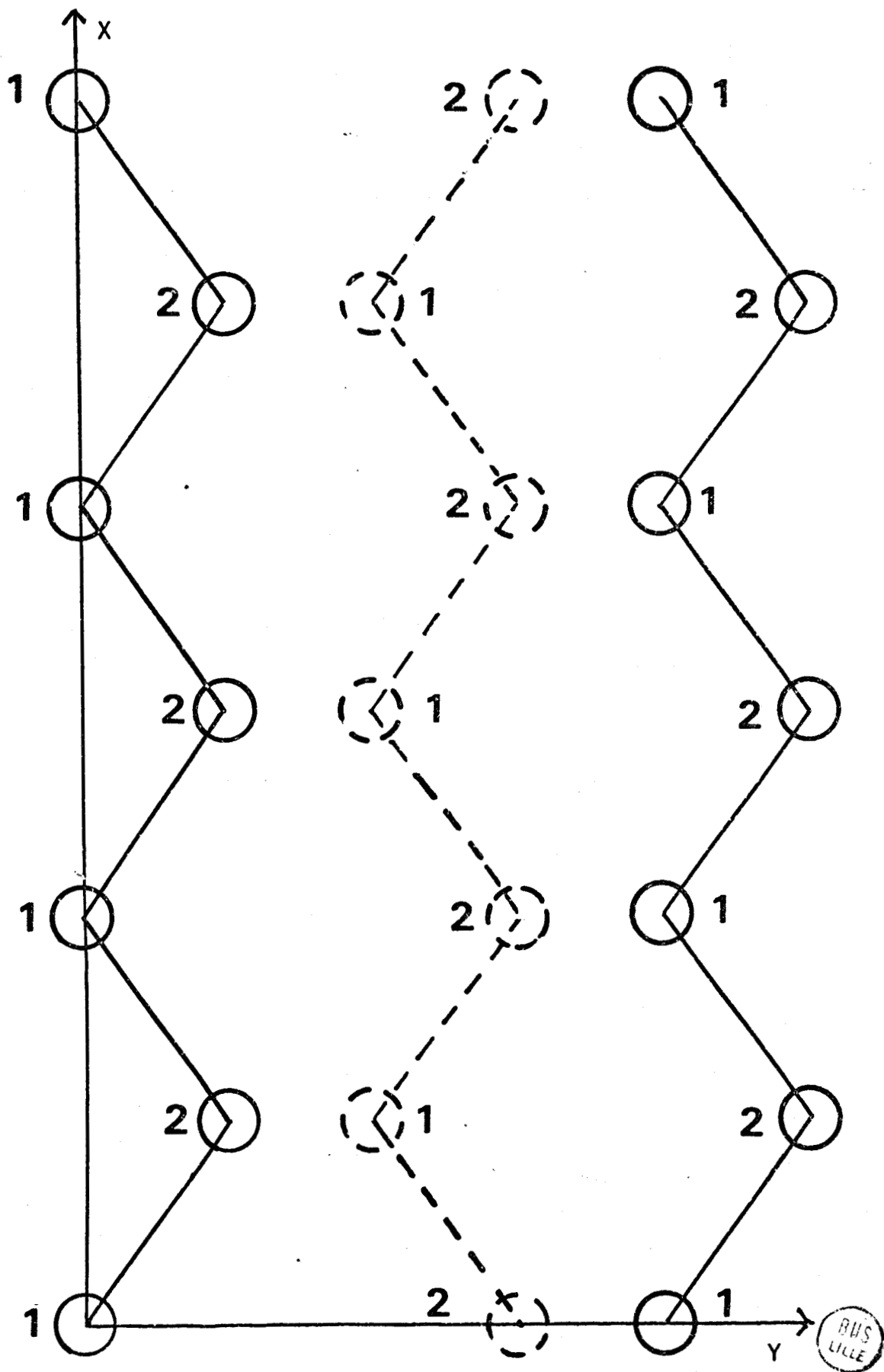


FIGURE 35 : Structure cristalline de la surface (110) des cristaux du type de blende :

- en trait plein : les atomes du plan de surface,
- en pointillé : les atomes du plan inférieur.

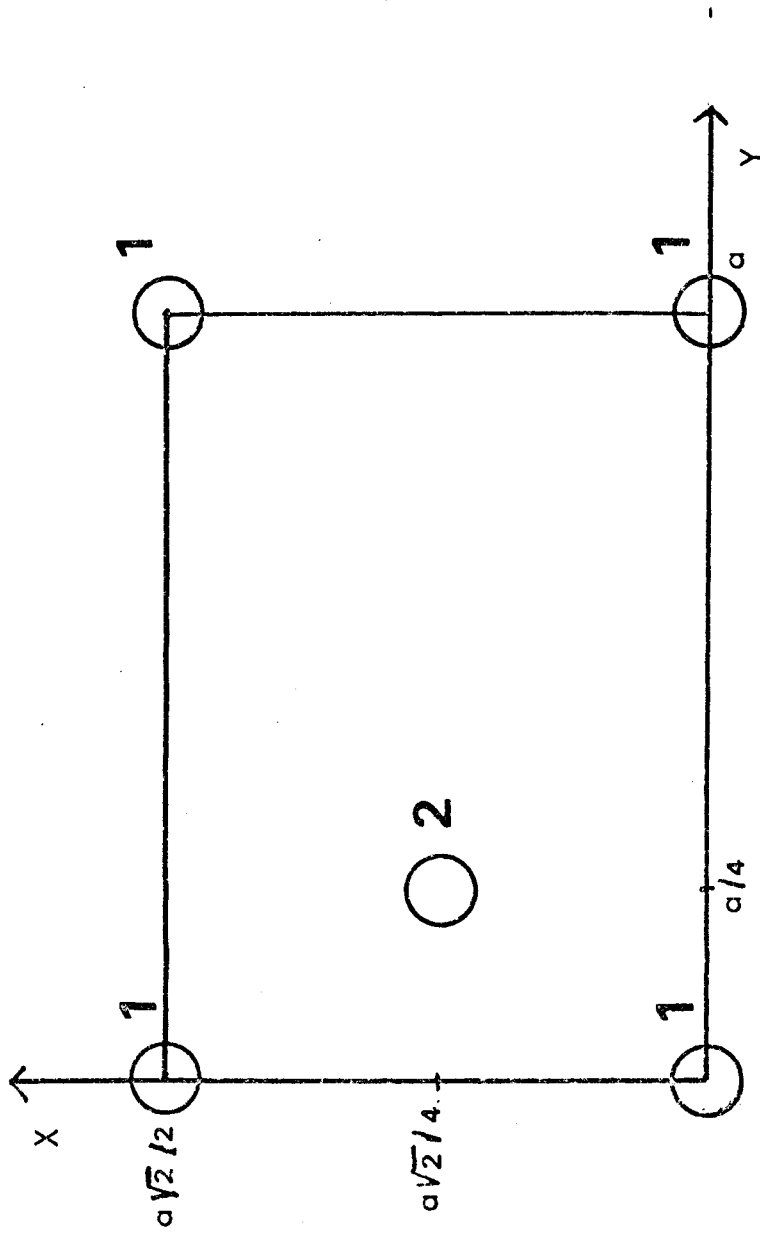
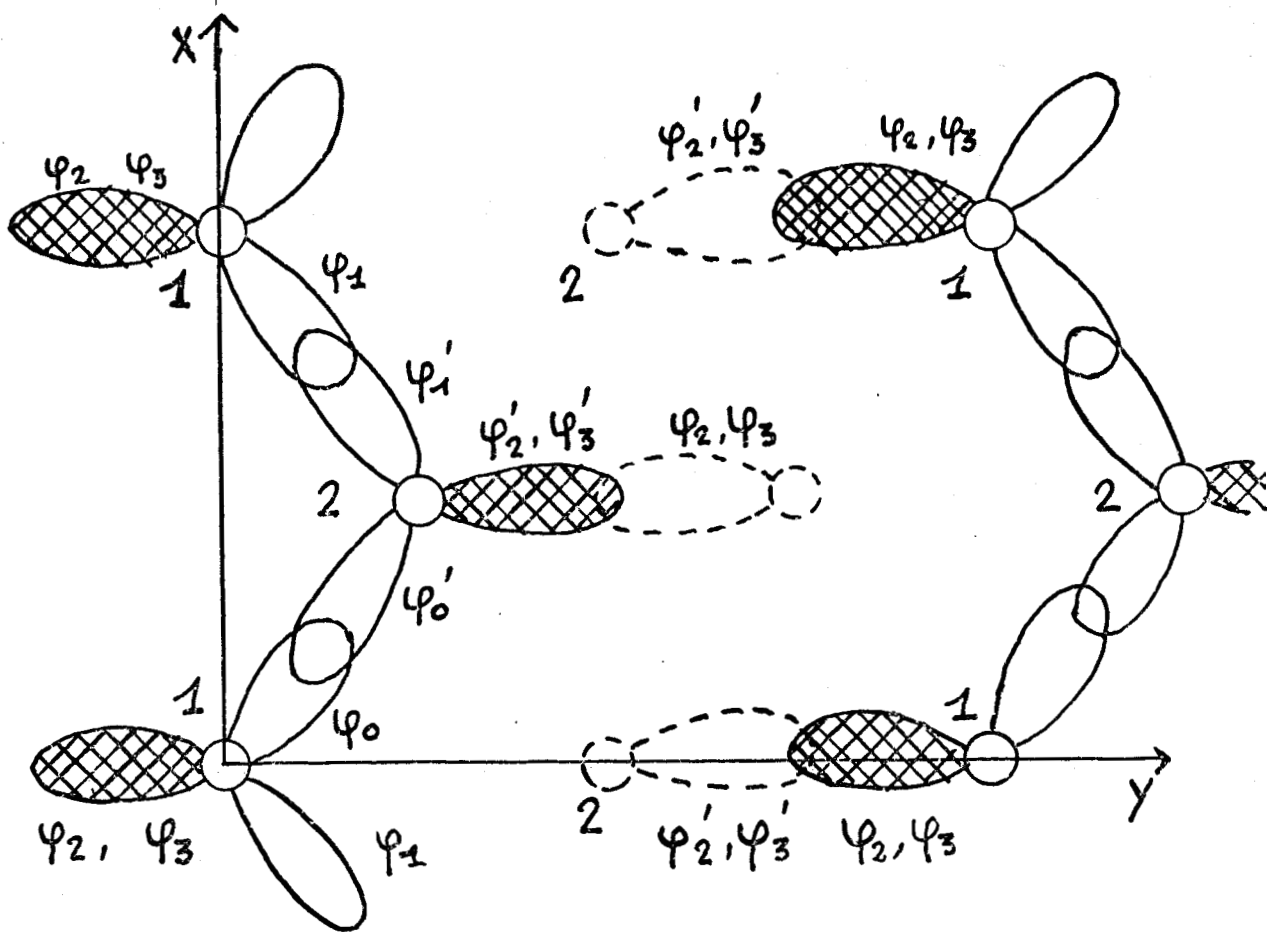
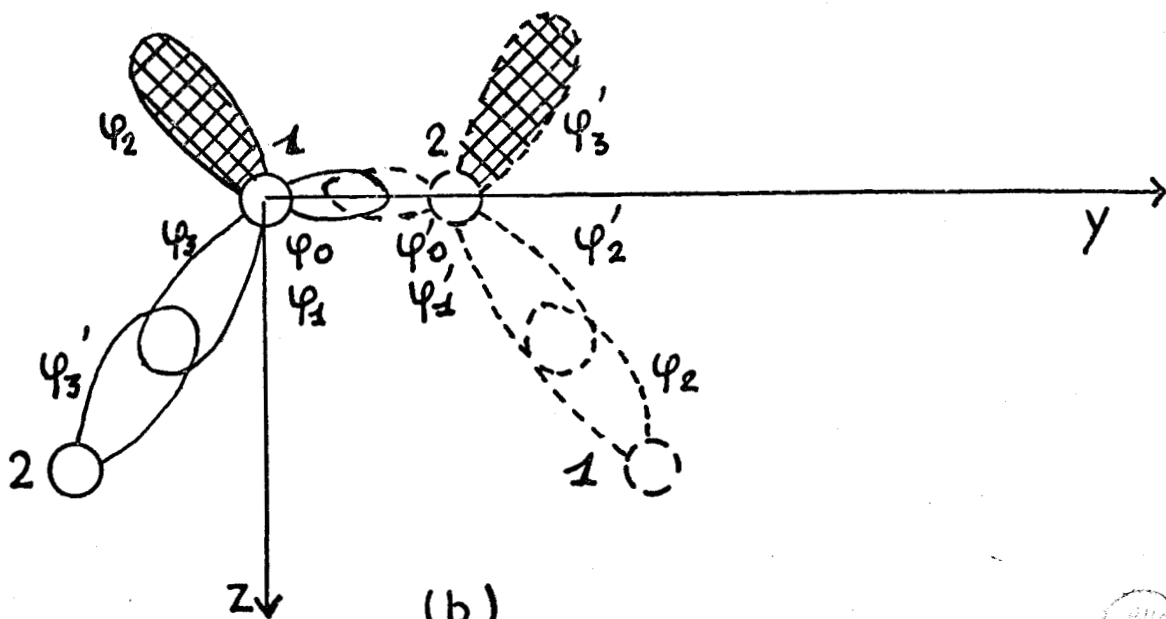


FIGURE 36 : Maille cristalline de la surface (110) des cristaux du type de la blende.



(a)



(b)

FIGURE 37 : Disposition des orbitales en surface :

- en pointillé : les atomes et orbitales d'un plan parallèle mais différent du plan considéré,
 - les orbitales pendantes sont hachurées
- a) plan OXY ; b) plan OYZ.



La figure 37 enfin montre les positions des orbitales en surface : celle-ci ne laisse que deux orbitales pendantes : une sur chaque type d'atomes.

Les plans d'atomes parallèles à la surface sont neutres et équidistants. La distance d entre deux plans est $\frac{a}{\sqrt{2}}$. Chaque plan est décalé par rapport au plan intérieur d'un vecteur τ_1 égal à la demi-diagonale de la maille. La neutralité des plans est essentielle à notre étude. Elle permet de négliger dans un premier temps l'influence des effets électrostatiques sur la nature des états, alors qu'une telle approximation ne serait pas légitime pour des surfaces polaires.

VI.2.2 Changement d'axes.

Pour poursuivre le calcul nous effectuerons un changement d'axes défini de la façon suivante :

$$x = \frac{(x-y)}{\sqrt{2}} \quad , \quad y = -z \quad , \quad z = -\frac{(x+y)}{\sqrt{2}} \quad (87)$$

OX est dirigé suivant l'axe des chaînes ; OY est perpendiculaire à OX dans le plan de surface ; OZ est normal à la surface, dirigé vers l'intérieur du cristal étudié.

Les vecteurs $\tilde{a}_0, \tilde{a}_1, \tilde{a}_2, \tilde{a}_3$ s'écrivent dans ce système :

$$\begin{aligned} \tilde{a}_0 &= (0,0,0) \\ \tilde{a}_1 &= \left(\frac{a\sqrt{2}}{2}, 0,0 \right) \\ \tilde{a}_2 &= \left(\frac{+a\sqrt{2}}{4}, \frac{+a}{2}, \frac{a\sqrt{2}}{4} \right) \\ \tilde{a}_3 &= \left(\frac{-a\sqrt{2}}{4}, \frac{+a}{2}, \frac{+a\sqrt{2}}{4} \right) \end{aligned} \quad (88)$$

Les vecteurs de base de la maille sont :

$$\tilde{a}_x \left(\frac{a\sqrt{2}}{2}, 0,0 \right), \quad \tilde{a}_y (0,a,0) \quad (89)$$

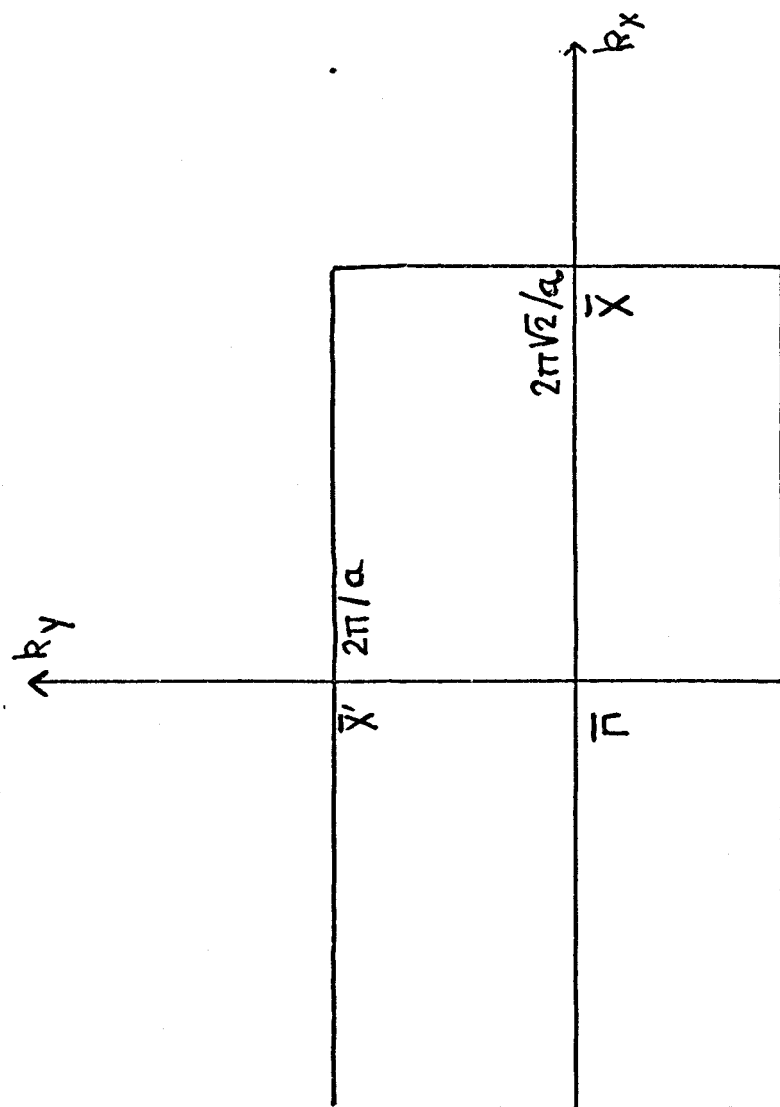


FIGURE 38 : Zone de Brillouin de surface (110) des cristaux du type de la blende.



Les vecteurs de base du réseau réciproque s'écrivent :

$$\vec{g}_x = \left(\frac{2\pi\sqrt{2}}{a}, 0, 0 \right), \quad , \quad \vec{g}_y = \left(0, \frac{2\pi}{a}, 0 \right) \quad (90)$$

La zone de Brillouin de surface est donc rectangulaire. Elle est représentée sur le figure 35. La notation $\bar{\Gamma}, \bar{X}, \bar{X}'$ est donc due à JONES^{97,98}. Enfin τ_1 s'écrit :

$$\tau_1 = \left(\frac{a\sqrt{2}}{4}, \frac{a}{2}, 0 \right) \quad (91)$$

VI.2.3 Changement de base

La surface présente une symétrie de translation suivant OX et OY ; par contre la symétrie de translation suivant OZ sera détruite. On doit donc décomposer le cristal en plans successifs parallèles à la surface.

Dans chacun des plans, on peut définir des fonctions de Bloch à deux dimensions⁹⁹. Si chaque plan contient $2N'$ atomes, on a :

$$\begin{aligned} |n, \ell\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N'}} e^{i\vec{k}_{//} \tau_n} \sum_j e^{i\vec{k}_{//} \tau_j} |\phi_{1,j}\rangle \\ |n', \ell'\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N'}} e^{i\vec{k}_{//} \tau_n} \sum_j e^{i\vec{k}_{//} \tau_j} |\phi'_{1,j}\rangle \end{aligned} \quad (92)$$

$k_{//}$ est le vecteur d'onde contenu dans le plan (110). L'indice n caractérise le plan situé à une distance nd de la surface. La sommation sur l'indice j s'étend à toutes les mailles du plan n . τ_n est un vecteur parallèle à la surface qui dépend de l'indice n : dans notre cas τ_n peut prendre deux valeurs :

$$\begin{aligned} \tau_n &= 0 && \text{si } n \text{ est pair} \\ \tau_n &= \tau_1 && \text{si } n \text{ est impair} \end{aligned}$$

Ces fonctions de Bloch de surface peuvent également être définies à partir des fonctions de Bloch $|1, \underline{k}\rangle$ du cristal parfait sous la forme :

$$|n, 1\rangle = A \int_{ZB} |1, \underline{k}\rangle e^{-ik_z dn} dk_z \quad (93)$$

où A est une constante de normalisation. L'intégrale est étendue à toutes les valeurs de k_z comprises dans la zone de Brillouin pour la valeur de $k_{//}$ fixée.

KALKSTEIN et SOVEN⁹⁹ ont montré qu'on peut toujours définir la zone de Brillouin du cristal parfait de la façon suivante : les limites pour k_x et k_y sont celles de la zone de Brillouin de surface ; la variation en k_z est limitée par la longueur du plus petit vecteur du réseau réciproque perpendiculaire à la surface. Cette valeur est indépendante de k_x et k_y .

Dans notre cas on a :

$$-\frac{2\pi\sqrt{2}}{a} < k_z < \frac{2\pi\sqrt{2}}{a}$$

Posant $k_0 = \frac{2\pi\sqrt{2}}{a}$ on obtient donc :

$$|n,1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2k_0}} \int_{-k_0}^{+k_0} |1,k\rangle e^{-ik_z nd} dk_z \quad (94)$$

Cette relation nous permettra de calculer les éléments de matrice des fonctions de Green en surface.

VI.3 CALCUL DES ETATS DE SURFACE. METHODE DES FONCTIONS DE GREEN.

Nous allons dans cette section développer le calcul des états de surface par la méthode des fonctions de Green. Cette méthode, rappelons-le, permet d'obtenir de façon exacte les énergies des états. Ces valeurs nous serviront de références pour tester la validité des modèles approximatifs que nous utiliserons ensuite. Nous rappellerons donc tout d'abord le principe de la méthode. Nous déterminerons ensuite le potentiel représentant la perturbation créée par la surface. Enfin nous indiquerons la forme des fonctions de Green et l'équation donnant l'énergie des états liés.

On sait que cette méthode permet d'étudier les états liés ou résonnants dus à la présence d'une perturbation locale U. Pour cela, il faut étudier les états propres de l'hamiltonien du système en présence de la surface

$$H = H_0 + U \quad (95)$$

où H_0 est l'hamiltonien du cristal parfait.

Définissant la fonction de Green

$$G_0 = (E - H_0)^{-1} \quad (96)$$

la relation donnant les états liés s'écrit :

$$\det |G_0 U - I| = 0 \quad (97)$$

C'est cette équation que nous devons résoudre après avoir défini le potentiel perturbateur et calculé les fonctions de Green.

Pour définir cette perturbation nous considèrerons que la surface sépare le cristal parfait en deux demi-cristaux sans interaction entre eux. Le potentiel U devra donc être égal et opposé aux termes d'interactions qui existaient dans le cristal parfait. Deux effets sont à considérer : d'une part, comme nous l'avons déjà mentionné et comme l'illustre la figure 37, l'introduction de la surface crée des orbitales pendantes de type 2 et 3' dans un demi-cristal et donc de type 2' et 3 dans l'autre demi-cristal. Puisque nous n'avons retenu dans le cristal parfait que des interactions entre orbitales d'atomes adjacents pointant l'une vers l'autre, la partie U_1 du potentiel cherché qui décrit l'introduction de liaisons pendantes, n'aura d'éléments de matrice qu'entre les orbitales de Bloch de surface : $|0,2\rangle$, $|0,3'\rangle$, $|\bar{1},2'\rangle$ et $|\bar{1},3\rangle$. Entre deux de ces fonctions on aura :

$$\langle \Psi | H_0 | \Psi' \rangle = - \langle \Psi | U_1 | \Psi' \rangle . \quad (98)$$

Utilisant (92) on peut mettre U_1 sous la forme :

$$U_1 = \begin{pmatrix} |0,2\rangle & |0,3'\rangle & |\bar{1},3\rangle & |\bar{1},2'\rangle \\ 0, & 0, & 0, & -\beta u \\ 0, & 0, & -\beta u^*, & 0 \\ 0, & -\beta u, & 0, & 0 \\ -\beta u^*, & 0, & 0, & 0 \end{pmatrix} \quad (99)$$

où l'on a posé :

$$u = e^{-ikz} // \tilde{I}_1 .$$

D'autre part, dans les composés les atomes sont chargés et induisent des interactions à longue portée avec tous les électrons du cristal. L'introduction de la surface doit supprimer dans un demi-cristal les contributions au potentiel électrostatique dues aux charges des atomes de l'autre demi-cristal et réciproquement. Nous avons négligé le potentiel U_2 correspondant pour simplifier au maximum le calcul. Cette approximation n'est cependant pas complètement arbitraire car on peut remarquer que :

- d'une part nous avons vérifié que les éléments de matrice de U_2 sont plus faibles que ceux de U_1 ;

- d'autre part, il n'est pas raisonnable de tenir compte de cette perturbation et de négliger les effets électrostatiques de la réorganisation des charges au voisinage de la surface. On prendra donc finalement :

$$U \approx U_1$$

CALCUL DES FONCTIONS DE GREEN

Pour calculer les éléments de matrice de la fonction de Green entre orbitales de surface, nous avons utilisé l'expression des fonctions de Green dans la base des fonctions de Bloch du cristal parfait : partant de la définition de la fonction de Green G_0

$$(E - H_0)G_0 = I \quad (100)$$

il est possible de déterminer G_0 de façon analytique. Le calcul est détaillé dans l'appendice F. A partir de ces expressions et de la définition des fonctions de Bloch de surface on peut calculer les éléments de matrice de G_0 entre de telles fonctions. Notons que, puisque U n'a d'éléments de matrice qu'entre les orbitales $|0,2\rangle$, $|0,3'\rangle$, $|\bar{1},2'\rangle$ et $|\bar{1},3\rangle$ il nous suffira de calculer les éléments de matrice de G_0 qu'entre ces mêmes fonctions : le calcul montre que G_0 peut se mettre sous la forme :

$$G_0 = \begin{pmatrix} G_1 & , & uG_6 & , & G_2 & , & uG_5 \\ u^*G_6^* & , & G_3 & , & u^*G_5^* & , & G_4 \\ G_2 & , & uG_5 & , & G_1 & , & uG_6 \\ u^*G_5^* & , & G_4 & , & u^*G_6^* & , & G_3 \end{pmatrix} \quad (101)$$

Les expressions de G_1, G_2, G_3, G_4, G_5 et G_6 sont détaillées dans l'appendice G.

L'équation (97) donnant l'énergie des états liés s'écrit sous la forme des deux équations équivalentes :

$$|\beta(G_5 \pm G_6) - 1|^2 - \beta^2(G_1 \pm G_2)(G_3 \pm G_4) = 0 \quad (102)$$

correspondant à des états symétriques et antisymétriques par rapport à la surface. Nous avons résolu ces équations numériquement.

VI.4 ETUDE DES ETATS DE SURFACE. METHODE APPROCHEE.

L'étude des états de surface par la méthode des fonctions de Green, bien qu'ayant l'avantage de permettre un calcul exact des énergies des états liés, présente les limitations suivantes :

- sauf pour des modèles très simples, le calcul est entièrement numérique avec la lourdeur que cela entraîne ;
- il est en général problématique de tenir compte d'interactions électrostatiques car, d'une part il est difficile de connaître la répartition électronique au voisinage de la surface, d'autre part, le nombre et la complexité des équations croissent rapidement avec le nombre d'orbitales perturbées.

Avant d'aborder l'étude des états de surface de façon self-consistante dans un modèle réaliste, il était donc nécessaire de mettre au point une méthode, même approchée, qui puisse s'appliquer à ce cas. Nous allons donc décrire le principe d'une méthode de ce genre, puis étudier sa validité.

L'idée fondamentale de la méthode est que la fonction d'onde correspondant à un état lié de surface décroît exponentiellement en fonction de la distance à la surface. L'état de surface ne fera donc intervenir que les fonctions de Bloch des plans (110) les plus voisins de la surface. Il doit donc apparaître si, négligeant les interactions avec les orbitales plus lointaines, on diagonalise l'hamiltonien écrit entre ces quelques fonctions de Bloch. Si on obtient un état lié, on pourra améliorer le résultat en traitant en perturbation les interactions avec le reste du cristal. Le poids des

différentes orbitales dans l'état de surface renseignera sur la densité électronique sur les différents atomes.

L'intérêt de la méthode est triple :

- Les équations à résoudre s'écrivent immédiatement.
- La détermination, même numérique, des énergies ne nécessite qu'une diagonalisation par valeur de $k_{//}$ considéré.
- Le calcul de la charge atomique est plus rapide.

La difficulté importante est de savoir si le procédé converge rapidement, et le nombre de plans qu'il est nécessaire de considérer. Nous allons donc étudier successivement la structure de bande obtenue en ne considérant qu'un puis deux plans.

Pour décrire le procédé utilisé, la manière la plus simple est de partir du modèle moléculaire. Dans ce cas, les orbitales pendantes correspondent aux niveaux atomiques α_1 et α_2 . Toutes les autres orbitales du plan de surface et de l'intérieur sont associées par paires de manière à former les états liants et antiliants. Le problème est donc d'introduire l'interaction ϵ par étapes successives. La première d'entre elles est d'établir cette interaction uniquement entre les orbitales pendantes et celles qui se trouvent dans le plan de surface à l'exclusion de celles pointant vers l'intérieur. C'est ce que nous appellerons "tenir compte du premier plan de surface."

L'hamiltonien H' s'écrit donc uniquement entre les orbitales $|0,0\rangle$, $|0,1\rangle$, $|0,2\rangle$, $|0,0'\rangle$, $|0,1'\rangle$, $|0,3'\rangle$:

$$\begin{array}{c}
 |0,2\rangle |0,0\rangle |0,1\rangle |0,3'\rangle |0,0'\rangle |0,1'\rangle \\
 \\
 H' = \begin{pmatrix}
 \alpha_1 & +\epsilon_1 & +\epsilon_1 & 0 & 0 & 0 \\
 +\epsilon_1 & \alpha_1 & +\epsilon_1 & 0 & +\beta & 0 \\
 +\epsilon_1 & +\epsilon_1 & \alpha_1 & 0 & 0 & \epsilon + \beta u \\
 0 & 0 & 0 & \alpha_2 & +\epsilon_2 & +\epsilon_2 \\
 0 & +\beta & 0 & +\epsilon_2 & \alpha_2 & +\epsilon_2 \\
 0 & 0 & +\beta u^* & +\epsilon_2 & +\epsilon_2 & \alpha_2
 \end{pmatrix} \quad (103)
 \end{array}$$

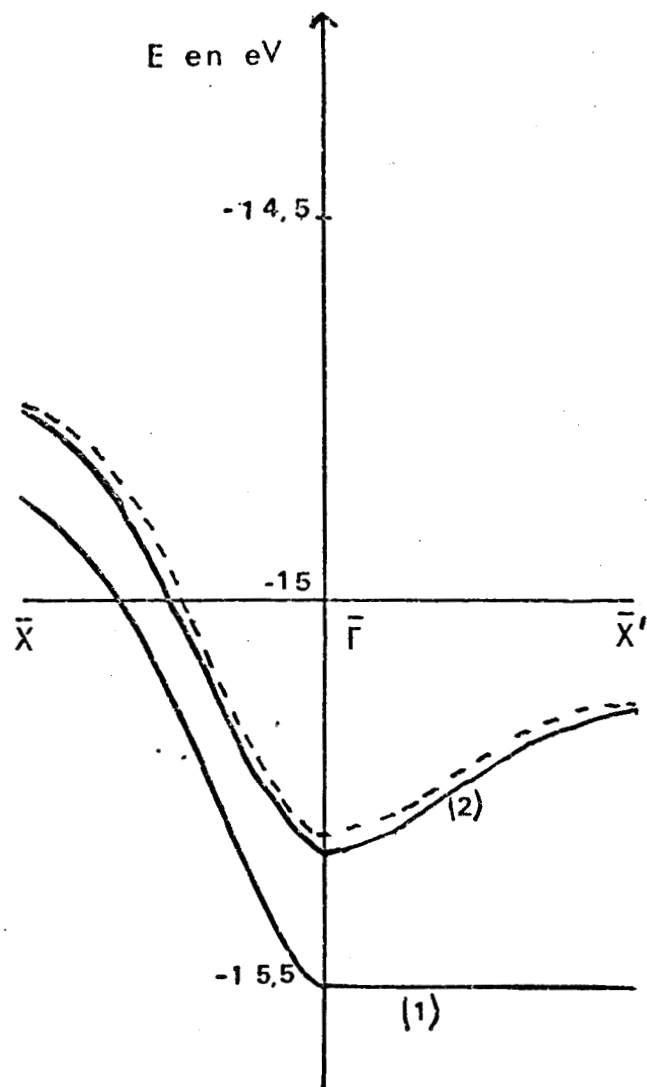


FIGURE 39 : Structure de bande de surface de BN :

- en pointillé : méthode des fonctions de Green,
- en trait plein : 1) diagonalisation de H dans un plan ;
2) diagonalisation de H dans deux plans.

Les résultats que l'on obtient à l'aide de cet hamiltonien ne tiennent pas compte d'un élargissement suivant k_y , car les chaînes sont indépendantes dans le premier plan. Cependant dans la direction OX le modèle permet pour les covalents de retrouver exactement, à la précision des calculs près, la courbe de dispersion $E(k_x)$ prédite par la méthode des fonctions de Green. Pour les composés l'accord est moins bon mais reste assez satisfaisant comme l'illustre la figure 39 pour BN. L'écart que l'on constate semble dû au fait que les interactions de l'état de surface avec la bande de conduction et la bande de valence ne se compensent pas exactement comme c'est le cas pour les covalents.

Pour améliorer la méthode précédente et notamment essayer de trouver une dispersion de l'énergie des états suivant k_y , il faut donc considérer au moins deux plans au voisinage de la surface. Nous considérerons donc le cas de deux plans, ce qui consiste à tenir compte du couplage de type ϵ entre orbitales pendantes du premier plan de surface, du second plan de surface, et celles qui relient ces deux plans. L'hamiltonien correspondant s'écrit de la même façon que précédemment entre les orbitales $|0,2\rangle$ et $|0,3'\rangle$, $|0,0\rangle$ et $|0,0'\rangle$, $|0,1\rangle$ et $|0,1'\rangle$, $|0,3\rangle$ et $|1,3'\rangle$, $|0,2'\rangle$ et $|1,2\rangle$, $|1,0\rangle$ et $|1,0'\rangle$, $|1,1\rangle$ et $|1,1'\rangle$.

L'analyse des résultats fait apparaître que :

- Pour les covalents on obtient exactement la structure de bande calculée par la méthode des fonctions de Green ;
- Pour les composés les résultats obtenus sont très voisins des relations exactes de dispersion données par la méthode des fonctions de Green ainsi qu'on peut le constater sur la figure 39 dans le cas de BN. L'écart résiduel peut être réduit en traitant par la méthode des perturbations les interactions avec les orbitales du troisième plan d'atomes.

La méthode semble donc constituer une approximation commode et précise pour étudier les états liés de surface.

VI.5 RESULTATS

Dans cette section nous allons indiquer les premiers résultats obtenus par la méthode à deux plans. Nous nous sommes bornés dans ce premier calcul à étudier le cas des semiconducteurs purement covalents et des composés formés d'éléments d'une même ligne de la classification périodique.

Le tableau VII et les figures 40 et 41 rassemblent les différentes grandeurs énergétiques intéressantes. Outre les valeurs de paramètres α_1 , α_2 , ϵ_1 , β , on y a fait figurer les valeurs des énergies des états liants (E_L) et antiliants (E_A). On a également indiqué les valeurs limites des bandes de conduction (BC) et de valence (BV) du volume, et surtout les limites des bandes d'états de surfaces (BVS), (BCS). Ces énergies correspondent dans notre modèle aux points $\bar{\Gamma}$ et \bar{X} .

Une constatation s'impose tout d'abord. Puisqu'il y a deux orbitales pendantes par maille, on pourrait obtenir au maximum deux bandes d'états liés. En général une seule bande d'états de surface apparaît effectivement. L'autre bande obtenue chevauche la bande de conduction. L'application de notre méthode n'est évidemment plus valable pour des états de ce genre, mais la méthode des fonctions de Green confirme l'existence d'une seule bande d'états liés de surface. Ce résultat est assez analogue à celui qu'obtiennent LEVINE et FREEMAN⁹¹ dans le cas de la surface (110) de ZnS traité comme un composé purement ionique. Il semble que la structure des bandes trop simpliste, utilisée dans leur cas comme dans le nôtre, puisse être mise en cause. Le fait de tenir compte du recouvrement entre orbitales sp^3 participant à une même liaison aurait, par exemple, pour effet de relever les bandes par rapport au niveau atomique sp^3 , ce qui pourrait faire apparaître simultanément les deux bandes d'états liés. C'est effectivement ce qu'on a obtenu pour les lacunes dans les covalents.

Pour Ga-As la situation correspond assez bien à celle observée expérimentalement^{2, 67, 105} ou dans des calculs réalistes^{118, 119} : un état tombe dans la bande interdite près du bord de la bande de valence, l'autre chevauche la bande de conduction. En l'absence de confirmation explicite pour d'autres composés, il est difficile de vérifier s'il s'agit d'une simple coïncidence ou si cet accord se reproduit dans d'autres cas.

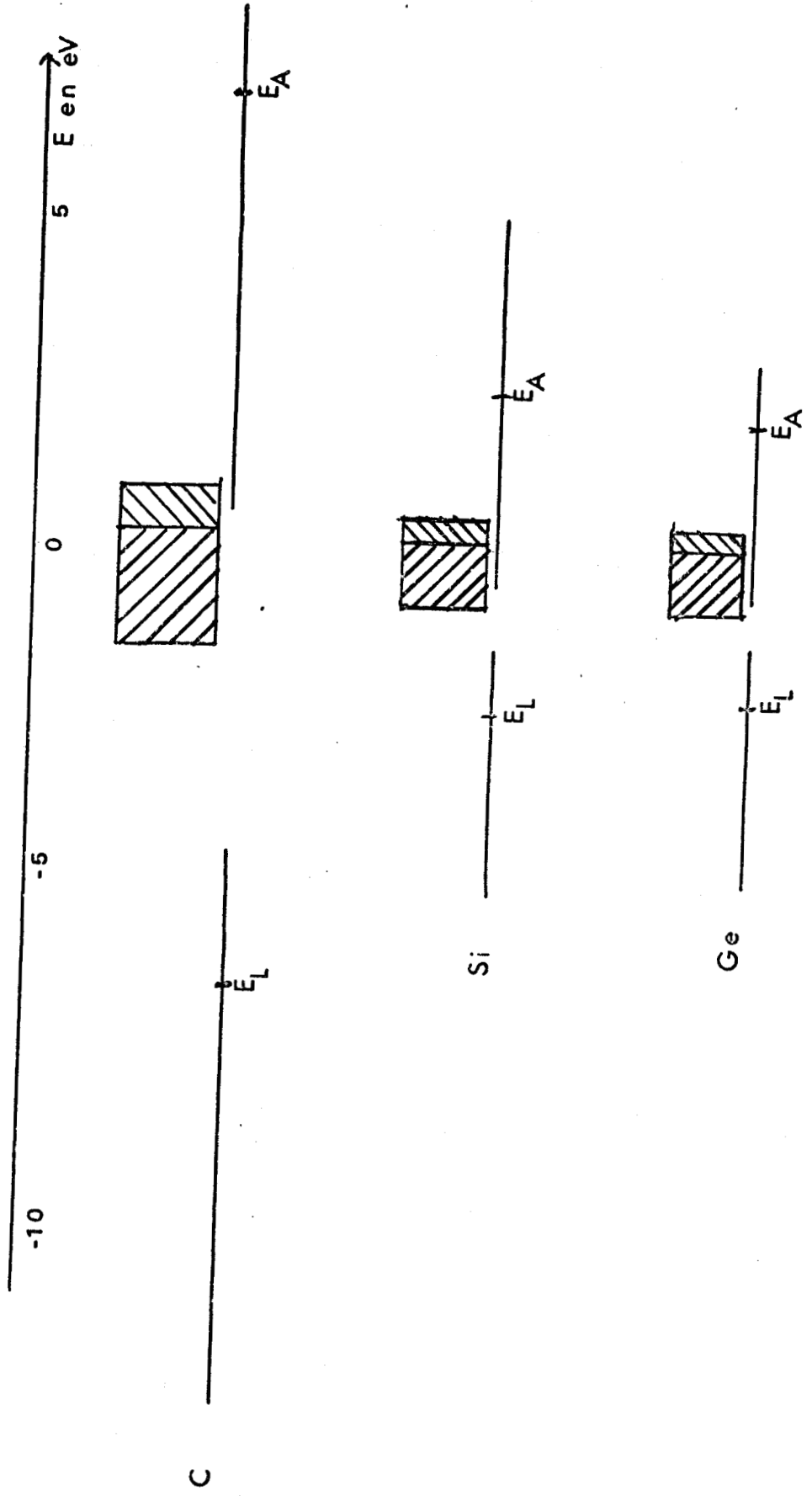


FIGURE 40 : Extension des bandes pour les covalents.



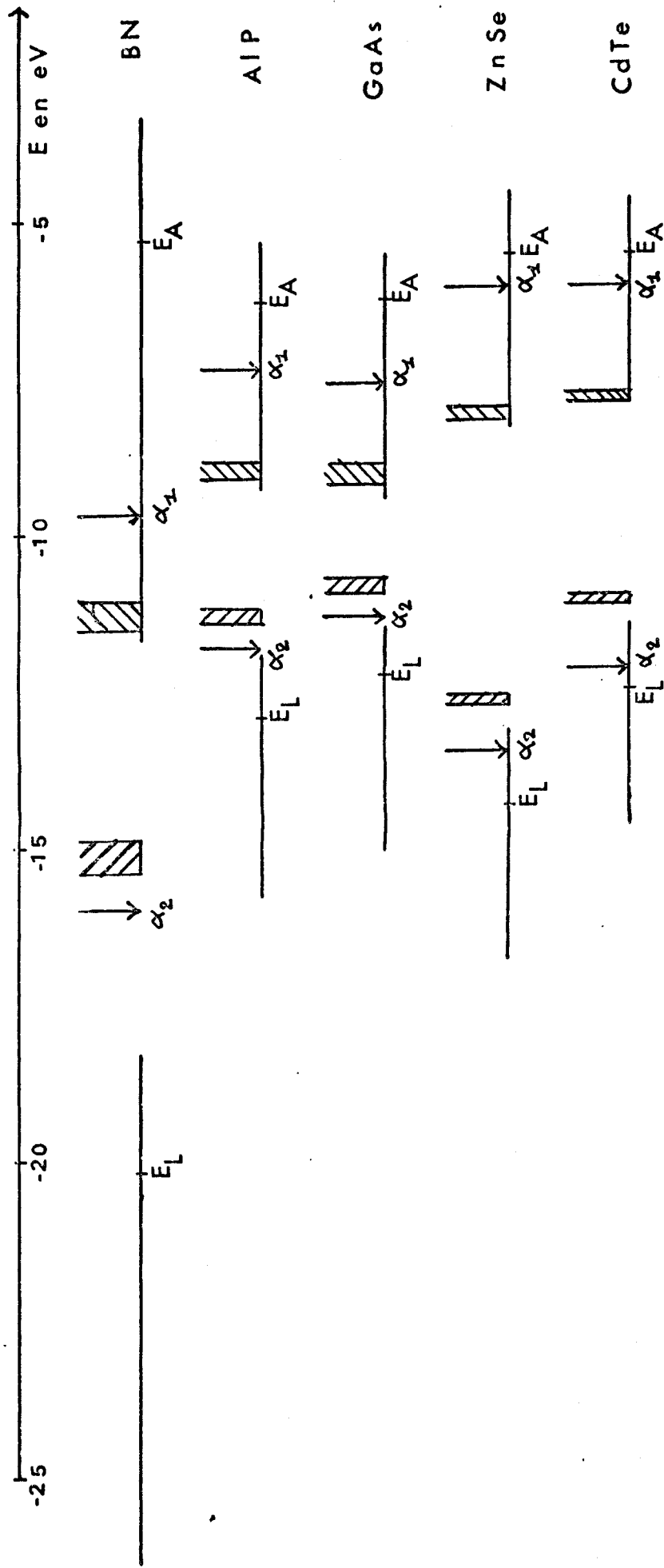


FIGURE 41 : Extension des bandes pour les composés III-V et II-VI.



Pour poursuivre l'analyse des résultats, il est intéressant de se rappeler le modèle moléculaire. Dans ce cas, et si on ne fait pas un calcul self-consistent, on obtient deux états de surface N' fois dégénérés. Les énergies de ces états sont égales aux énergies des orbitales atomiques sp^3 α_1 et α_2 . Ces états sont localisés sur les orbitales pendantes de l'un et l'autre atome. Dans ces conditions la distance entre ces états est égale à $\alpha_1 - \alpha_2$, quantité voisine de la partie ionique du gap moyen défini par PHILLIPS^{94,95}.

L'introduction de ϵ_1 et ϵ_2 a pour effet de coupler les états : les états se rapprochent un peu et s'élargissent en bandes d'états de surface, mais la distance entre ces états reste voisine de $\alpha_1 - \alpha_2$ et de toute façon sensiblement proportionnelle, comme on peut la vérifier sur la figure 39 : sur cette figure on a reporté la distance E_{gX} entre états de surface au point \bar{X} en fonction de $\alpha_1 - \alpha_2$. Cette distance est nulle, par raisons de symétrie, pour les covalents et les états qui définissent E_{gX} sont toujours liés. Le rapport du gap moyen de surface ou gap de volume semble donc proportionnel à F l'ionicité définie par PHILLIPS⁹⁵. Ce résultat est qualitativement analogue à celui de LOUIS et YNDURAIN⁹³, qui ont montré que ce rapport et F variaient dans le même sens.

Un autre effet important de ϵ_1 et ϵ_2 est d'augmenter l'extension des états de surface. Le poids q_{p2} de l'orbitale pendante $|0,3\rangle$ dans l'état de surface de valence passe de 1 dans le modèle moléculaire à une valeur d'environ 0,78 presque identique pour tous les composés ainsi qu'on peut le vérifier dans le tableau VIII.

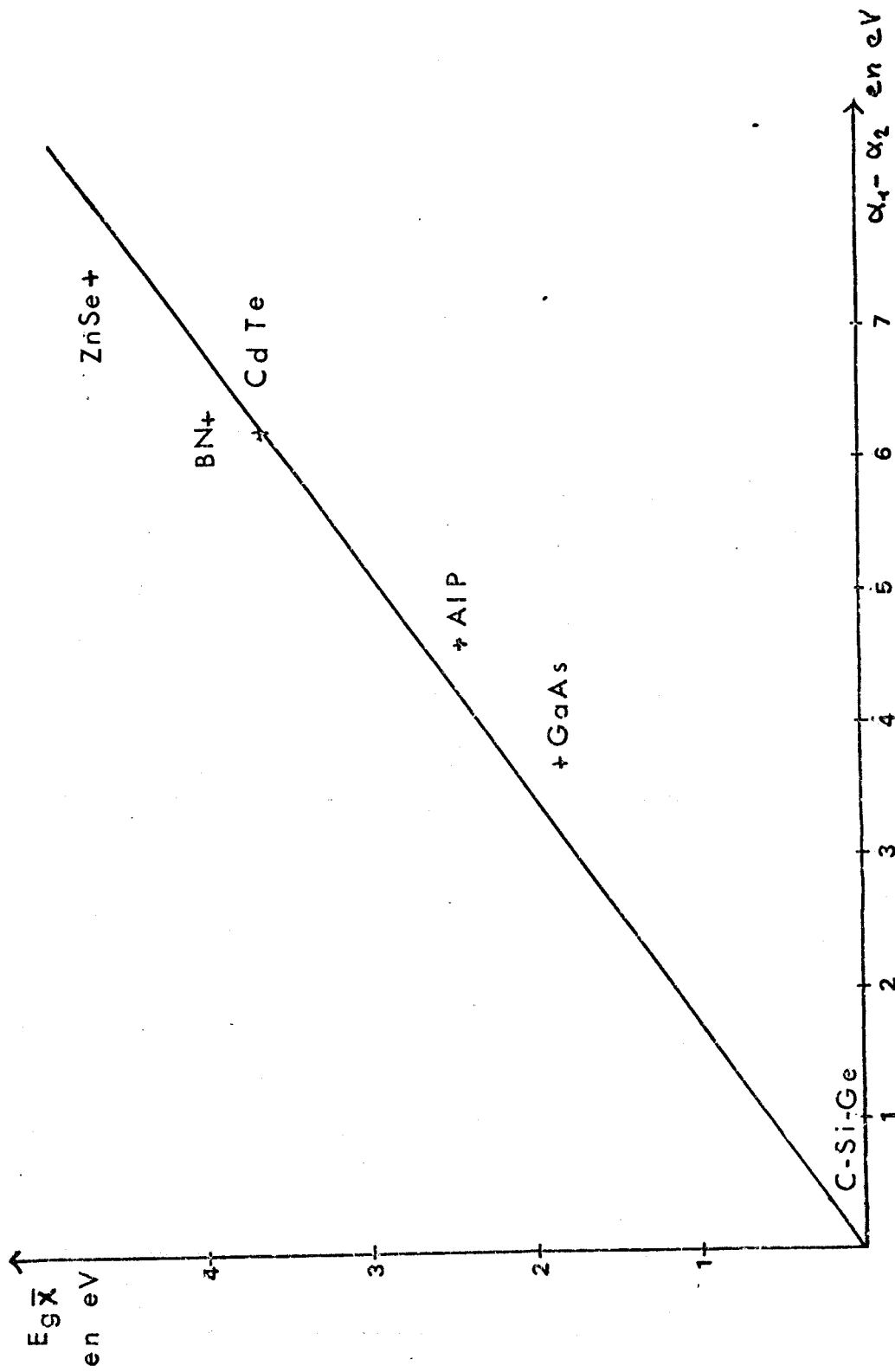


FIGURE 42 : Variations du gap en surface au point \bar{X} en fonction de $\alpha_1 - \alpha_2$.



TABLEAU VIII

Densité électronique sur les différents atomes
en volume et en surface

	q_1	q_2	q_{s1}	q_{s2}	q'_{s1}	q'_{s2}	q_{p1}	q_{p2}
C	4	4	3,88	3,88	4,12	4,12	0,32	0,44
BN	2,32	5,68	2,11	5,85	2,45	5,60	0,49	0,77
AIP	1,2	6,80	1,18	6,84	1,31	6,67	0,34	0,79
GaAs	1,39	6,61	1,42	6,58	1,54	6,44	0,33	0,76
ZnSe	0,54	7,46	0,47	6,53	0,58	7,41	0,31	0,80
CdTe	0,42	7,58	0,38	7,62	0,45	7,53	0,29	0,78

Dans ce tableau on voit que le poids q_{p1} de l'orbitale $|0,2\rangle$ dans l'état de conduction de surface passe de 1 à 0,49 pour BN et 0,29 pour CdTe. Bien que la signification de ce coefficient soit ambiguë, ces valeurs confirment la forte interaction de l'état de conduction de surface avec les états de volume.

Dans ce tableau nous avons fait figurer un autre résultat intéressant : on a désigné par q_1 et q_2 , q_{s1} et q_{s2} , q'_{s1} et q'_{s2} les nombres d'électrons portés par les atomes électropositifs et électronégatifs respectivement en volume, dans le plan de surface et sur le plan inférieur. Les quantités relatives à la surface ont été calculées en supposant le semiconducteur intrinsèque, à partir des fonctions d'onde dans la structure de bande calculée pour $k_x = k_y = 0$. Les valeurs trouvées sont en fait celles qui correspondent aux écarts les plus importants par rapport au cristal parfait. Ces écarts restent cependant relativement faibles : ils n'atteignent 0,1 électron par atome que pour le diamant et BN et ne dépassent pas 0,05 électron dans tous les autres cas.

CONCLUSION

La méthode de diagonalisation "plan par plan" que nous avons présentée permet de calculer les états liés de surface de façon simple et précise : à la différence de la méthode des fonctions de Green elle ne nécessite qu'une diagonalisation par valeur du vecteur d'onde parallèle à la surface, ce qui rend sa mise en oeuvre plus commode même pour des structures de bande réalistes. En dépit de son caractère approché, la précision peut être contrôlée et testée, en vérifiant la convergence des résultats obtenus par inclusion d'un nombre croissant de plans atomiques dans le calcul.

Cette technique convient donc parfaitement pour déterminer les valeurs de tests dont nous aurons besoin dans nos calculs ultérieurs. En revanche, elle est tout à fait inadaptée à l'étude de défauts de surfaces de faible symétrie pour lesquels il nous faudra utiliser des approximations plus sévères.

CHAPITRE VII

CALCUL DES PARAMETRES DU MODELE A DEUX DIMENSIONS

II METHODES APPROCHEES

La méthode "plan par plan", que nous venons de développer, permet de calculer la structure électronique d'une surface parfaite. Sa généralisation à des surfaces présentant des défauts conduirait toutefois à des calculs inextricables, à cause de la faible symétrie de ces problèmes. L'étude du Chapitre V a montré sur un exemple qu'il était possible de rendre compte du caractère local de ces systèmes en les traitant comme un réseau bidimensionnel d'orbitales pendantes dont la structure électronique peut être calculée dans un modèle de liaisons fortes. Il suffit pour pouvoir achever le calcul, de connaître quelques interactions effectives entre orbitales pendantes. C'est au calcul de ces paramètres que nous allons consacrer ce chapitre. En principe les formules du chapitre I

$$H'_1 = H_1 + U \quad (104)$$

où U , le potentiel effectif, est donné par

$$U = V G_{RS} V^+ \quad (105)$$

où V est le potentiel d'interaction du système d'orbitales pendantes avec le reste du cristal semi-infini, V^+ son adjoint, et G_{RS} la fonction de Green du

reste du système, permettent d'effectuer ce calcul. Cependant la détermination exacte de G_{RS} serait aussi compliquée que la résolution rigoureuse du problème initial. Il sera donc nécessaire d'utiliser des expressions approchées de G_{RS} . Pour tester les approximations utilisées, nous nous servirons comme référence, des valeurs obtenues par un calcul "plan par plan" poussé à convergence. Nous nous placerons tout d'abord dans le cas des surfaces parfaites, formées d'atomes de même nature présentant tous le même nombre d'orbitales pendantes. La détermination de la position moyenne des bandes renseignera sur la valeur des paramètres effectifs intraatomiques ; la forme des bandes autour de cette position donnera des indications sur la valeur des intégrales de résonance effectives. Dans les paragraphes I et II, nous nous attacherons plus spécialement à l'étude de paramètres intraatomiques en distinguant le cas où une seule orbitale sp^3 par atome est pendante (§ I) et celui où deux orbitales sp^3 d'un même atome sont pendantes (§ II). Un troisième cas devrait en principe être envisagé, celui où trois orbitales d'un même atome sont pendantes. En l'absence d'évidence expérimentale pour une telle situation, nous avons préféré ne pas l'examiner ici. Le paragraphe III sera consacré à l'étude des surfaces présentant des défauts.

VII. 1 CALCUL DES INTERACTIONS INTRAATOMIQUES.

1er CAS : UNE SEULE ORBITALE PENDANTE PAR ATOME.

Nous allons donc, dans un premier temps, analyser différentes approximations permettant le calcul des interactions effectives intra-atomiques. Nous examinerons, tout d'abord, les cas d'atomes de surface présentant une seule orbitale pendante. Désignons par $|0\rangle$ cette orbitale. Le seul élément de matrice du potentiel effectif U sur cet atome est le terme diagonal U_{00} : l'effet de U_{00} est de déplacer le centre de gravité des bandes de la valeur moyenne U_m de U_{00} (U_{00} dépend de l'énergie). C'est cette valeur moyenne U_m de U_{00} que nous voulons calculer. Par une méthode "plan par plan" nous déterminerons d'abord une valeur de référence de U_m . Puis nous essaierons de reproduire cette valeur par la méthode des interactions effectives. Nous examinerons dans ce cadre trois types d'approximations.

Pour obtenir des informations de référence par la méthode "plan par plan", nous considérerons la surface parfaite formée d'atomes tous identiques présentant une seule orbitale pendante, c'est-à-dire la surface (111). En fait pour les composés, deux surfaces distinctes sont à considérer : les surfaces (111) dont les atomes de surface métalliques et les surfaces ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) dont les atomes de surface sont non métalliques. Les géométries de ces surfaces sont identiques en permutant les deux types d'atomes. Nous traiterons explicitement le cas des surfaces (111) gardant à l'esprit la possibilité d'étendre les résultats aux surfaces ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$). La figure (27) montre que la maille de la surface non reconstruite est hexagonale et contient un seul atome. La première zone de Brillouin est elle aussi hexagonale. Pour calculer la position moyenne de la bande, nous nous sommes placés en un point "spécial" de la zone de Brillouin¹¹³ au centre d'un triangle $\bar{1} K K$ (Fig. 29). Nous avons effectué ce calcul pour les structures de bande de la littérature, utilisant un modèle de liaisons fortes limité aux intégrales de résonance entre premiers voisins. Ceci permet d'obtenir une description satisfaisante de la bande de valence et du bas de la bande de conduction en évitant l'utilisation d'un nombre exagéré de paramètres. Ceux-ci sont analogues à ceux utilisés aux chapitres II et III pour SiO_2 . Toutefois il est intéressant

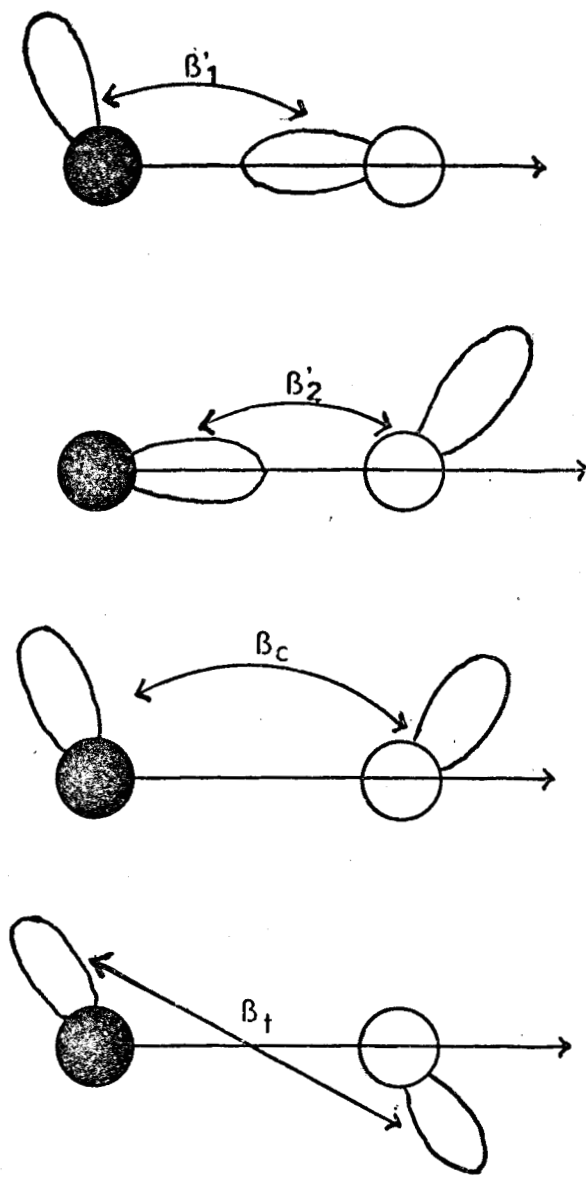
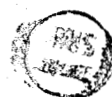


FIGURE 43 : Intégrales de résonance entre orbitales sp^3 d'atomes premiers voisins. En noir atomes 1. En blanc atomes 2.



d'adopter, pour les semiconducteurs tétraédriques, une notation différente faisant apparaître les interactions entre orbitales atomiques sp^3 . Ceci permet de souligner le rôle essentiel joué pour ces orbitales pour ce type de semiconducteurs. Les paramètres sont alors ceux de la figure 43. Les termes $\alpha_1, \epsilon_1, \alpha_2, \epsilon_2, \beta$ sont identiques à ceux du chapitre précédent. Les intégrales $\beta'_1, \beta'_2, \beta_c, \beta_t$ permettent un meilleur accord avec les résultats expérimentaux. On trouvera en appendice H les relations entre ces paramètres et ceux de la figure 4.

Le tableau VIII résume les résultats que nous avons obtenus avec 3 et 5 plans. On voit que la convergence, bien que plus lente que celle observée au chapitre VI, reste encore relativement rapide. Nous adopterons les valeurs calculées avec cinq plans comme valeurs de référence de la position moyenne des bandes.

Nous allons déterminer de façon approchée la position de cette bande par la méthode des interactions effectives. Nous allons utiliser, successivement, trois approximations dont nous analyserons la précision.

La plus simple des approximations que l'on puisse imaginer consiste à négliger complètement le potentiel effectif. L'équation aux valeurs propres du modèle bidimensionnel

$$\det (EI - H'_1) = 0 \quad (106)$$

se ramène alors à l'équation

$$E - \alpha_1 = 0 \quad (107)$$

pour tous les états propres de surface, de sorte que la position moyenne de la bande se réduit à celle du niveau de l'orbitale sp^3 correspondante. Un coup d'oeil au tableau IX permet de s'assurer que cette approximation, si elle contient les aspects qualitatifs les plus importants du problème, ne constitue pas une description raisonnablement précise de la position moyenne de la bande de surface. La différence entre la valeur trouvée par (107) et la valeur moyenne issue d'un calcul "plan par plan" est égale à l'interaction effective moyenne U_m que nous voulons calculer.

Corps	Références	Méthode Plan / Plan		Meth. Interactions effectives			Précision			
		E_3	E_5	E_{m_0}	E_{m_1}	E_{m_2}	U_m	ΔU_m	$\Delta U_m / U_m$	$\Delta U'_m / U_m$
C	112	0.9602	1.0265	0	1.02	0.87	1.03	0.006	0,6 %	15 %
Si	112	0.2806	0.3040	0	0.17	0.17	0.30	0.13	(43 %)	
	88 #	-0.7802	-0.7763	-0.84	-0.776	-0.782	0.064	0.0003	0,6 %	4 %
	74	0.8340	0.9101	0	0.82	0.80	0.91	0.09	10 %	13 %
Ge	112	0.2430	0.3015	0	0.12	0.13	0.30	0.18	(60 %)	
	88 #	-0.6534	-0.6479	-0.717	-0.6665	-0.657	0.069	0.018	25 %	15 %
Sn	88 #	-0.7074	-0.7038	-0.757	-0.715	-0.710	0.053	0.008	16 %	6 %
GaAs(111)	112	0.9520	0.8597	2.25	0.60	0.92	+1.39	0.26	18 %	5 %
GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	112	-0.2712	-0.1212	-1,36	0.15	-0.30	1.24	0.27	22 %	15 %
Zn-Se(111)	112	3,3392	3,2177	5.57	3.40	3.40	+2.24	0.2	9 %	9 %
Zn-Se($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	112	-0.3601	-0.1693	-2.14	+0.25	-0.40	1.88	0.32	18 %	13 %

énergies en Rydbergs

TABLEAU IX - Résumé des résultats obtenus pour la surface(111). (Energies en eV sauf indications contraires).

E_3 et E_5 sont les énergies moyennes trouvées par la méthode "plan/plan" avec 3 et 5 plans.

E_{m_0} : Energie de l'état moléculaire

E_{m_1} et E_{m_2} sont les énergies moyennes obtenues par la méthode des interactions effectives.

$$U_m = |E_{m_0} - E_5| \quad \Delta U_m = |E_{m_1} - E_5| \quad \Delta U'_m = |E_{m_2} - E_5|$$



L'approximation suivante consiste à décrire l'hamiltonien du reste du système par les trois liaisons (et antiliaisons) les plus voisines de l'orbitale pendante (Fig.44). Ce modèle, bien que très simple, décrit la présence dans la structure de bande du système d'une bande de valence, et d'une bande de conduction, schématisée ici par les états liants et anti-liants. Avec les notations de la figure (43) H_{RS} s'écrit uniquement dans la base des orbitales sp^3 $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle, |5\rangle, |6\rangle$. Pour des raisons de symétrie, seules les deux combinaisons

$$\begin{aligned} |a\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle) \\ \text{et} \\ |b\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (|4\rangle + |5\rangle + |6\rangle) \end{aligned} \quad (108)$$

sont susceptibles d'interagir avec l'orbitale pendante $|0\rangle$ (le coefficient $\frac{1}{\sqrt{3}}$ est un facteur de normalisation). Dans cette base H_{RS} s'écrit :

$$H_{RS} = \begin{pmatrix} |a\rangle & |b\rangle \\ \alpha_1 + 2\varepsilon_1 & \beta + 2\beta'_1 \\ \beta + 2\beta'_1 & \alpha_2 \end{pmatrix} \quad (109)$$

On peut en déduire G_{RS} par (5), ce qui donne :

$$G_{RS} = \frac{1}{D} \begin{pmatrix} E - \alpha_2 & \beta + 2\beta'_1 \\ \beta + 2\beta'_1 & E - \alpha_1 - 2\varepsilon_1 \end{pmatrix} \quad (110)$$

avec :

$$D = \det (EI - H_{RS}) = (E - \alpha_1 - 2\varepsilon_1)(E - \alpha_2) - (\beta + 2\beta'_1)^2 \quad (111)$$

Le potentiel V d'interaction de l'orbitale pendante avec le demi-cristal s'écrit de même :

$$\begin{aligned} \langle 0|V|a\rangle &= \varepsilon_1 \sqrt{3} \\ \langle 0|V|b\rangle &= \beta'_1 \sqrt{3} \end{aligned} \quad (112)$$

Appliquant (105) il en résulte que, dans notre approximation, on a :

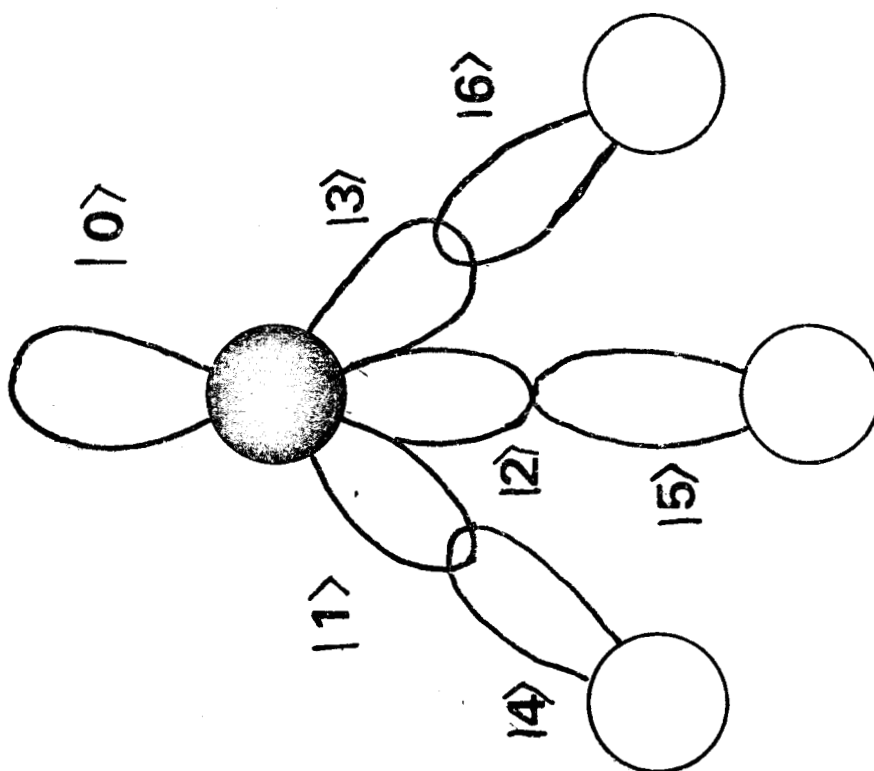


FIGURE 44 : Définition du modèle de première approximation pour le calcul des interactions effectives intraatomiques. Cas des surfaces (111).
 . En noir atomes Ga. En blanc : Atomes AS.

$$U_{oo} = \frac{3}{D} \left[\epsilon_1^2 (E - \alpha_2) + 2\epsilon_1 \beta_1' (\beta + 2\beta_1') + \beta_1'^2 (E - \alpha_1 - 2\epsilon_1) \right] \quad (113)$$

Finalement l'équation donnant la position moyenne des bandes s'écrit :

$$E = \alpha_1 + U_{oo}(E) \quad (114)$$

Cette expression, valable pour une surface (111) peut être étendue à une surface ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) en échangeant les indices 1 et 2. U_{oo} dépend de l'énergie et (114) est une équation du troisième degré par rapport à l'énergie. Les trois racines de cette équation sont réelles. Deux d'entre elles tombent à l'intérieur des bandes permises et donnent naissance à des résonances, plus ou moins visibles dans des calculs plus évolués. Leurs valeurs ne seront pas discutées ici, les états de défauts correspondants étant peu accessibles expérimentalement (sauf peut-être dans certains cas pour les lacunes^{78,115}). La troisième solution de (114) tombe dans la bande interdite principale. Les valeurs correspondantes figurent dans le tableau IX.

On constate que, malgré son caractère, somme toute assez rudimentaire, l'approximation précédente, qui conduit à une expression analytique de U_{oo} permet déjà d'obtenir une description très satisfaisante de la position moyenne de la bande de surface : calculant U_m , l'écart entre la valeur de U_m trouvée par la méthode "plan par plan" et celle obtenue à l'aide de (113), on trouve que U_m dépasse rarement 20 % de la valeur de référence de U_m . L'écart relatif n'est supérieur à 25 % que dans deux cas : correspondant au Silicium et au Germanium avec les données de CHADI et COHEN¹¹². En fait dans ces cas la médiocre précision relative est due surtout à la faible valeur de U_m . La précision absolue inférieure à 0.2 eV n'est pas plus mauvaise que celle qui a été observée dans les autres cas.

L'écart avec la valeur de référence restant malgré tout important (surtout pour Ge et Sn) nous avons essayé d'améliorer ces résultats en utilisant une description moins grossière de l'hamiltonien du volume.

Pour cela nous avons inclus dans le calcul de H_{RS} les liaisons adjacentes à celles considérées précédemment. La base contient alors 24 orbitales sp^3 (Fig. 45). Pour des raisons de symétrie, seules six combinaisons

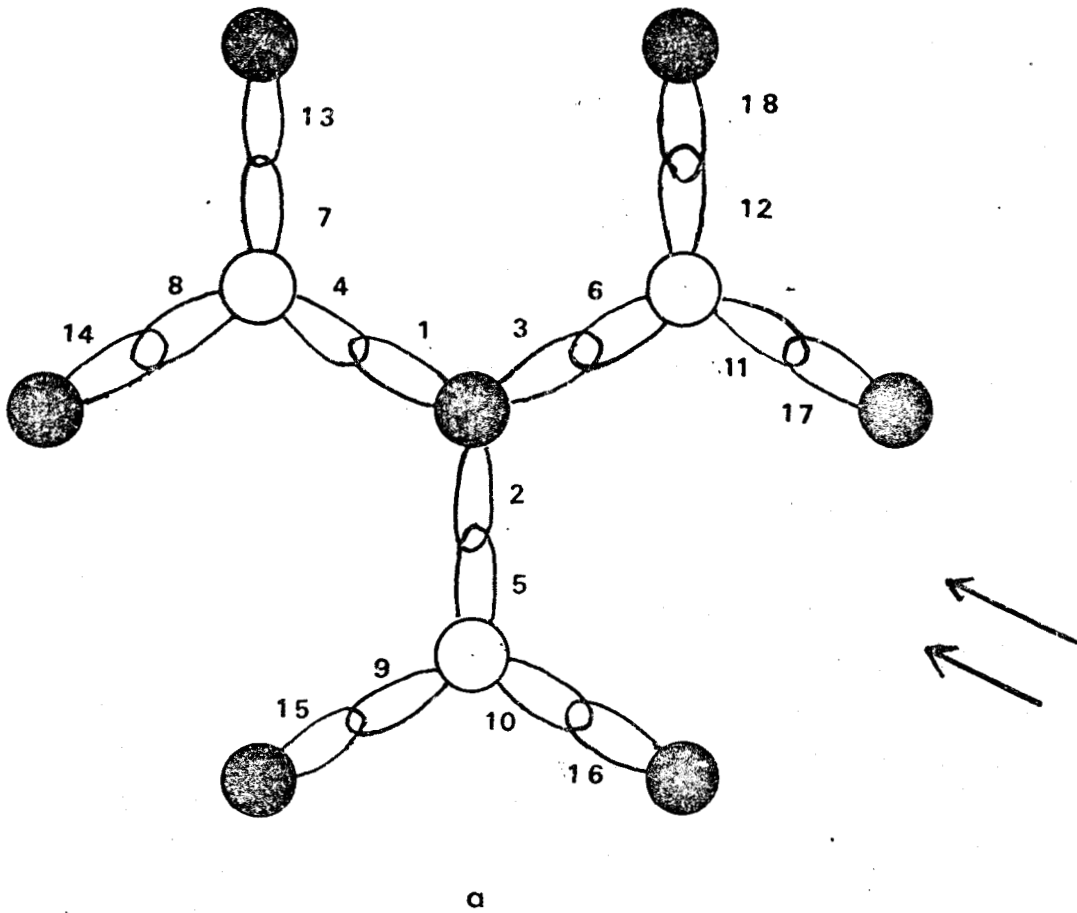
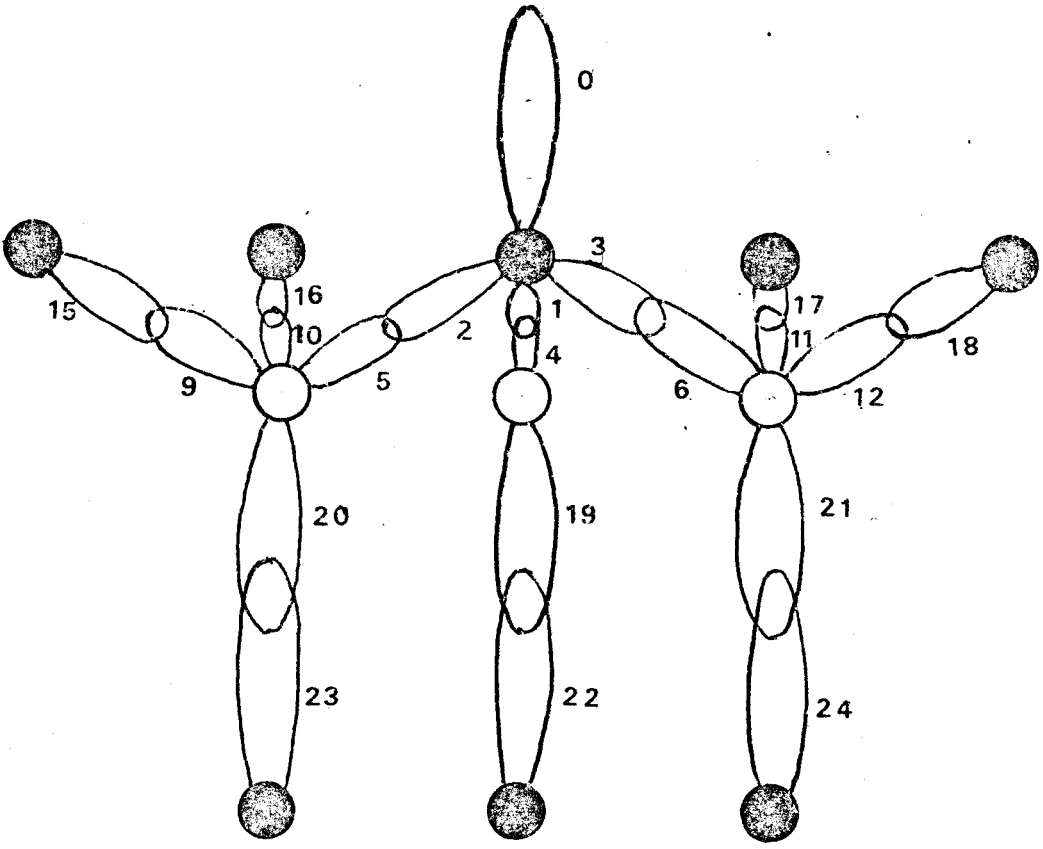


FIGURE 45 : Définition du modèle de deuxième approximation pour le calcul des interactions effectives intraatomiques. Cas des surfaces (111)
 En noir atomes Ga. En blanc : Atomes AS.

a) Vue de dessus.



b

FIGURE 45b) : Vue de Côté dans la direction des flèches.



de ces orbitales peuvent interagir avec l'orbitale pendante : outre $|a\rangle$ et $|b\rangle$ déjà définies, ce sont :

$$\begin{aligned}
 |c\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|7\rangle + |8\rangle + |9\rangle + |10\rangle + |11\rangle + |12\rangle) \\
 |d\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|13\rangle + |14\rangle + |15\rangle + |16\rangle + |17\rangle + |18\rangle) \\
 |e\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (|19\rangle + |20\rangle + |21\rangle) \\
 |f\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (|22\rangle + |23\rangle + |24\rangle)
 \end{aligned}
 \tag{115}$$

Dans cette base H_{RS} s'écrit :

$$H_{RS} = \begin{pmatrix}
 |a\rangle & |b\rangle & |c\rangle & |d\rangle & |e\rangle & |f\rangle \\
 \alpha_1 + 2\epsilon_1 & \beta + 2\beta'_1 & (\beta'_2 + \beta_c + \beta_t)\sqrt{2} & 0 & (\beta'_2 + 2\beta_c) & 0 \\
 \beta + 2\beta'_1 & \alpha_2 & \epsilon_2 \sqrt{2} & \beta'_2 \sqrt{2} & \epsilon_2 & \beta'_2 \\
 (\beta'_2 + \beta_c + \beta_t)\sqrt{2} & \epsilon_2 \sqrt{2} & \alpha_2 + \epsilon_2 & \beta + \beta'_2 & \epsilon_2 \sqrt{2} & \beta'_2 \sqrt{2} \\
 0 & \beta'_2 \sqrt{2} & \beta + \beta'_2 & \alpha_1 & \beta'_2 \sqrt{2} & 0 \\
 (\beta'_2 + 2\beta_c) & \epsilon_2 & \epsilon_2 \sqrt{2} & \beta'_2 \sqrt{2} & \alpha_2 & \beta \\
 0 & \beta'_2 & \beta'_2 \sqrt{2} & 0 & \beta & \alpha_1
 \end{pmatrix}
 \tag{116}$$

En outre les éléments du potentiel V d'interaction sont :

$$\begin{aligned}
 \langle 0 | v | c \rangle &= \beta_c \sqrt{6} \\
 \langle 0 | v | d \rangle &= 0 \\
 \langle 0 | v | e \rangle &= \beta_t \sqrt{3} \\
 \langle 0 | v | f \rangle &= 0
 \end{aligned}
 \tag{117}$$

Il est possible de calculer U_{00} dans cette approximation. L'équation(14) permet alors de calculer la position moyenne des bandes d'états liés. Les résultats sont reportés dans le tableau IX. De la même façon que précédemment, nous avons en outre calculé la précision relative de cette approximation. On voit que, dans l'ensemble, la précision obtenue est nettement meilleure, de l'ordre de 10% environ en moyenne. Là où l'approximation précédente conduisait à un bon accord avec les valeurs de référence, on observe un accord moins bon mais, par contre, l'amélioration est sensible dans les autres cas de sorte que l'on obtient une précision plus homogène. Il serait possible d'affiner encore la description de l'hamiltonien du cristal semi-infini pour le rendre encore plus réaliste. Cela conduirait à inclure des configurations géométriques des atomes de plus en plus spécifiques de la surface (111). Dans la perspective qui est la nôtre d'appliquer ces résultats aux défauts il semble préférable d'examiner de façon même très simple le plus grand nombre de configurations locales possibles. C'est ce que nous allons faire en considérant le cas où deux orbitales sp^3 d'un même atome sont pendantes.

VII.2 CALCULS DES INTERACTIONS INTRAATOMIQUES

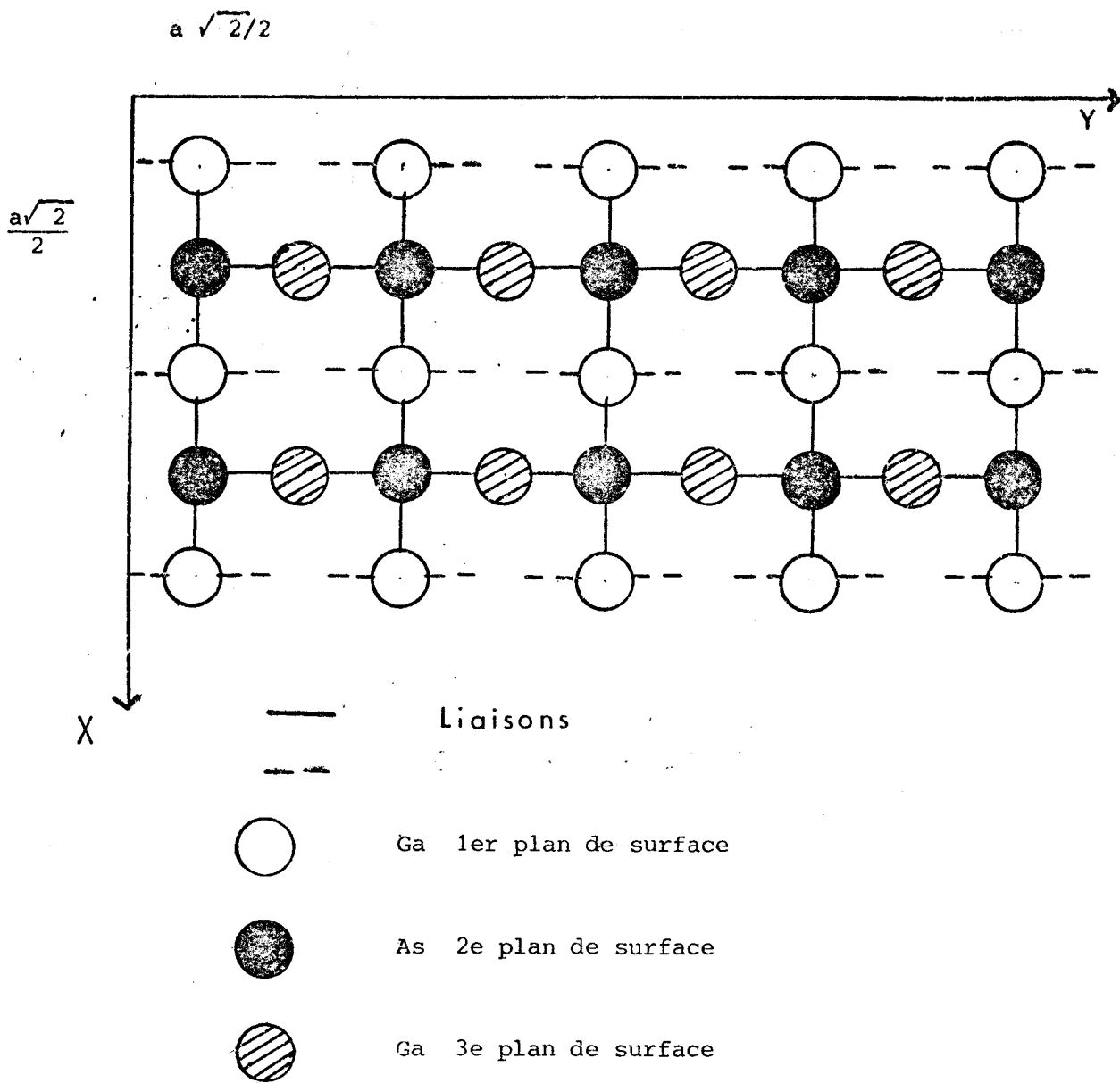
2ème CAS : ATOMES A DEUX ORBITALES PENDANTES.

Nous allons poursuivre cette étude en examinant le cas où deux orbitales sp^3 d'un même atome notées $|0\rangle$ et $|0'\rangle$ sont pendantes. Il existe maintenant deux paramètres effectifs à calculer $\langle 0|U|0\rangle$ et $\langle 0'|U|0\rangle$. Les deux autres interactions peuvent être déduites de façon immédiate des deux précédentes ; on a en effet :

$$\begin{aligned} \langle 0'|U|0'\rangle &= \langle 0|U|0\rangle \\ \langle 0|U|0'\rangle &= \langle 0'|U|0\rangle^* \end{aligned} \tag{118}$$

En pratique il est possible de simplifier le problème en considérant les combinaisons symétrique et antisymétrique des orbitales pendantes :

$$\begin{aligned} |S\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + |0'\rangle) \\ |A\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle - |0'\rangle) \end{aligned} \tag{119}$$



a

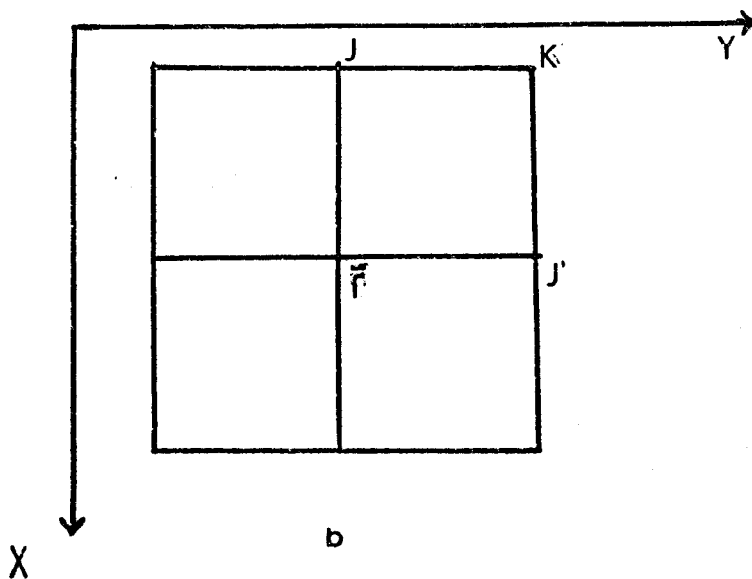


FIGURE 46 : Caractéristiques géométriques de la face (001) de Ga-As
 a) Disposition des atomes et des orbitales
 b) Première zone de Brillouin.

BUS
LILLE

Par symétrie $|A\rangle$ n'interagit pratiquement avec aucune orbitale du cristal et il est possible de supposer que

$$\begin{aligned} \langle A|U|A\rangle &= 0 \\ \langle S|U|A\rangle &= 0 \end{aligned} \tag{120}$$

Dans ces conditions la position de la bande A restera celle du niveau atomique correspondant et ne devra pas être étudiée davantage. Il nous reste donc uniquement à calculer l'élément de matrice

$$\langle S|U|S\rangle \tag{121}$$

On se trouve ramené formellement à la même démarche que celle qui a été suivie au paragraphe précédent. Après avoir obtenu par la méthode "plan par plan" des résultats de référence, nous reprendrons l'étude par la méthode des interactions effectives en examinant successivement trois approximations similaires à celles qui avaient été essayées pour la surface (111).

Pour obtenir des informations de référence par la méthode "plan par plan" nous devons maintenant considérer la face (001). Pour les composés deux types de surfaces distinctes sont à examiner : les faces (001) et $(00\bar{1})$ suivant la nature (métallique ou non métallique) de l'atome en surface. Pour alléger l'écriture, seules les surfaces (001) seront discutées ; les résultats pour les surfaces $(00\bar{1})$ pourront être déduits en remplaçant les atomes métalliques par des atomes non métalliques et réciproquement.

La figure 46 illustre la géométrie de ces surfaces : la maille est carrée et contient un seul atome de surface. La première zone de Brillouin est elle aussi carrée. Les points spéciaux ¹¹³ permettant de calculer la position moyenne des bandes sont situés au centre des carrés $\bar{\Gamma}JKJ'$. Il y a quatre points spéciaux équivalents. Le tableau IX résume les résultats obtenus, pour la valeur moyenne de la bande associée à $|S\rangle$ avec 3 et 5 plans. On voit qu'à nouveau la convergence est assez rapide de sorte que les valeurs trouvées avec cinq plans peuvent être adoptées comme valeurs de référence.

Corps	Référence	Méthode plan/plan		Méthode des interactions effectives				Précision		
		E_3	E_5	E_{m0}	E_{m1}	E_{m2}	U_m	ΔU_m	$\Delta U_m / U_m$	$\Delta U'_m / U_m$
C	112	- 0.2019	- 0.1758	- 1.85	- 0.30	- 0.17	1.67	0.13	8 %	< 1 %
SI	112	- 1.1004	- 1.0748	- 1.80	- 1.15	- 1.07	1.73	0.07	4 %	< 1 %
	88 #	- 0.8147	- 0.8129	- 0.93	- 0.825	- 0.817	0.12	0.012	10 %	4 %
	74	0.2303		- 1.47	0	0.2	1.70	0.23	12 %	2 %
GE	112	- 0.9889	- 0.9099	- 2.1	- 1.22	- 1.02	1.19	0.32	27 %	10 %
	88 #	- 0.7253	- 0.7204	- 0.847	- 0.729	- 0.7055	0.13	0.009	8 %	12 %
SN	88 #	- 0.7375	- 0.7348	- 0.849	- 0.765	- 0.745	0.114	0.030	30 %	12 %
GaAs (001)	112	- 0.0293	- 0.0315	- 0.1	- 0.7	0	0.07	0.7		
GaAs (00 $\bar{1}$)	112	- 0.5941	- 0.5158	- 2.91	- 0.6	- 0.7	2.39	0.09	4 %	9 %
ZnSe (001)	112	2.4921	+ 2.4199	3.64	2.1	2.5	1.22	0.3	25 %	4 %
ZnSe (00 $\bar{1}$)	112	- 0.5640	- 0.4551	- 4.40	- 0.7	- 0.73	3.94	0.25	6 %	6 %

Energies en Rydbergs

TABLEAU X : Résumé des résultats obtenus pour les surfaces(001) Energies en eV sauf indications contraires.
 E_3 et E_5 énergies moyennes trouvées par la méthode plan/plan avec 3 et 5 plans

E_{m0} énergie de l'état moléculaire

E_{m1} et E_{m2} énergies trouvées par la méthode des interactions effectives avec les approximations 1 et 2

$$U_m = |E_{m0} - E_5| \quad \Delta U_m = |E_{m1} - E_5| \quad \Delta U'_m = |E_{m2} - E_5|$$



Nous allons maintenant déterminer de façon approchée la position de cette bande par la méthode des interactions effectives. Nous utiliserons trois approximations successives.

La plus simple de ces approximations consiste à négliger complètement le potentiel effectif U_{SS} . L'équation aux valeurs propres du modèle

$$\det (EI - H'_1) = 0 \quad (122)$$

devient :

$$E - \alpha_1 - \epsilon_1 = 0 \quad (123)$$

La position moyenne de la bande se réduit à celle du niveau atomique $|S\rangle$. On voit qu'en général cette valeur ne reproduit pas correctement les résultats du calcul "plan par plan". La seule exception, accidentelle, concerne la face (001) de Ga-As. La différence entre ces deux valeurs est égale à la valeur effective moyenne U_m de $\langle S|U|S\rangle$ que nous voulons calculer.

L'approximation suivante consiste à décrire l'hamiltonien par les deux liaisons (et antiliaisons) les plus voisines des orbitales pendantes. Ce modèle est complètement identique à celui essayé pour la surface (111) et, comme celui-ci, contient une description rudimentaire de la bande de valence et de la bande de conduction en termes d'orbitales liantes et antiliantes. H_{RS} s'écrit alors uniquement dans la base des orbitales sp^3 $|1'\rangle$, $|2'\rangle$, $|3'\rangle$, $|4'\rangle$ (Fig.47). Par des considérations de symétrie, il est possible de réduire encore cette base aux deux combinaisons suivantes :

$$\begin{aligned} |a'\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1'\rangle + |2'\rangle) \\ |b'\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|3'\rangle + |4'\rangle) \end{aligned} \quad (124)$$

H_{RS} s'écrit alors :

$$H_{RS} = \begin{pmatrix} \alpha_1 + \epsilon_1 & \beta + \beta'_1 \\ \beta + \beta'_1 & \alpha_2 \end{pmatrix} \quad (125)$$

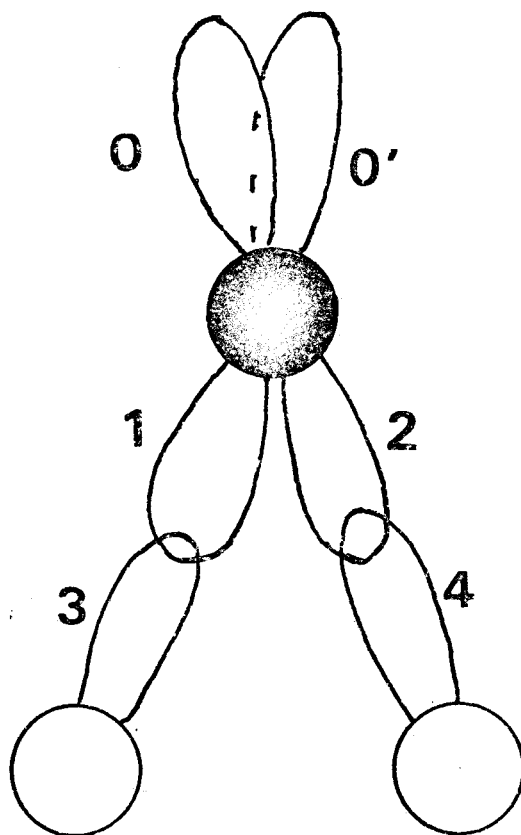


FIGURE 47 : Définition du modèle de première approximation pour le calcul des interactions effectives intraatomiques. Cas des surfaces (001)
 En noir Atomes Ga. En blanc : Atomes As.

De (125) on peut déduire l'expression de G_{RS} correspondante :

$$G_{RS} = \frac{1}{D'} \begin{pmatrix} E - \alpha_2 & , & \beta + \beta'_1 \\ \beta + \beta'_1 & , & E - \alpha_1 - \epsilon_1 \end{pmatrix} \quad (126)$$

où D' est le déterminant de $(EI - H_{RS})$. On a :

$$D' = (E - \alpha_1 - \epsilon_1)(E - \alpha_2) - (\beta + \beta'_1)^2 \quad (127)$$

Le potentiel d'interaction de l'orbitale $|S\rangle$ avec le reste du système s'écrit de même :

$$\begin{aligned} \langle S|v|a'\rangle &= 2 \epsilon_1 \\ \langle S|v|b'\rangle &= 2 \beta'_1 \end{aligned} \quad (128)$$

Appliquant la relation (105) on trouve pour U_{SS} l'expression suivante :

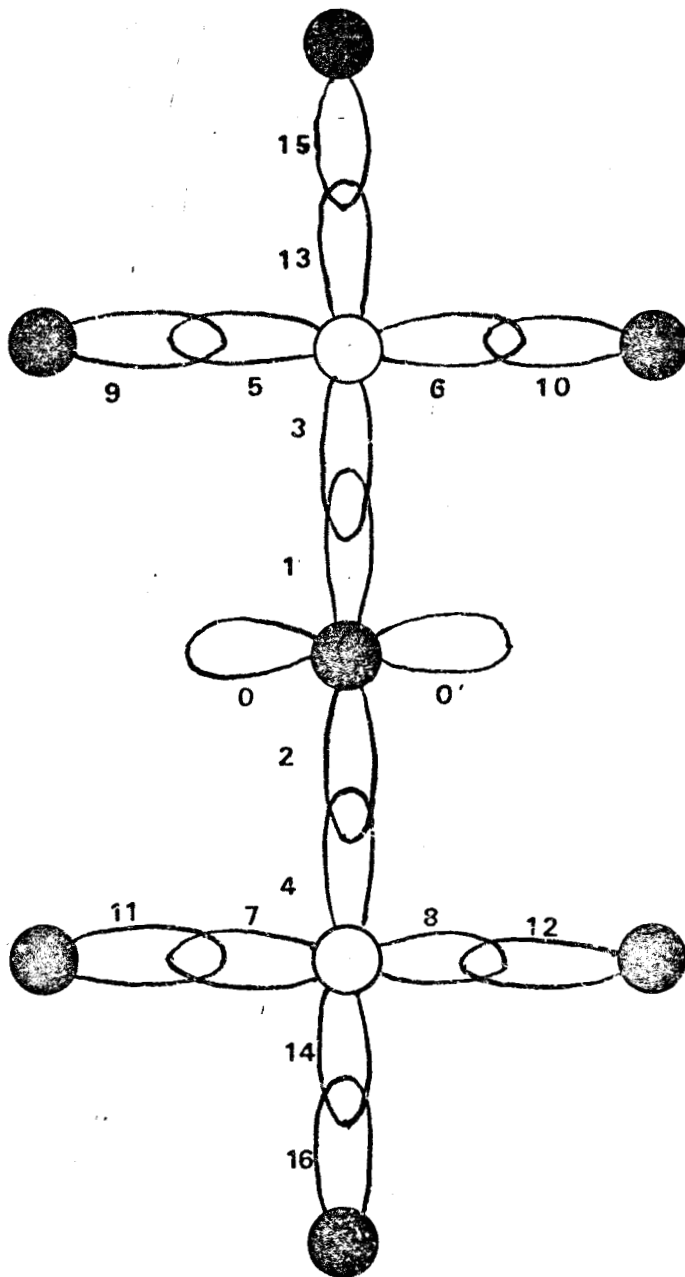
$$U_{SS} = \frac{4}{D'} [\epsilon_1^2 (E - \alpha_2) + 2\epsilon_1 \beta'_1 (\beta + \beta'_1) + \beta_1'^2 (E - \alpha_1 - \epsilon_1)] \quad (129)$$

Finalement l'équation donnant la position moyenne des bandes s'écrit :

$$E = \alpha_1 + \epsilon_1 + U_{SS}(E) \quad (130)$$

Cette expression est valable pour les surfaces (001). En échangeant les indices 1 et 2 on obtiendrait une expression valable pour les surfaces (00 $\bar{1}$). (130) est une équation du troisième degré par rapport à l'énergie, dont les trois racines sont réelles. Une seule d'entre elles tombe dans la bande interdite du semi-conducteur. Cette solution est la seule qui nous intéresse. Les valeurs trouvées sont reportées dans le tableau X. On voit que la précision relative moyenne est de 20 % environ.

L'étape suivante consiste à inclure dans le calcul de H_{RS} les liaisons adjacentes à celles considérées dans le modèle précédent. La base contient alors 16 orbitales sp^3 (Fig. 48). Par symétrie six combinaisons de ces orbitales peuvent interagir avec l'orbitale $|S\rangle$; outre $|a'\rangle$ et $|b'\rangle$ définies plus haut, ces combinaisons s'écrivent :

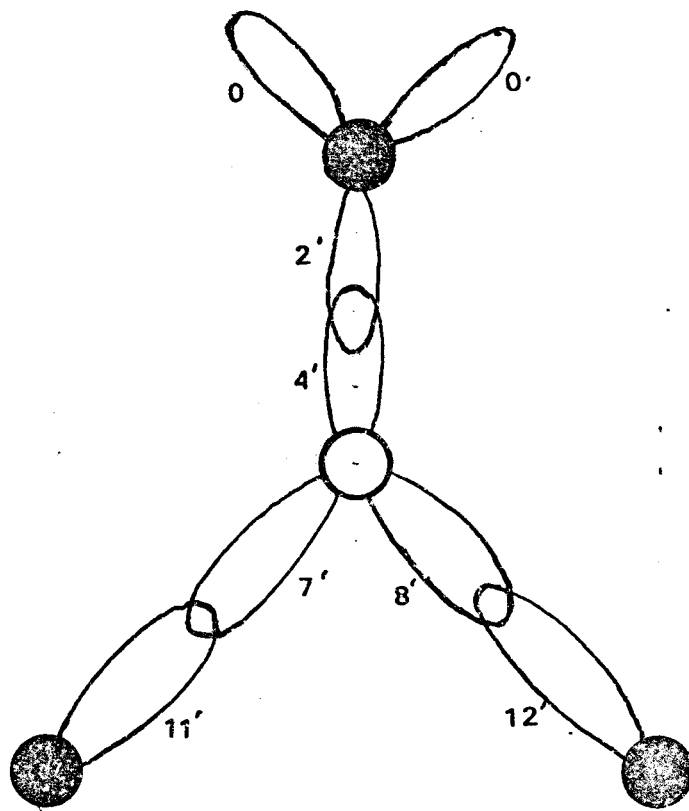


a

FIGURE 48 : Définition du modèle de deuxième approximation pour le calcul des interactions effectives intraatomiques. Cas des surfaces (001). En noir atomes Ga. En blanc : Atomes As.

a) Vue de dessus





b

FIGURE 48 : Définition du modèle de deuxième approximation pour le calcul des interactions effectives intraatomiques. Cas des surfaces (111).
 En noir atomes Ga. En blanc : Atomes As.

Vue de côté

$$|c'\rangle = \frac{1}{2} (|5'\rangle + |6'\rangle + |7'\rangle + |8'\rangle)$$

$$|d'\rangle = \frac{1}{2} (|9'\rangle + |10'\rangle + |11'\rangle + |12'\rangle)$$

$$|e'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|13'\rangle + |14'\rangle)$$

$$|f'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|15'\rangle + |16'\rangle)$$

On peut en déduire l'expression de H_{RS} :

$$H_{RS} = \begin{pmatrix} |a'\rangle & |b'\rangle & |c'\rangle & |d'\rangle & |e'\rangle & |f'\rangle \\ \alpha_1 + \epsilon_1 & \beta + \beta'_1 & (\beta'_2 + \beta_c)\sqrt{2} & 0 & (\beta'_2 + \beta_t) & 0 \\ \beta + \beta'_1 & \alpha_2 & \epsilon_2 \sqrt{2} & \beta'_2 \sqrt{2} & \epsilon_2 & \beta'_2 \\ (\beta'_2 + \beta_c)\sqrt{2} & \epsilon_2 \sqrt{2} & \alpha_2 + \epsilon_2 & \beta + \beta'_2 & \epsilon_2 \sqrt{2} & \beta'_2 \sqrt{2} \\ 0 & \beta'_2 \sqrt{2} & \beta + \beta'_2 & \alpha_1 & \beta'_2 \sqrt{2} & 0 \\ \beta'_2 + \beta_t & \epsilon_2 & \epsilon_2 \sqrt{2} & \beta'_2 \sqrt{2} & \alpha_1 & \beta \\ 0 & \beta'_2 & \beta'_2 \sqrt{2} & 0 & \beta & \alpha_1 \end{pmatrix} \quad (132)$$

et on a en outre :

$$\langle s|v|c'\rangle = (\beta_c + \beta_t) \sqrt{2}$$

$$\langle s|v|d'\rangle = 0$$

$$\langle s|v|e'\rangle = 2 \beta_c$$

$$\langle s|v|f'\rangle = 0$$

(133)

A partir des relations (132) et (133) il est possible de calculer U_{SS} dans cette approximation. L'équation (130) permet alors de déterminer la position moyenne des bandes. Les résultats obtenus figurent dans le tableau X. De la même façon que plus haut nous avons calculé la précision sur U_m .

Comme dans le cas de la surface (111) on obtient une amélioration d'ensemble de la précision obtenue. A la différence de ce que nous avons alors constaté, le progrès est pratiquement général : seules, les faces (001) du Germanium avec les données de HIRABAYASHI⁸⁸ et la face (00 $\bar{1}$) de GaAs font exception. Même dans ce cas la précision reste comparable à celle obtenue pour les autres semiconducteurs (10 % en moyenne).

VII.3 GENERALISATION AUX SURFACES PRESENTANT DES DEFAUTS

Examinons maintenant le cas des surfaces présentant des défauts. Nous procéderons de la manière suivante : dans une première étape, nous nous placerons dans le modèle le plus simple, ce qui nous permettra de déduire des résultats qualitatifs importants ; puis, dans une seconde étape, nous étudierons comment ces résultats sont modifiés dans un modèle plus réaliste.

La représentation la plus simple de la structure électronique d'une surface consiste à assimiler les états de surface à des états d'orbitales pendantes supposées découplées du reste du cristal. La démarche est analogue à celle qui a été utilisée aux chapitres V, VI et dans les deux paragraphes précédents pour les surfaces parfaites. Dans une telle représentation, la structure électronique totale est formée par la juxtaposition des structures électroniques élémentaires des différents atomes de surface. Considérons tout d'abord le cas des covalents. Trois situations peuvent se présenter :

- 1) Sur un atome, une seule orbitale est pendante. A cette orbitale, correspond un état de surface dont l'énergie est celle de la fonction sp^3 de l'atome libre.
- 2) Sur un atome, deux orbitales sp^3 sont pendantes. On peut construire deux combinaisons indépendantes de ces orbitales : leur somme et leur différence. A chacune de ces combinaisons sera associé un état de surface. Les énergies de ces états sont respectivement celles des orbitales sp^2 et p de l'atome libre.

3) Sur un atome, trois orbitales sp^3 sont pendantes. On construit de même que précédemment des combinaisons linéaires indépendantes de ces orbitales. L'une d'entre elles, complètement symétrique a un caractère sp , tandis que les deux autres, équivalentes, sont des orbitales atomiques purement p .

On devra donc considérer trois sites atomiques distincts correspondant à chacune de ces trois situations.

Pour les composés, chacun des deux types d'atomes peut se retrouver en surface dans l'une des configurations précédentes. La structure électronique sera la superposition des structures élémentaires associées à six sites fondamentaux (Tableau XI). Les sites E et F, qui ne semblent pas correspondre à une situation expérimentale sont simplement mentionnés pour mémoire et ne seront plus discutés dans la suite.

La description précédente, bien que très schématique, contient comme nous le verrons, les aspects les plus importants de la structure électronique. Pour la rendre plus quantitative, il nous faut maintenant inclure les interactions des orbitales pendantes avec le reste du cristal. Dans le formalisme du chapitre I, ceci revient à appliquer un potentiel effectif aux orbitales pendantes. Nous distinguerons successivement la partie diagonale de ce potentiel, puis la partie non diagonale.

Le rôle des éléments de matrice diagonaux est de déplacer les niveaux atomiques pour les amener au voisinage de la bande interdite du volume. Les calculs des deux paragraphes précédents ont montré que pour l'essentiel les éléments de matrice diagonaux du potentiel étaient déterminés par les interactions avec les liaisons et antiliaisons les plus proches. Le nombre et la disposition de ces liaisons ne dépendent que de la nature de l'atome considéré et du nombre de ses orbitales pendantes. Par contre l'environnement atomique sur la surface n'intervient pas. Dans ces conditions les éléments de matrice diagonaux du potentiel effectif dépendent surtout de la nature du site considéré. Mais le fait que ce site soit situé sur une surface parfaite ou près d'un défaut est sans importance sur la valeur de ces termes. Ceci signifie que la classification du tableau XI reste valable. Seules les positions des niveaux caractéristiques de chaque site sont modifiées.

TABLEAU XI

Définitions et principales caractéristiques
des défauts de surface fondamentaux

Défaut	Atome caractéristique	Nombre d'orbitales pendantes	Surface de référence
A	métallique	1	111
B	métallique	2	001
C	non métallique	1	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
D	non métallique	2	$00\bar{1}$
E	métallique	3	111
F	non métallique	3	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$



Considérons maintenant les éléments non diagonaux qui élargissent les niveaux précédents en bandes. Par symétrie, les combinaisons atomiques indépendantes dans le modèle simple le restent dans une description plus complète. Seuls les termes couplant des orbitales d'atomes différents doivent être retenus. A la différence de ce qui a été observé précédemment, il ne semble pas possible de définir la valeur de ces éléments de matrice de façon abstraite, indépendante de la géométrie de la surface. Les essais que nous avons effectués sur les surfaces parfaites montrent en effet que les calculs les plus simples, susceptibles d'être transposés près des défauts, conduisent à une imprécision prohibitive. Des calculs plus élaborés, dont la précision est tout à fait satisfaisante, sont possibles, mais ils nécessitent d'une façon ou d'une autre la spécification explicite de la géométrie de la surface considérée. Pour une surface à défauts une telle nécessité enlèverait tout intérêt à la classification précédente. On peut toutefois remarquer que les conditions les plus favorables à l'élargissement des niveaux en bandes sont obtenues par interaction de niveaux atomiques d'énergies identiques. Ceci est réalisé pour les surfaces parfaites, (111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), 001) et (00 $\bar{1}$) respectivement pour les sites A, C, B et D. Calculant la largeur de la bande de surfaces pour ces cas particuliers, on disposera donc d'une estimation raisonnable de la dispersion maximum des états correspondant à un site sur une surface réelle.

On voit que l'on pourra obtenir une allure approximative de la structure de bandes d'une surface présentant des défauts, de la façon suivante :

- On identifie et on dénombre les sites du tableau XI présents sur la surface.
- A chacun d'eux on associe un ou plusieurs états de défauts situés au barycentre de la bande de surface correspondante.

La largeur de cette bande d'états de surface permet d'estimer une limite extrême de l'élargissement possible du niveau par interaction avec ceux associés à d'autres sites atomiques voisins. L'avantage de ce genre de traitement est de permettre un examen très rapide d'un grand nombre de défauts, en gardant un volume de calculs très limité. Les inconvénients résident dans l'impossibilité de distinguer des défauts correspondant à des sites identiques. Nous allons montrer au chapitre IX que, sous cette forme, la méthode permet une discussion utile des résultats expérimentaux.

CONCLUSION

Nous avons montré qu'il était possible d'étudier la structure électronique de défauts de surface en les ramenant à celle de six sites fondamentaux, la structure électronique totale étant la superposition des structures électroniques élémentaires associées aux sites atomiques de base. Avant d'appliquer ces résultats à l'étude de défauts étudiés expérimentalement, il nous faut analyser l'occupation des états de défauts. C'est à l'étude de ces conditions d'occupation d'états de défauts que nous allons maintenant consacrer le chapitre VIII.

CHAPITRE VIII

OCCUPATION DES ETATS DE DEFAUTS

CONDITIONS REQUISES PAR L'EQUILIBRE ELECTROSTATIQUE

Au chapitre précédent nous avons montré comment il était possible par la méthode des interactions effectives de calculer la position des états liés de défaut sur les surfaces des semiconducteurs IV et III-V. Avant d'analyser, à l'aide de ce schéma, les résultats expérimentaux il nous reste encore à examiner l'occupation de ces états liés. Dans un cristal deux situations extrêmes sont bien connues: Pour des défauts ponctuels, la charge et l'occupation des niveaux sont fixées par la position du niveau de Fermi¹. Pour des surfaces polaires, d'autre part l'occupation des états liés est fixée par l'équilibre électrostatique du système¹²⁴. Notre propos est de transposer ces résultats aux cas des surfaces. Cette transposition est particulièrement simple dans le cas de défauts ponctuels de surface: l'analyse effectuée pour des défauts de volume reste valable et l'occupation des états liés est déterminée par la position du niveau de Fermi. La seule difficulté peut provenir de l'existence d'une concentration de défauts suffisante pour imposer la position du niveau de Fermi à la surface. Le problème doit alors être résolu de façon self-consistante. Le cas des marches est un peu plus complexe et retiendra notre attention tout au long de ce chapitre. Nous montrerons que l'occupation des états est définie par l'équilibre électrostatique de la surface. Nous procéderons en deux temps. Nous détaillerons sur un exemple le mode de raisonnement utilisé, puis nous préciserons les résultats que nous avons obtenus pour les autres cas de marches et nous en déduirons une règle générale.

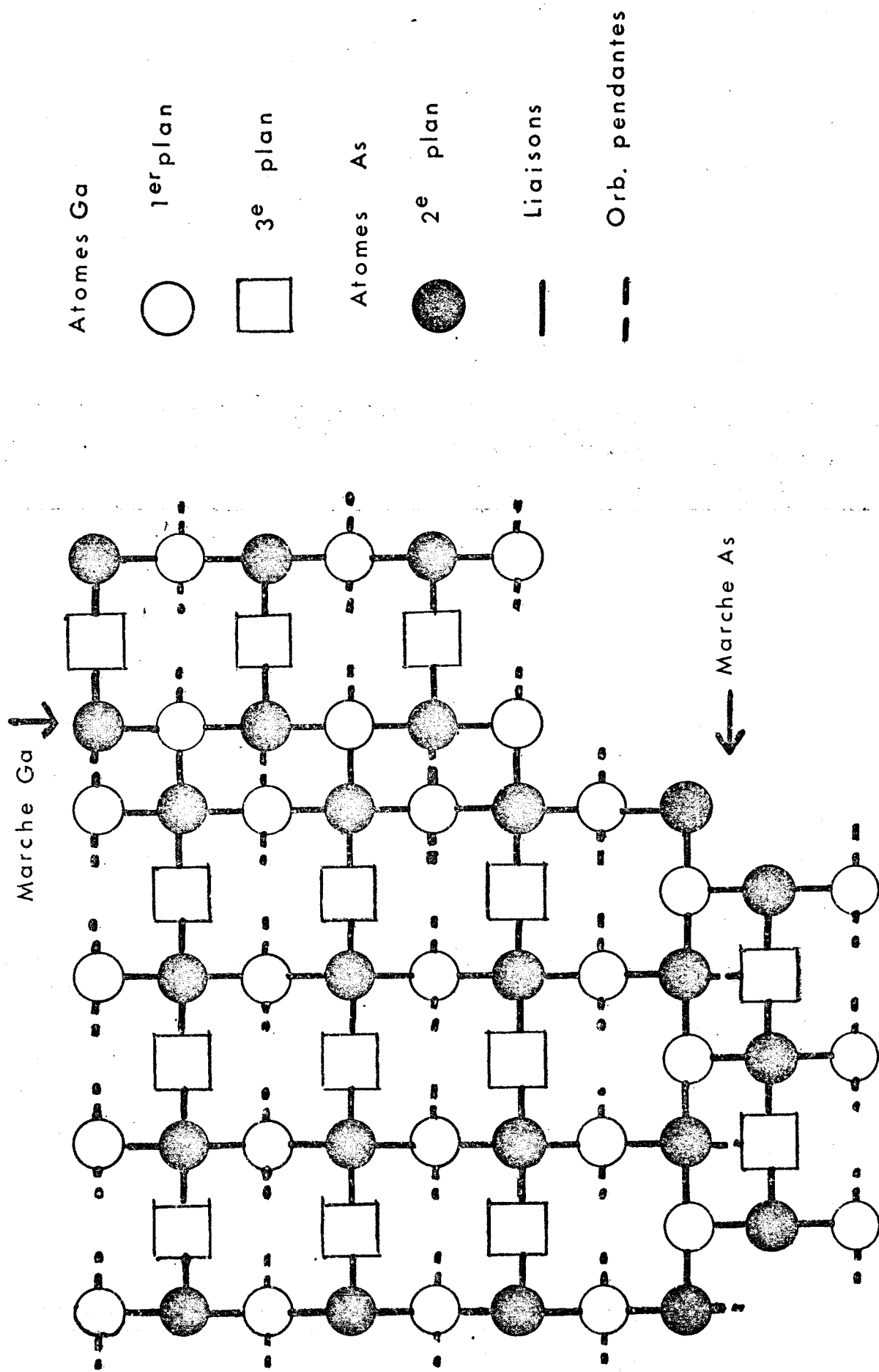


FIGURE 49 : Géométrie des marches Ga et As sur une face 001 de GaAs.

VIII.1 EQUILIBRE ELECTROSTATIQUE : UN EXEMPLE.

Considérons tout d'abord le cas particulier des marches As (110) sur une face Ga (001) de GaAs. La figure (49) illustre la disposition des atomes et des orbitales au voisinage de la surface et d'une marche : la surface est polaire, le plan le plus externe est formé d'atomes de gallium. Sur chacun de ces atomes deux orbitales sp^3 sont pendantes tandis que les deux autres sont engagées dans des liaisons avec les atomes d'Arsenic du plan immédiatement inférieur. Désignant par q la charge de volume des atomes de gallium (celle des atomes d'Arsenic est $-q$) l'équilibre électrostatique de la surface impose une charge $\frac{q}{2}$ sur les atomes de gallium les plus externes¹¹⁷. La marche se caractérise par l'apparition d'une rangée d'atomes d'Arsenic dont une orbitale sp^3 reste pendante. Dans le calcul des instabilités de marches nous supposerons que la charge de ces atomes est égale à sa valeur en volume. Pour poursuivre il est utile de faire apparaître la symétrie de translation en regroupant les atomes en rangées parallèles au coin de marche de la même façon que nous l'avons fait au chapitre V. La figure 50 montre une coupe du système dans un plan perpendiculaire à ces rangées. Les instabilités éventuelles dues à la présence de la marche proviennent de l'absence de périodicité en surface dans la direction perpendiculaire au coin de marche. La coupe de la figure 50 montre que sur les trois plans les plus externes, la répartition de charge ne possède pas de symétrie de translation. Les charges de ces trois plans atomiques et elles seules pourront provoquer l'apparition d'un potentiel non périodique. Pour isoler ce potentiel considérons deux points M et M' déduits l'un de l'autre par \hat{p} translations du réseau dans la direction perpendiculaire à la marche. Pour une surface idéale, ces points seraient équivalents, et la différence de potentiel entre eux serait nulle. En présence d'une marche, ceci n'est plus vrai, et il existe une différence de potentiel $\Delta U_p(M)$ entre les points M et M'. A cause du choix de M et M', $\Delta U_p(M)$ caractérise uniquement l'effet de la disparition de la symétrie de translation. Pour évaluer ΔU_p , nous allons déterminer les contributions dues à chacun des plans les plus externes. Sur la figure 50 on voit que l'on peut grouper les rangées correspondantes en quatre demi-plans.

Le demi-plan 1 le plus externe est formé des atomes de gallium de la terrasse supérieure. Comme nous l'avons déjà vu, la stabilité de la surface impose que la charge de ces atomes soit égale à $q/2$. q étant la charge des atomes de gallium en volume. Le demi-plan 2, immédiatement sous-jacent est formé d'atomes d'Arsenic. La charge de ces atomes est égale

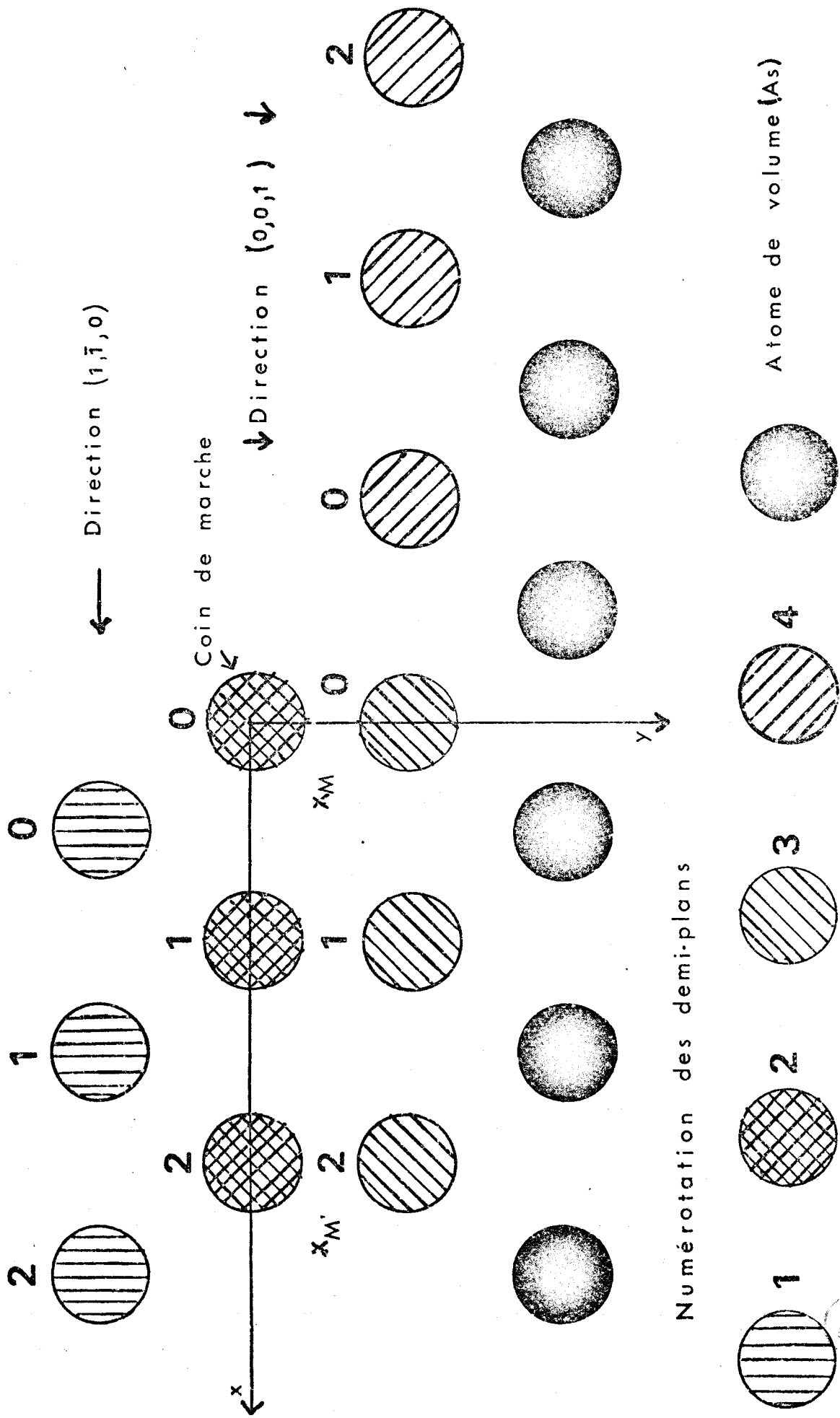


FIGURE 50 : Coupe d'une marche As sur une face 001 de GaAs dans un plan perpendiculaire à la direction du coin de marche. Les points M et M' sont décalés de 2 translations du réseau dans la direction x.

à $-q$, la charge des atomes d'Arsenic en volume. Pour le calcul nous avons supposé, rappelons-le, que la charge des atomes de coin de marche était elle aussi égale à $-q$. Le plan inférieur, formé d'atomes de gallium est complet, mais les atomes du demi-plan de gauche (demi-plan 3 de la Fig. 50) appartiennent à l'intérieur du cristal, tandis que ceux du demi plan de droite (demi-plan 4) forment la terrasse inférieure de la marche. Dans ces conditions la charge des atomes du demi plan 3 est q , celle des atomes du demi plan 4 est $q/2$ pour assurer l'équilibre électrostatique de la surface. Les autres atomes appartiennent au volume et ne contribuent pas à $\Delta U_p(M)$.

Nous avons donc supposé que la charge d'équilibre électrostatique de la surface se localise uniquement sur les atomes les plus externes. Cette hypothèse simplifie les calculs et permet de dégager la teneur des résultats importants. Nous avons vérifié que les conclusions obtenues ne sont pas modifiées si l'on admet que la charge de compensation se délocalise un peu, tout en demeurant au voisinage de la surface.

Nous allons maintenant calculer $\Delta U_p(M)$ en distinguant successivement les contributions $\Delta U_p^{(1)}$, $\Delta U_p^{(2)}$, $\Delta U_p^{(3)}$ et $\Delta U_p^{(4)}$ de chaque demi-plan. Considérons d'abord $\Delta U_p^{(1)}$, utilisant la numérotation de la figure 50, on voit que le potentiel créé en M par la rangée 0 est égal au potentiel créé en M' par la rangée P. De même, le potentiel créé en M par la rangée 1 est égal au potentiel créé en M' par la rangée P+1. On peut continuer l'opération pour les rangées 2, 3, ... N... et P+2, P+3, ... P+N... respectivement. Dans le processus il ne sera pas possible de trouver des rangées qui créeraient en M un potentiel identique à celui créé en M' par les rangées 0, 1, ... P-1. Dans ces conditions $\Delta U_p^{(1)}(M)$, sera égal à la somme des potentiels créés en M' par les rangées 0, 1... P-1. On pourrait reprendre sans aucun changement le même raisonnement pour les demi-plans 2 et 3. Pour le demi-plan (4) la situation est légèrement différente. Ce sont maintenant les potentiels créés en M par les rangées 0, 1... P-1 de ce demi-plan qui ne sont pas compensés. Dans ces conditions $\Delta U_p^{(4)}$ est égale à la somme de ces potentiels changés de signe. Pour expliciter ΔU_p il nous faut utiliser l'expression U_r du potentiel créé par une rangée. On peut montrer que ce potentiel s'écrit : (Appendice I)

$$U_r = \frac{2Q}{L} \left\{ -\text{Log } r + \sum_{q \neq 0} \left[K_0 \left(\frac{|q|r}{\nu} \right) e^{\frac{iqz}{\nu}} - K_0 \left(\frac{|q|}{\nu} \right) \right] \right\} \quad (134)$$

Dans cette formule le point M est caractérisé par ses coordonnées cylindriques (r et z) par rapport à la rangée. Q est la charge de chaque atome de la rangée, L la distance entre ces atomes. La somme est étendue à tous les vecteurs g_{ν} non nuls du réseau réciproque (à une dimension) de la rangée. K_0 est la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce d'ordre 0. Dans cette expression on retrouve le terme logarithmique caractéristique du potentiel créé par une ligne infinie uniformément chargée. Les autres termes, oscillants, tiennent compte de la forme exacte de la distribution de charge. Utilisant cette expression, ΔU_p s'écrit donc :

$$\Delta U_p = \frac{2}{L} \sum_{j=1}^3 -Q^{(j)} \sum_{n=0}^{p-1} \text{Log } r_n^{(j)} + \frac{2}{L} \sum_{g \neq 0} \sum_{j=1}^3 Q^{(j)} \left[\sum_{n=0}^{p-1} K_0(|g_{\nu}| r_n^{(j)}) e^{igz} - K_0(|g_{\nu}|) \right]$$

$$+ \frac{2Q^{(4)}}{L} \sum_{n=0}^{p-1} \text{Log } r_n^{(4)} - \frac{2Q^{(4)}}{L} \sum_{g=0} \left[\sum_{n=0}^{p-1} K_0(|g_{\nu}| r_n^{(4)}) e^{igz} - K_0(|g_{\nu}|) \right]$$

(135)

$r_n^{(j)}$ est la distance du point M' à la rangée n du demi plan j,

$r_n^{(j)}$ la même quantité relative au point M.

$Q^{(j)}$ est la charge par atome des rangées du demi-plan (j).

D'après nos hypothèses on a donc :

$$Q^{(1)} = q/2, Q^{(2)} = -q, Q^{(3)} = q, Q^{(4)} = + q/2$$

(136)

L'expression (135) montre immédiatement que ΔU_p devient infini si l'un des $r_n^{(j)}$ s'annule. Ces singularités dues au caractère trop simpliste de notre modèle qui néglige l'étendue transversale de la distribution de charge disparaîtraient dans un modèle plus réaliste. Nous ne nous attacherons donc pas à expliciter ces singularités. Par contre si P croît les $r_n^{(j)}$ croissent aussi de sorte que $\text{Log } r_n^{(j)}$ devient très grand. Ces effets qui seraient conservés dans un modèle plus élaboré vont donner lieu à des instabilités électrostatiques que nous allons maintenant étudier. Pour cela nous nous intéresserons d'abord au terme non oscillant.

Considérons l'un des termes $r_n^{(j)} r_n^{(1)}$ par exemple. Utilisant les coordonnées x, y de M (Fig. 50) $r_n^{(1)}$ s'écrit :

$$r_n^{(1)} = \sqrt{\left[\left(x - \frac{a\sqrt{2}}{4} - n a \frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 + \left(y - \frac{a}{4} \right)^2 \right]} \quad (135)$$

où a désigne le côté du cube du cristal parfait.

Posant $m = P-n$ il vient

$$r_n^{(1)} = \sqrt{\left[\left(x - \frac{a\sqrt{2}}{4} + m a \frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 + \left(y - \frac{a}{4} \right)^2 \right]} \quad (136)$$

que l'on notera $d_m^{(1)}$ pour simplifier. La somme pour $n = 0, 1, \dots, P-1$ se ramène alors à une somme sur l'indice m variant de 1 à P .

$$\text{Log } d_m^{(1)} = \frac{1}{2} \text{Log} \left[\left(x - \frac{a\sqrt{2}}{4} + m a \frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 + \left(y - \frac{a}{4} \right)^2 \right] \quad (137)$$

soit en développant le premier carré :

$$\text{Log } d_m^{(1)} = \frac{1}{2} \text{Log} \left[m^2 \frac{a^2}{2} + 2 \left(x - \frac{a\sqrt{2}}{4} \right) \frac{m a \sqrt{2}}{2} + \left(x - \frac{a\sqrt{2}}{4} \right)^2 + \left(y - \frac{a}{4} \right)^2 \right] \quad (138)$$

Puisque $m \neq 0$ on peut encore écrire :

$$\text{Log } d_m^{(1)} = \text{Log } m \frac{a\sqrt{2}}{2} + \frac{1}{2} \text{Log} \left[1 + \frac{4 \left(x - \frac{a\sqrt{2}}{4} \right)}{m a \sqrt{2}} + 2 \frac{\left(x - \frac{a\sqrt{2}}{4} \right)^2 + \left(y - \frac{a}{4} \right)^2}{m^2 a} \right] \quad (139)$$

Pour m grand il est encore possible d'effectuer un développement limité en puissance de $1/m$ du second terme, on trouve :

$$\text{Log } d_m^{(1)} \sim \text{Log} \frac{m a \sqrt{2}}{2} + \frac{2 \left(x - \frac{a\sqrt{2}}{4} \right)}{m a \sqrt{2}} + 0 \left(\frac{1}{m} \right) \quad (140)$$

Un traitement analogue est possible pour les autres logarithmes.

On trouve :

$$\text{Log } d_m^{(2)} \sim \text{Log} \frac{m a \sqrt{2}}{2} + \frac{2x}{m a \sqrt{2}} + 0 \left(\frac{1}{m} \right) \quad (141)$$

$$\text{Log } d_m^{(3)} \sim \text{Log} \frac{m a \sqrt{2}}{2} + \frac{2x}{m a \sqrt{2}} + 0 \left(\frac{1}{m} \right) \quad (142)$$

$$\text{Log } r_n^{(4)} \sim \text{Log} \left[(n+1) \frac{a\sqrt{2}}{2} \right] + \frac{2x}{(n+1)a\sqrt{2}} + O\left[\frac{1}{(n+1)^2}\right] \quad (143)$$

Dans ce cas, on a gardé $r_n^{(4)}$ puisque le terme à calculer est le potentiel au point M.

Reportant les expressions dans $\Delta U_p(M)$ on trouve :
pour la composante continue de $\Delta U_p(M)$

$$\begin{aligned} \Delta U_p \sim & -\frac{2}{L} \sum_{m=1}^P + \text{Log} \frac{ma\sqrt{2}}{2} \left[\sum_{j=1}^3 Q^{(j)} - Q^{(4)} \right] + \frac{2}{L} \sum_{g=0} K_g(|g|) \left[\sum_{j=1}^3 Q^{(j)} - Q^{(4)} \right] \\ & - \frac{2}{L} \frac{2x}{ma\sqrt{2}} \left[+ Q^{(1)} + Q^{(2)} + Q^{(3)} - Q^{(4)} \right] + \frac{2}{L} \frac{2}{ma\sqrt{2}} \left[Q^{(1)} \left(\frac{a\sqrt{2}}{4} \right) + O(1/m^2) \right] \end{aligned} \quad (144)$$

Dans cette formule on a remplacé (n+1) par m dans l'expression de $\text{Log } r_n^{(4)}$.

Reportant (136) dans (144) on trouve finalement que :

$$\Delta U_p \sim \sum_{m=1}^P \left(\frac{2}{L} \left(\frac{q}{4} \right) \frac{1}{m} + O\left(\frac{1}{m^2} \right) \right) \quad (145)$$

Quand P devient très grand le premier terme de (145) diverge, le second tendant vers une limite finie. L'existence d'une telle divergence n'est physiquement pas possible car elle conduirait à une instabilité du système. La seule façon d'annuler cette divergence est de placer une charge $q/4$ au voisinage de chaque atome de la rangée singulière près du bord de marche. La composante continue du potentiel créé en M' par cette charge s'écrirait :

$$V_c = - \frac{2}{L} \left(\frac{q}{4} \right) \text{Log } d_p^{(2)} \quad (146)$$

Négligeant le potentiel créé en M qui reste fini, la différence des potentiel entre M et M' s'écrirait alors :

$$\Delta U_p + V_c \quad . \text{ Et on aurait}$$

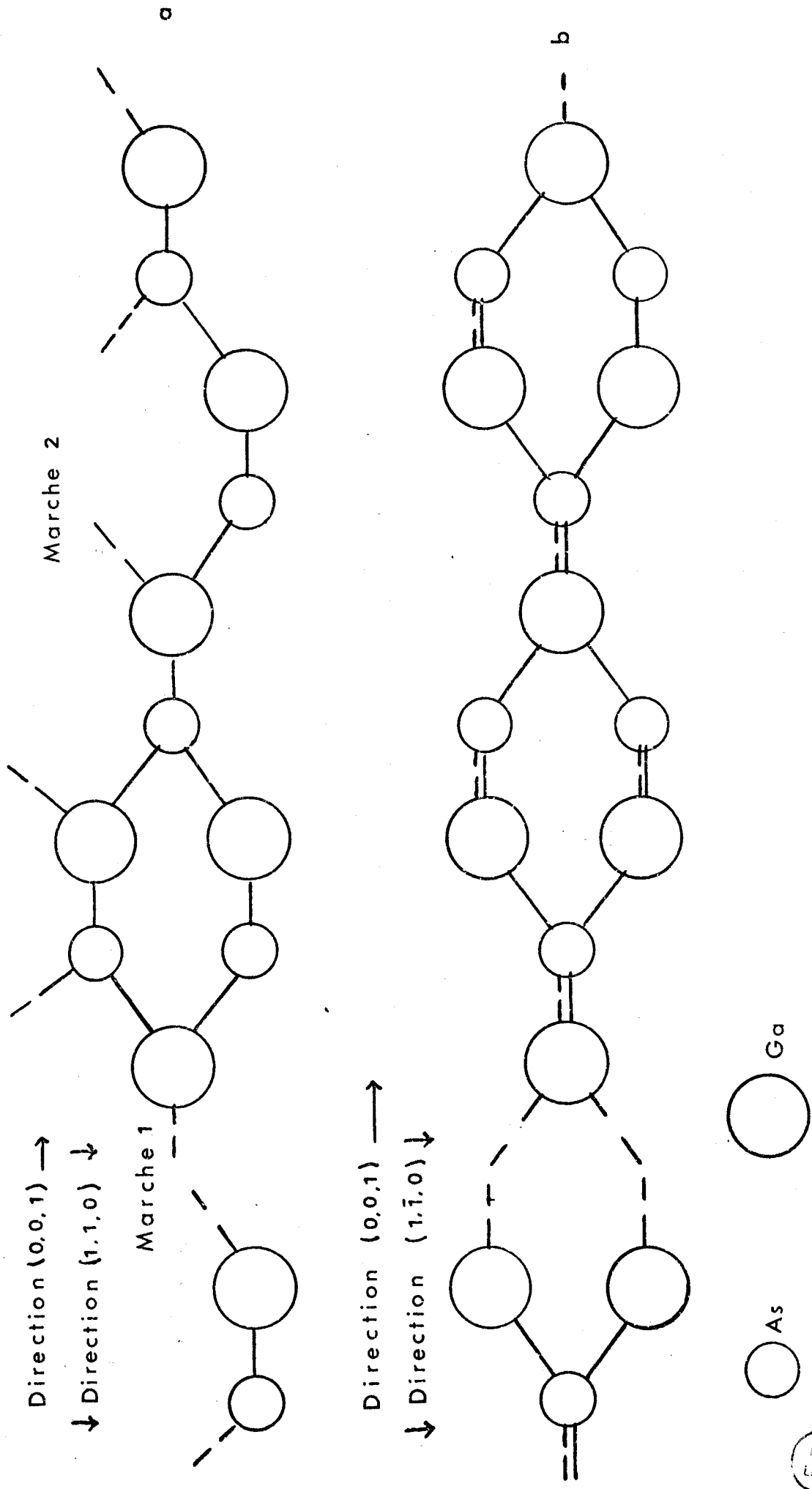


FIGURE 51 : Surface (110) géométrie de marches dont le coin est orientée dans une direction $(1\bar{1}0)$
 a) Vue de côté
 b) Vue de dessus.

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \Delta U_P + V_C \sim \frac{2}{L} \frac{q}{4} \lim_{P \rightarrow \infty} \left(\sum_{m=1}^P \frac{1}{m} - \text{Log } P \right) \quad (147)$$

Soit en utilisant la définition de la constante d'Euler C

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \Delta U_P + V_C \sim \frac{2}{L} \frac{q}{4} C \quad (148)$$

On voit que la variation de potentiel reste finie, éliminant l'instabilité électrostatique. Par un traitement analogue on montrerait que ce potentiel assure aussi la stabilité électrostatique dans la direction y. Nous examinerons dans le prochain paragraphe la signification physique de cette charge, et le moyen de satisfaire en pratique la condition précédente. Nous allons auparavant étudier le cas des composantes oscillantes de ΔU_P .

Pour chacune de ces composantes, on peut reprendre le traitement précédent de sorte que le coefficient ΔU_g du terme en e^{igz} s'écrit :

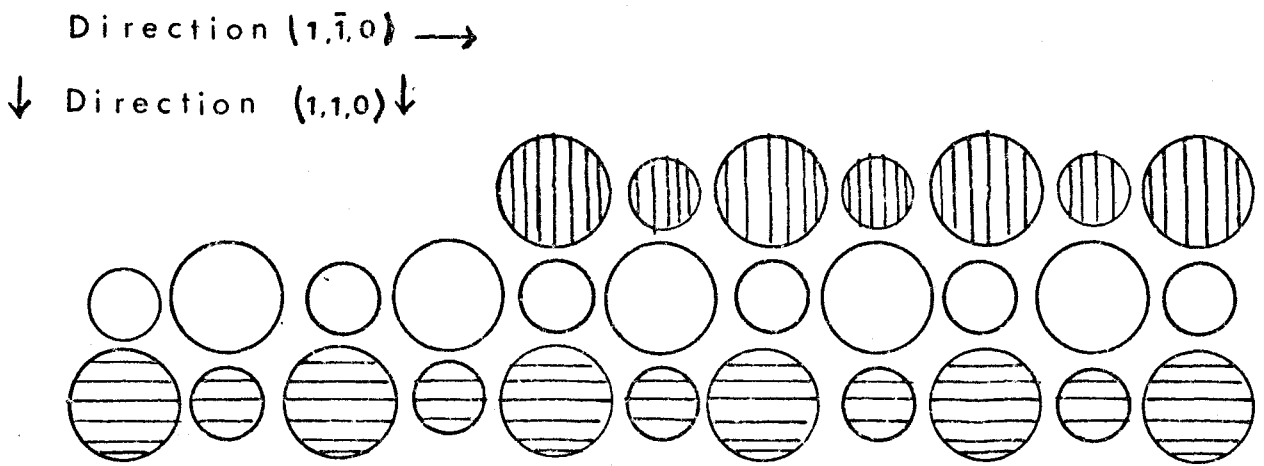
$$\Delta U_g^{(M)} = \frac{2}{L} \sum_{j=1}^3 Q^{(j)} \sum_{n=1}^P K_0(d_n^{(j)}(|g|)) - \sum_{n=1}^P Q^{(4)} K_0(r_n^{(4)}(|g|)) \quad (149)$$

A l'origine $K_0(x)$ diverge comme $\text{Log}(x)$ (Appendice I) de sorte que si l'un des $d_n^{(j)}$ ou $r_n^{(4)}$ s'annule ΔU_g diverge. Comme nous l'avons déjà souligné, ces divergences ne sont pas réellement significatives, et découlent du caractère trop schématisé du modèle utilisé.

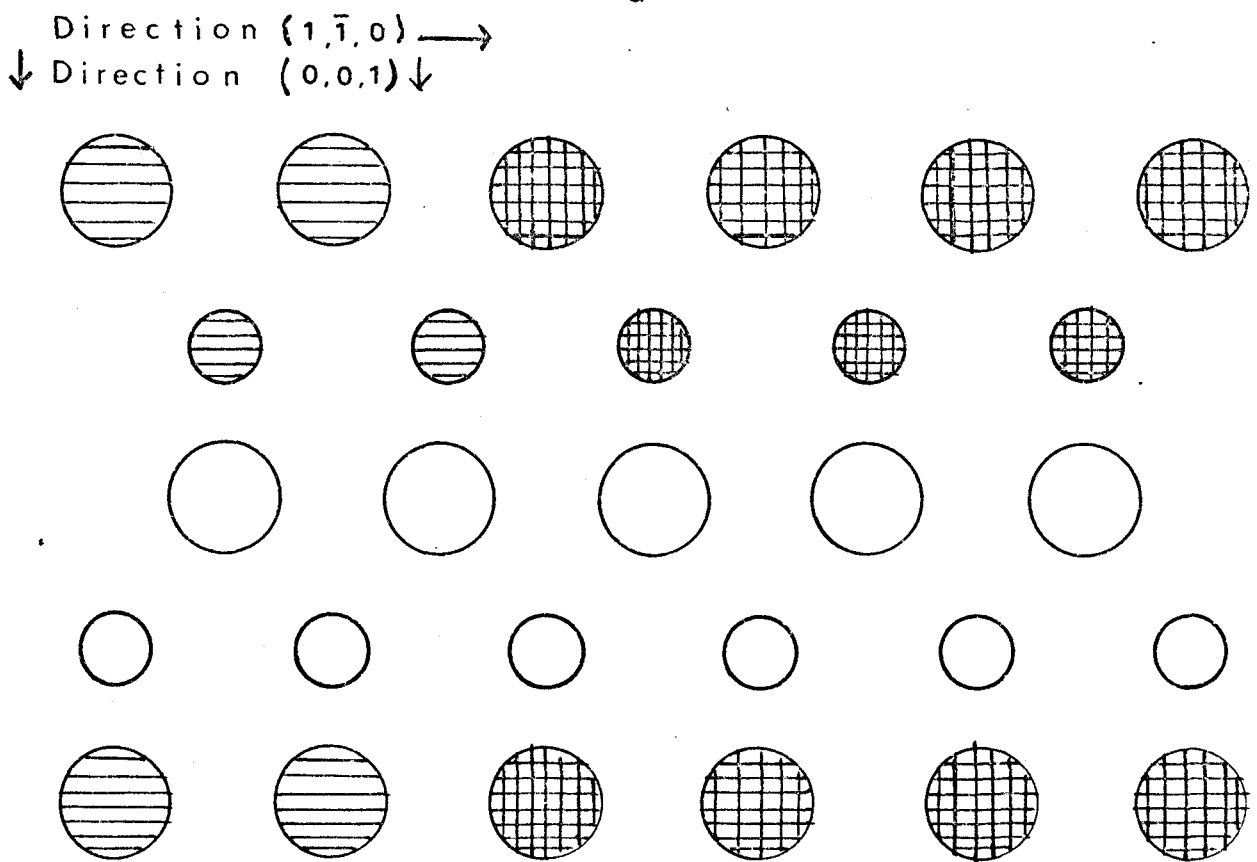
Si n est assez grand $d_n^{(j)}$ et $r_n^{(4)}$ se comportent comme $na \frac{\sqrt{2}}{2}$. D'autre part pour les grandes valeurs de l'argument K_0 tend vers 0 exponentiellement. Dans ces conditions ΔU_g peut être écrit de façon approchée :

$$\Delta U_g \sim \frac{2}{L} \sum_{j=1}^3 Q^{(j)} \sum_{n=1}^P \exp(-|g|na \frac{\sqrt{2}}{2}) - \frac{2Q^{(4)}}{L} \sum_{n=1}^P \exp(-|g|na \frac{\sqrt{2}}{2}) \quad (150)$$

Quand P devient grand les contributions de chaque demi-plan se comportent comme la somme d'une série géométrique de raison inférieure à 1, et convergent donc vers une limite finie. Dans ces conditions ΔU_g est bornée quand P tend vers l'infini. En outre le comportement de ΔU_g avec g est gouverné par un terme en $\exp(-|g|a \frac{\sqrt{2}}{2})$. Quand la longueur de g croît, ce terme tend vers 0 et la sommation en g se réduit à celle d'une série



a



b



FIGURE 52 : Géométrie d'une marche de coin 001 sur une face (110) de Ga-As.

- a) Vue de côté
- b) Vue de dessus

Les différents types de hachures permettent de séparer les atomes des différents plans au voisinage de la surface. Sur la partie b la superposition de deux types de hachures indique la présence d'un atome sur plusieurs plans simultanément.



géométrique de raison inférieure à 1, qui converge absolument.

Aucune divergence significative de ΔU_p n'est donc introduite par la prise en compte des termes oscillants, isolément et dans leur ensemble, de sorte qu'aucune condition supplémentaire ne va apparaître du fait de ces composantes oscillantes.

VIII.2 CONSEQUENCES DE LA CONDITION D'EQUILIBRE : OCCUPATION DES ETATS.

Examinons maintenant les conséquences de la présence d'une charge de compensation, au voisinage de la marche sur l'occupation des états de marche. Nous nous placerons tout d'abord dans un modèle moléculaire où la structure de bandes est décrite en termes d'orbitales liantes, d'orbitales antiliantes, et d'orbitales pendantes. En raison de la géométrie particulière du système, il est naturel de placer la charge de compensation sur les orbitales pendantes des atomes d'Arsenic du coin de marche. La charge de ces atomes qui était $-q$ en volume, devient égale à $-3q/4$.

Dans le cadre du modèle moléculaire que nous utilisons la charge q résulte du transfert d'électrons des atomes de gallium vers les atomes d'Arsenic. Désignant par n_e le nombre d'électrons apportés sur un atome d'Arsenic par une liaison et z le nombre d'électrons de valence de l'atome (ici $z = 5$) on a donc pour un atome de volume

$$-q = -(4n_e - z)e \quad (151)$$

avec e la charge de l'électron.

Pour un atome situé sur un coin de marche, trois orbitales sp^3 sont engagées en liaisons avec des atomes de gallium de l'intérieur, tandis qu'une orbitale sp^3 reste pendante. Désignant par n_p le nombre d'électrons sur l'orbitale pendante, la charge totale Q de l'atome de coin de marche s'écrit :

$$Q = -(3n_e + n_p - z)e \quad (152)$$

En tenant compte de la valeur de Q , trouvée en recherchant l'équilibre électrostatique de la marche, on a donc :



110	Lacune Ga	3 As par lacune	$\begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 2 \end{pmatrix}$		$\left. \begin{matrix} 5/4(5/4) \\ 3/4(3/4) \end{matrix} \right\}$	24*	cf. Fig. 56 #
	Lacune As	3 Ga par lacune	$\begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 2 \end{pmatrix}$		$\left. \begin{matrix} 5/4(5/4) \\ 3/4(3/4) \end{matrix} \right\}$	24*	cf. Fig. 56
Volume	Lacune Ga neutre	4 x As	4 x 1		5/4(5/4)	1	
	Lacune As neutre	4 x Ga	4 x 1		3/4(3/4)	1	
Interface 111 GaAs/Ge		$\begin{pmatrix} 1 \text{ Ga} \\ 1 \text{ Ge} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$-\frac{q}{4}$ 0	$\begin{matrix} 3/4(3/4) \\ 1(1) \end{matrix}$	116	\$
Interface 111 Ga-As/Ge		$\begin{pmatrix} 1 \text{ As} \\ 1 \text{ Ge} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{q}{4}$ 0	$\begin{matrix} 5/4(5/4) \\ 1(1) \end{matrix}$	116	\$

TABLEAU XII - Conditions de stabilité électrostatique de divers défauts de volume et de surface dans les semi-conducteurs tétraédriques. Pour la simplicité de la notation, on a supposé que le semiconducteur considéré était Ga-As mais les résultats pourraient être étendus à tout autre composé III-V et II-VI cristallisant dans le système de la Blende de Zinc. Dans ce tableau, Q_c désigne la charge de compensation calculée au § I de ce chapitre, n_p est le nombre d'électrons par orbitale pendante calculé directement à partir de Q_c . Nous avons fait figurer entre parenthèses les valeurs de n_p déduites de la règle (154). Dans la colonne "Références", nous avons indiqué d'une astérisque les résultats obtenus dans le cadre de ce travail. Dans la colonne "Remarques" le signe # indique qu'il y a lieu sur la figure citée de permuter les atomes de Gallium et d'Arsenic. Le signe \$ désigne les cas d'interfaces. Les orbitales pendantes y sont en pratique associées dans des liaisons hybrides Ga-Ge ou As-Ge. L'occupation des liaisons hybrides est la somme des occupations des orbitales pendantes qui la composent.



$$\frac{3q}{4} = (3n_e + n_p - z)e \quad (153)$$

Remplaçant q par son expression (151) on aboutit finalement à

$$n_p = \frac{z}{4} \quad (154)$$

La relation (154) fixe l'occupation des orbitales pendantes à l'équilibre électrostatique. On voit que la condition trouvée est particulièrement simple, puisqu'elle dépend seulement du nombre d'électrons de valence de l'atome considéré, mais est indépendante de la nature exacte de cet atome. La forme trouvée suggère que (154) constitue en fait un résultat très général indépendant de la nature de la surface et de la marche considérée. Pour le vérifier, nous avons analysé en ce sens les résultats précédents d'autres auteurs notamment pour les surfaces polaires et nous avons recherché la condition d'équilibre électrostatique d'un certain nombre d'autres marches, représentées sur les figures 50,

51 , 52 . Les résultats ont été rassemblés dans le tableau (XII) .

Il est clair que dans tous les cas examinés, on ne voit aucune exception à la règle (154). Il est donc vraisemblable que cette règle s'applique à toutes les surfaces polaires, et à toutes les marches dont le coin est formé d'atomes tous identiques.

Pour comprendre la signification physique de cette relation, il est intéressant d'examiner ce qui se passe pour la lacune neutre en volume. Considérons par exemple le cas d'une lacune de gallium dans Ga-As. La création de la lacune brise quatre liaisons et diminue le nombre d'électrons du système de trois unités (on retire un atome de gallium neutre). Chacune de ces liaisons contenait initialement 2 électrons chacune soit 8 électrons du total. Après formation de la lacune l'ensemble des orbitales pendantes formées contiendra donc 5 électrons soit en moyenne 1.25 électrons par orbitale pendante. Cette valeur est exactement celle que l'on aurait trouvé en appliquant (154) aux orbitales pendantes qui entourent la lacune. Sur cet exemple on voit que (154) exprime en fait la condition de neutralité du défaut considéré. La divergence observée du potentiel provient de l'excès de charge du défaut.

On peut se demander comment les améliorations au modèle moléculaire peuvent modifier ces conclusions : deux effets importants sont à considérer :

- la présence sur l'atome d'une charge différente de celle qu'il aurait en volume peut modifier le transfert électronique par liaison n_e pour cet atome⁹³.

- D'autre part les interactions entre liaisons peuvent provoquer une délocalisation de la charge de compensation .

MASRI et LANNOO¹²⁴, DJAFARI-ROUHANI et al¹¹⁶ ont étudié ces effets dans le cas des surfaces (111) de GaAs. Ils ont montré qu'ils conduisaient à étaler la charge de compensation, celle-ci restant localisée près de la surface. Dans ces conditions on peut garder la condition (154) en désignant par n_p l'occupation des états de surface, qui dans le modèle le plus simple se réduisent aux orbitales pendantes.

CONCLUSION

Nous avons étudié les conditions d'équilibre électrostatique des marches et nous avons montré, par induction, que comme pour tous les défauts à 1 ou 2 dimensions (surfaces, interfaces, marches, dislocation) cet équilibre imposait au nombre d'électrons sur 1 orbitale pendante d'être égal au quart du nombre d'électrons de valence de l'atome considéré. Nous allons maintenant appliquer ces conclusions à l'étude de quelques défauts de surfaces étudiés expérimentalement.

CHAPITRE IX

APPLICATION A L'INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

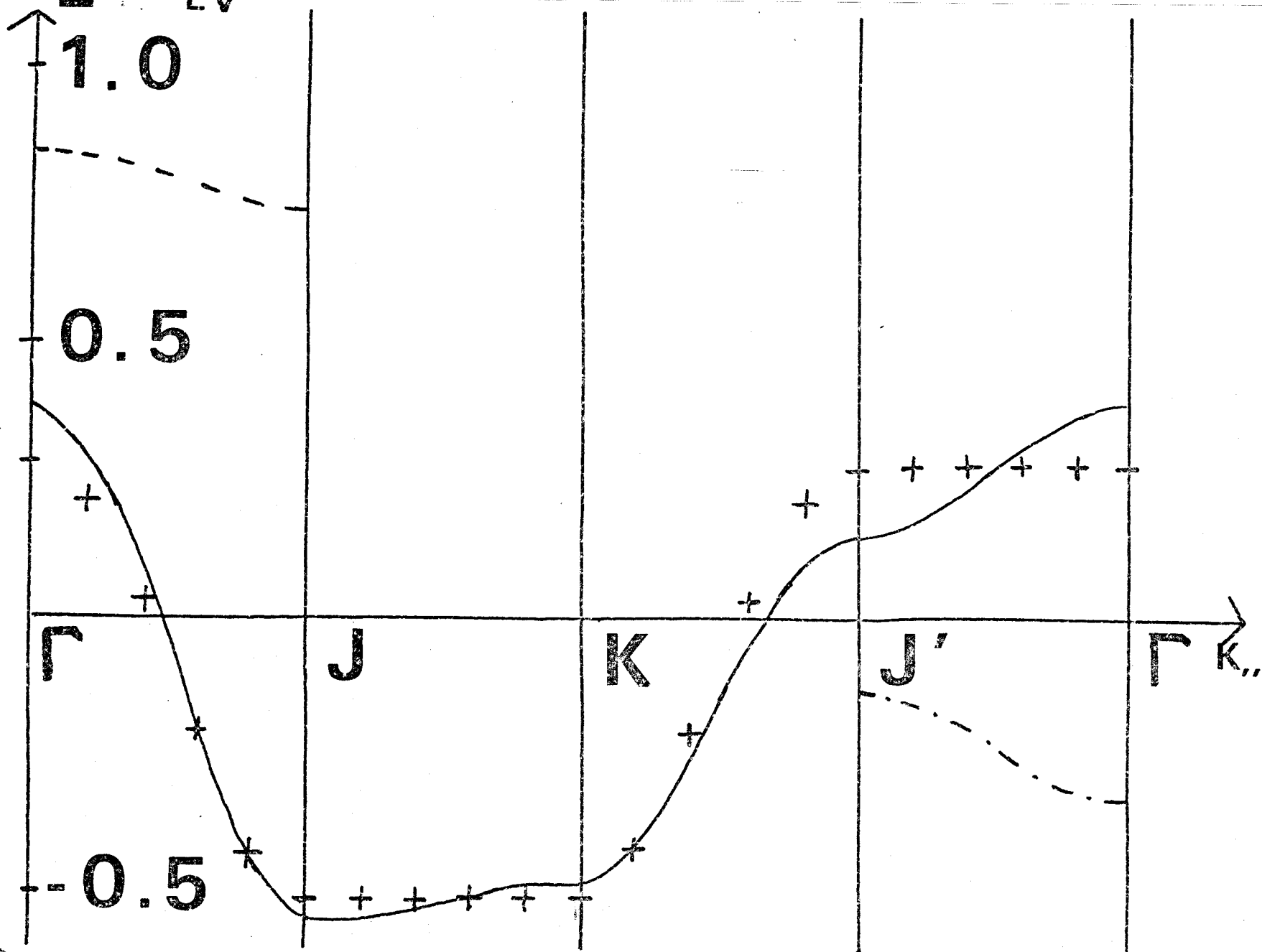
DEUX EXEMPLES

Les résultats que nous avons obtenus aux chapitres VII et VIII nous permettent de préciser à la fois la position des bandes d'états de défauts et l'occupation de ces états. Il nous reste maintenant à utiliser ces conclusions pour montrer comment elles peuvent fournir des éléments d'interprétation des observations expérimentales. Nous nous intéresserons à deux situations bien connues expérimentalement mais encore mal comprises théoriquement. Les deux exemples que nous examinerons sont les surfaces vicinales Ga(001) de GaAs et les défauts des surfaces (110) des composés III-V. Dans chaque cas, nous présenterons les résultats obtenus par les études précédentes, et les éléments d'interprétation amenés par notre investigation.

IX.1 LES FACES VICINALES Ga(001) DE GaAs

Les résultats expérimentaux les plus importants pour notre propos ont été obtenus par HOTTIER et al^{81,106}. Utilisant des méthodes de diffraction d'électrons lents et de diffraction d'électrons rapides en incidence rasante, ces auteurs ont étudié les deux types de faces vicinales observées au voisinage de ces surfaces. Ils ont montré que pour les faces désorientées vers la face Ga(111), les diagrammes obtenus sont caractéristiques de marches monoatomiques, tandis que pour les surfaces désorientées vers la face As ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) la hauteur des marches ne peut être mesurée. Les figures 46 et 49 illustrent la géométrie de la surface parfaite et des surfaces à marches. La surface est polaire, formée d'atomes de gallium. Chacun d'eux présente deux orbitales pendantes. La maille est carrée ainsi que la première zone de Brillouin (Fig. 46). La désorientation vers la face Ga(111) se traduit par l'apparition sur la terrasse inférieure d'un atome de Gallium possédant une seule orbitale pendante (Fig. 48), marche Ga). L'autre orbitale sp^3 qui serait pendante pour une surface parfaite, est maintenant engagée dans une liaison avec les orbitales des atomes d'Arsenic de la terrasse supérieure. La désorientation de la face As(111) se caractérise par l'apparition d'une orbitale pendante, sur un atome d'Arsenic du coin de marche (Fig. 48). Examinons maintenant la forme de la structure électronique de la surface et des marches. Pour la surface, à partir des paramètres de CHADI-COHEN¹¹², on obtient par la méthode "plan par plan" une bande d'une largeur de 0.8 eV, centrée sur le maximum de la bande de valence (Fig. 53). Cette bande est associée à une combinaison symétrique des orbitales pendantes sur un atome. Une autre bande, correspondant à la combinaison antisymétrique des orbitales pendantes, tombe dans la bande de conduction et n'interviendra pas dans la discussion qui suivra. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par APPELBAUM et HAMANN¹¹⁷ par une méthode de pseudopotentiel. Des règles du chapitre VIII, il résulte que cette bande doit contenir $3/2$ électrons. Tenant compte de la dégénérescence de spin elle est donc aux $3/4$ pleine. La reconstruction (2x1) pourrait provenir de l'éclatement de cette bande en deux sous-bandes sous l'effet d'instabilité au niveau de Fermi¹¹⁷.

Les marches Ga font apparaître des centres A (dans la nomenclature du chapitre VII). La bande correspondante sera centrée à 0.8 eV au-dessus du maximum de la bande de valence. A l'équilibre électrostatique cette bande contient 0.75 électrons, elle est donc remplie au $3/8$. Dans la



509
DATE

FIGURE 53 : Formes des bandes de surface et de marches pour la face (001) de GaAs(cf.Fig.49) calculées avec les paramètres de la référence 112. — Etat de surface. Bande symétrique (état $|S\rangle$ avec les notations du chapitre VII) — · - · Marche Ga. - · - · Marche As. Les croix indiquent la forme des bandes de surface lorsqu'on néglige les interactions entre chaînes (Fig. 46). Pour gagner de la place, on a tracé les lois de dispersion d'états de marche selon la direction de k_x parallèles aux marches.

configuration de base cette condition ne peut pas être satisfaite, puisque la bande de marches se trouve au-dessus d'une bande partiellement remplie. La self-consistence impose donc un déplacement de la bande d'états de marche de façon à l'amener à chevaucher la bande d'états de surface. Pour une surface reconstruite, l'apparition d'une bande métallique près du niveau de Fermi pourrait expliquer la disparition observée de la reconstruction (2×1) qui est observée^{81,106}. La situation est analogue à celle obtenue du chapitre V pour la surface (111) .

Examinons maintenant ce qui se passe pour une succession de marches adjacentes formant une face (111) . La position générale de la bande reste la même, et la condition d'occupation aux $3/8$ est conservée. Cependant à la différence du cas précédent, cette occupation est maintenant possible sans imposer un quelconque déplacement de la bande obtenue. En effet la bande de valence est pleine, et la bande de conduction est vide. La self-consistence n'impose aucune condition de chevauchement de bandes. La marche unique correspond donc à un gain d'énergie plus grand du système, elle est donc plus stable qu'une succession de marches formant une face (111) . On observera donc la marche monoatomique, ce qui correspond bien à la situation expérimentale.

La situation est tout à fait différente pour les marches à coin d'atomes d'Arsenic. Dans la notation du chapitre VII les centres qui apparaissent sont des centres B (atomes métalliques à 1 orbitale pendante). La bande correspondante est donc centrée à 0.2 eV sous le maximum de la bande de valence. Elle doit contenir 1.25 électrons. Elle est donc remplie aux $5/8$ (en tenant compte de la dégénérescence de spin). La self-consistence imposera maintenant à l'état de marche de remonter de façon à venir chevaucher le niveau de Fermi. Dans le cas d'une marche isolée celui-ci se trouvera dans la partie supérieure de la bande de surface. Pour une succession de marches il suffira que le sommet de la bande d'états de marches émerge un peu de la bande de valence. On voit maintenant que le relèvement de la bande de marches sera plus faible pour une succession de marches que pour une marche unique. Celle-ci ne sera donc pas stable et ne pourra donc être observée.

On voit sur cet exemple que notre modèle qui permet de prédire la position des états de défauts et l'occupation de ces états permet d'interpréter au moins qualitativement les propriétés des surfaces vicinales.

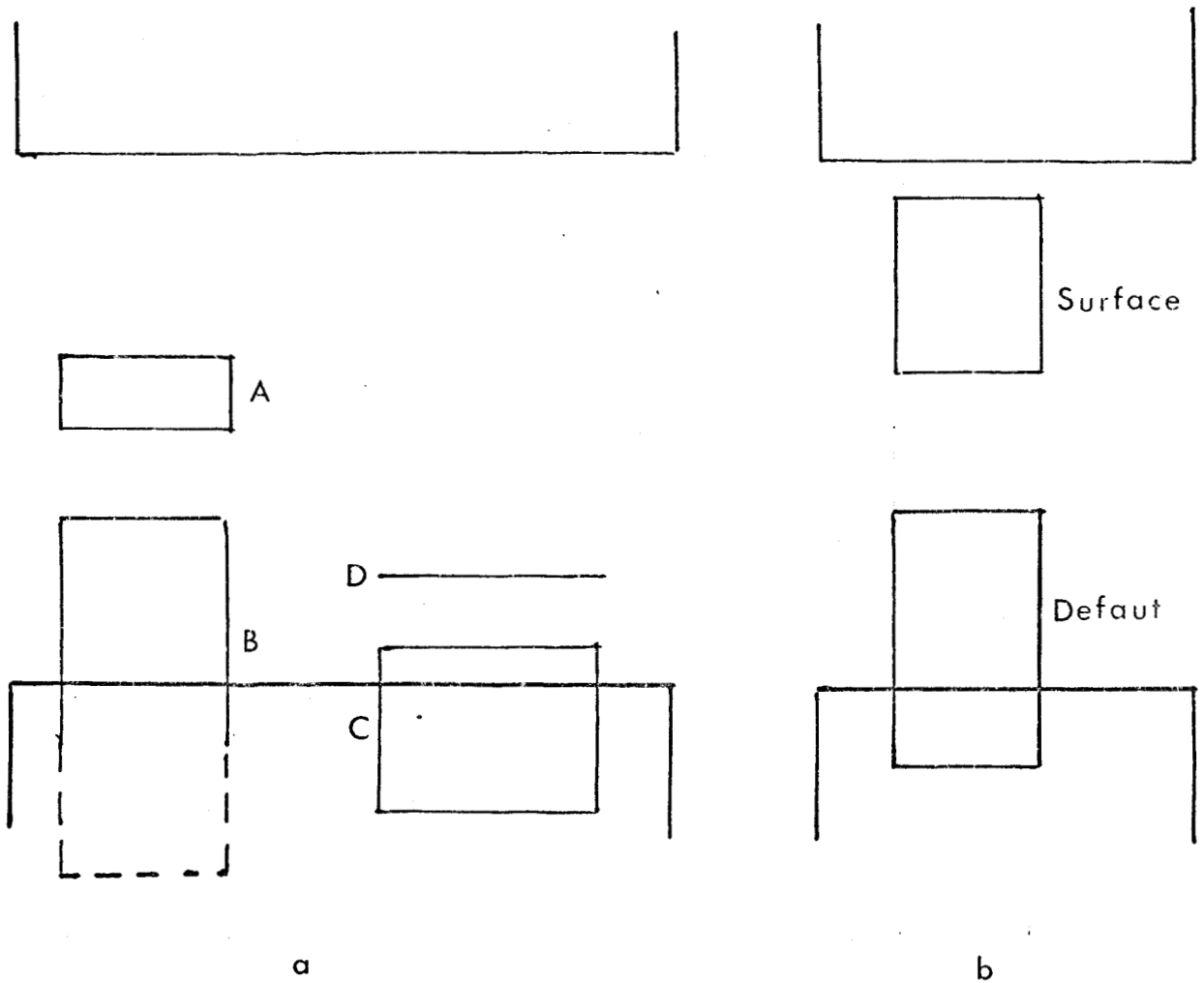


FIGURE 54 : Discussion de la nature du défaut de clivage des faces (110) de GaAs.

- a) Bandes calculées avec les paramètres de la référence 24.
- b) Résultats expérimentaux de Photoémission UV⁶⁸.



Dans le second exemple, nous allons montrer qu'il permet de discriminer différents défauts et de réfuter certaines hypothèses.

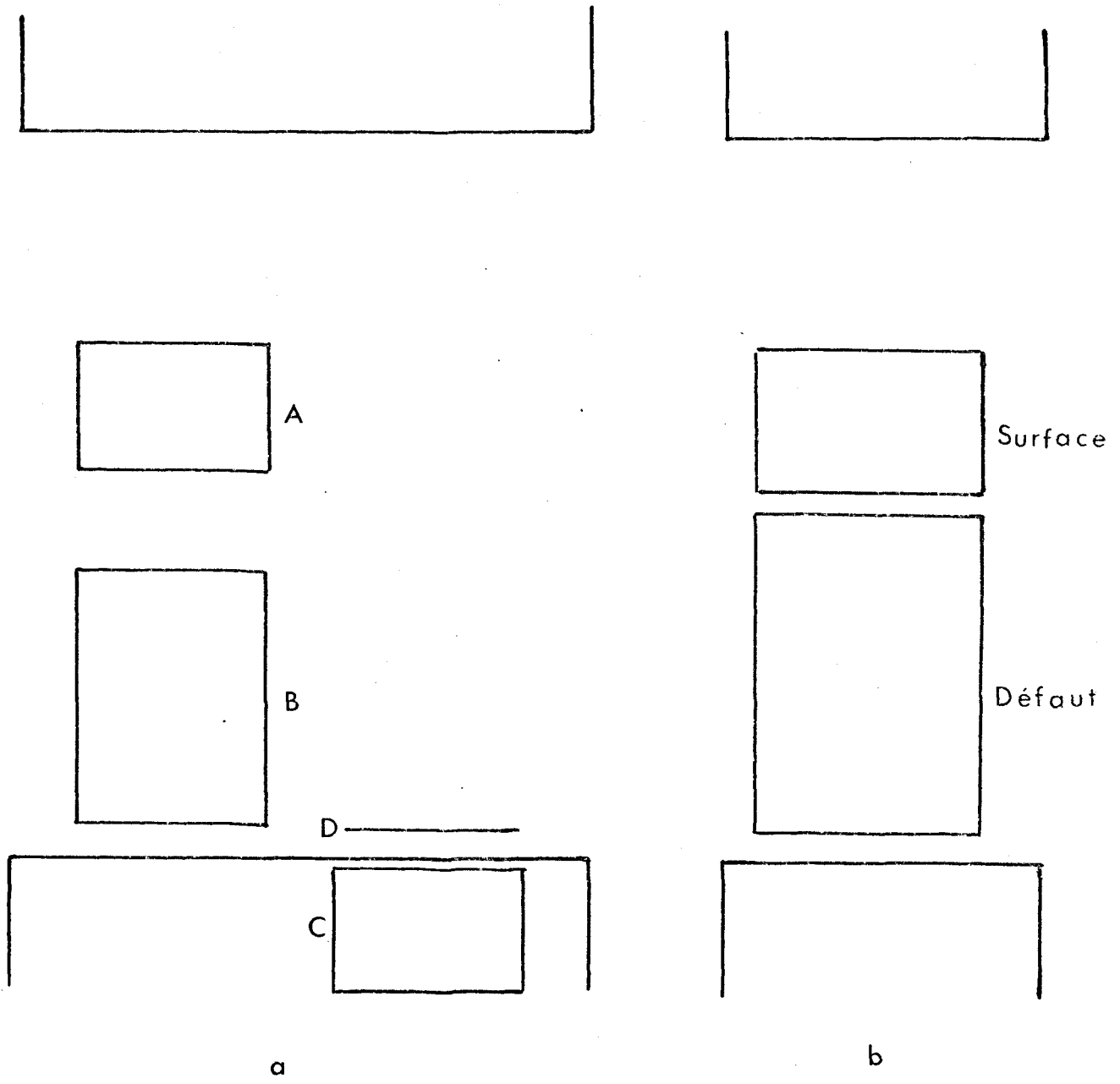
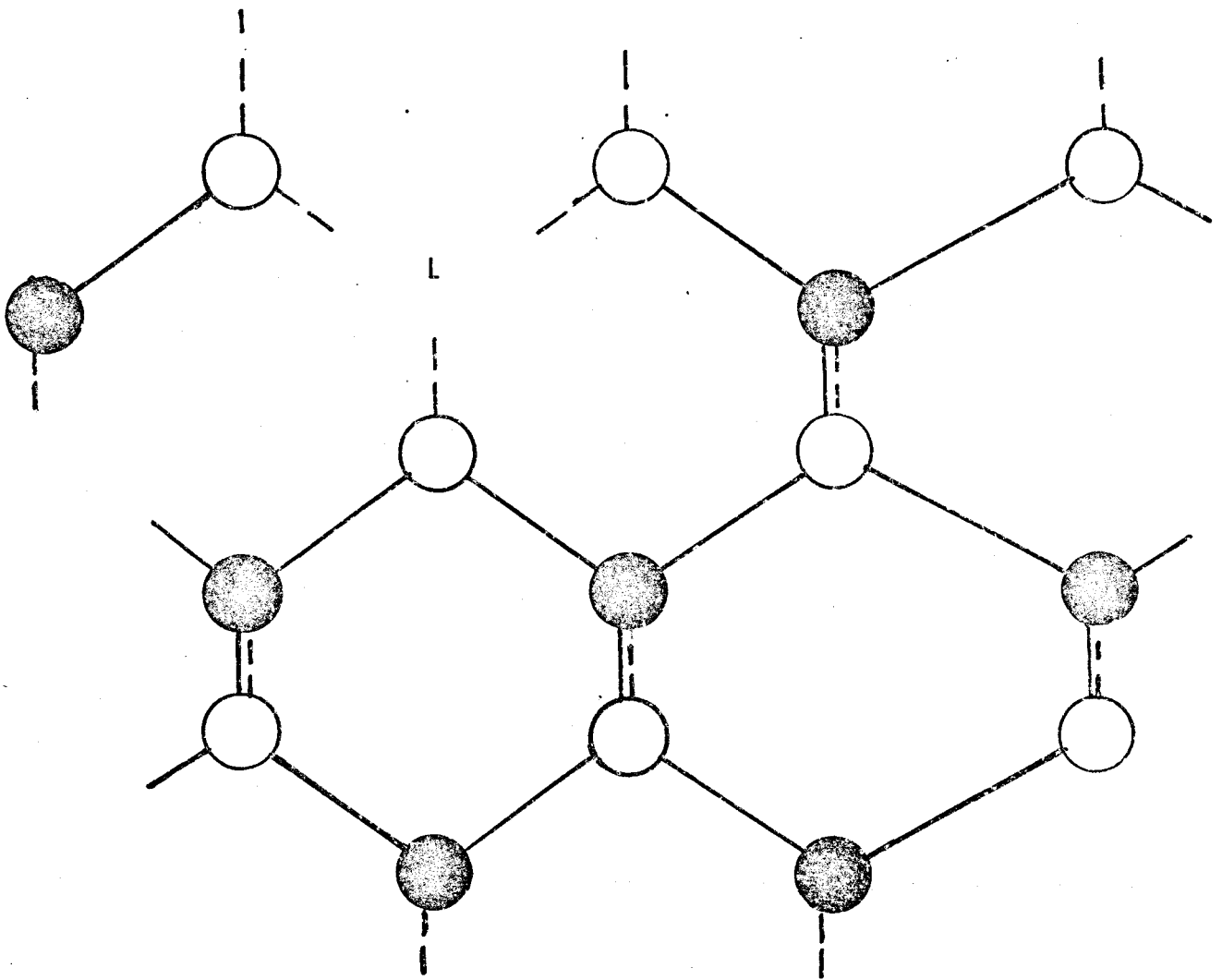


FIGURE 55 : Discussion de la nature du défaut de clivage des faces (110) de GaP.
 a) Bandes calculées avec les paramètres de la référence²⁴.
 b) Résultats expérimentaux de Photoémission UV¹⁰³.

IX.2 LES DEFAUTS INTRINSEQUES DE SURFACE (110) DES SEMICONDUCTEURS III-V

L'exemple que nous allons traiter maintenant concerne le système de défauts de surface le mieux caractérisé expérimentalement, c'est-à-dire le cas des surfaces (110) des semiconducteurs. III-V présentent des défauts intrinsèques. Les premières études ont été faites par VAN LAAR et HUIJSER^{104,105} qui ont montré que pour un même composé plusieurs positions différentes du niveau de Fermi en surface pouvaient être obtenues. Certaines de ces positions correspondent à un blocage par un état localisé en surface. Ces résultats sont reproductibles et ont été confirmés par les mesures effectuées dans le groupe de SPICER^{86,121,11}. Des mesures de variation de travail de sortie sous éclairage semblent conduire aux mêmes conclusions²³. Les effets les plus nets ont été obtenus, pour GaAs et GaP, par GUICHAR et al^{2,62,87}. Ces auteurs ont montré que pour des semiconducteurs dopés n, deux types de spectres de photoémission UV pouvaient être obtenus. Ces spectres diffèrent entre eux par la présence d'une structure située au milieu du gap (Fig. 54, 55). Lorsqu'elle existe, cette structure est la première à disparaître au cours d'une adsorption d'oxygène et elle a été attribuée à des défauts intrinsèques de surface. Il existe peu de résultats nets sur la nature de ces défauts. HUIJSER et VAN LAAR^{104,105} ont montré que pour les surfaces présentant des défauts, une légère désorientation peut être mise en évidence, mais cette désorientation est très faible, à la limite de la précision de la mesure. Elle n'a jamais été confirmée par des mesures analogues. La possibilité d'attribuer certaines particularités des diagrammes de Diffraction d'électrons lents à la présence de marches a été évoquée par SOONCKINDT³. Elle n'a été reprise dans aucune autre étude similaire^{107,108}. Les évidences expérimentales en faveur de marches ou de défauts linéaires sont comme on peut le constater assez ténues. Deux autres hypothèses ont été avancées : celle de lacunes en surface¹²¹ (Fig. 56) et la présence en surface d'impuretés servant à doper le semiconducteur¹²². Nous n'examinerons pas cette possibilité car la méthode que nous avons développée permet seulement de traiter des défauts intrinsèques. Le tableau XIII résume l'ensemble des autres possibilités que nous avons examinées. Utilisant les résultats du chapitre VII la structure électronique de ces divers défauts peut être calculée comme la superposition des structures élémentaires des sites fondamentaux. Nous avons calculé les structures électroniques fondamentales des semiconducteurs pour lesquels l'existence de défauts de surface a été mise en évidence expérimentalement.



— — — Liaisons

- - - Orbitales pendantes

BUS
LILLE

FIGURE 56 : Géométrie d'une lacune arsenic (110) de GaAs sur une face. La lacune est figurée par la lettre L.

Les paramètres utilisés ont été déterminés à l'aide du schéma de CHADI et COHEN¹¹² par MASRI²⁴. Les résultats sont illustrés sur la figure 57. Sur cette figure nous avons fait figurer par une flèche la position de blocage du niveau de Fermi, en présence de défauts sur un semiconducteur n^{104,105}. On voit que dans tous les cas cette position se trouve juste au-dessus de la bande caractéristique du niveau B. De plus sur les figures 54 et 55 on voit que la structure de défauts obtenue en photoémission a exactement la même position et la même largeur que la bande B obtenue sur une surface (001) parfaite. Des résultats comparables ont été obtenus par BÜCHEL et LÜTH¹²³. CHYE et al¹¹¹ ont déterminé les différentes positions de blocage du niveau de Fermi à la surface dans InP. Les deux positions trouvées dans le cas d'un semiconducteur p sont exactement celles que l'on attendrait en présence et en l'absence d'un défaut caractérisé par un centre B.

La structure électronique de la figure 53 montre que l'élargissement de cette bande s'effectue selon la direction ΓJ perpendiculaire au plan formé par les orbitales pendantes. La seule possibilité pour reproduire une telle situation, nous semble être l'existence de défauts linéaires caractérisés par des atomes métalliques présentant deux orbitales pendantes. Ceci nous semble exclure la possibilité d'obtenir ce résultat uniquement à l'aide de lacunes pour les raisons suivantes.

1/ Les lacunes d'Arsenic peuvent donner naissance à des centres B, mais il semble très délicat de les associer de façon à obtenir un élargissement comparable à celui obtenu pour une surface (001).

2/ En admettant une telle hypothèse, le taux de lacunes nécessaire pour obtenir une densité électronique suffisante est de l'ordre de 5%. (D'après GUICHAR et al^{2,53}, la densité obtenue conduit à supposer environ 1 atome sur 10 près des défauts). L'existence de tels amas de lacunes devrait conduire à une reconstruction ou à un arrangement désordonné de la surface, ce qui n'a jamais pu être observé en diffraction d'électrons lents^{107,108}.

Plusieurs possibilités (tableau XIII) peuvent être retenues. Pour effectuer un choix nous avons calculé la valeur de δ l'angle de désorientation en fonction du nombre R d'atomes sur la surface parfaite par coin de marches. Pour R donné δ est le plus faible pour la marche Ga (001) à 2 orbitales pendantes. Pour R ~ 10 qui correspond à la situation expérimentale on trouve $\delta \sim 2^\circ$ qui est de l'ordre de grandeur de la résolution expérimentale usuelle des mesures de désorientation. Ceci pourrait expliquer l'impossibilité de mettre

Défaut	Références	Géométrie Figure	Sites Singuliers
Lacune métallique #	121	56 #	2 D 1 C
Lacune non métallique	121	56	2 B 1 A
Marche Coin (001)	23, 104, 105	51	B
Atome métallique	105		
Marche Coin (001)	23	51 #	D
Atome non métallique			
Marche Coin ($\bar{1}\bar{1}0$)	23	50 marche 2	A
Atome métallique			
Marche Coin ($\bar{1}\bar{1}0$)	23	50 # marche 2	C
Atome non métallique			
Marche Coin ($\bar{1}\bar{1}0$)	23	50 marche 1	B
Atome métallique			
Marche Coin ($\bar{1}\bar{1}0$)	23	50 # marche 1	D
Atome non métallique			

TABLEAU XIII : Liste des défauts examinés. La nomenclature des sites singuliers est celle définie au Chapitre VII :

Site A : Atome métallique avec 1 orbitale pendante

Site B : Atome métallique avec 2 orbitales pendantes

Site C : Atome non métallique avec 1 orbitale pendante

Site D : Atome non métallique avec 2 orbitales pendantes

: Sur la Figure échanger les rôles des atomes métalliques et non métalliques.



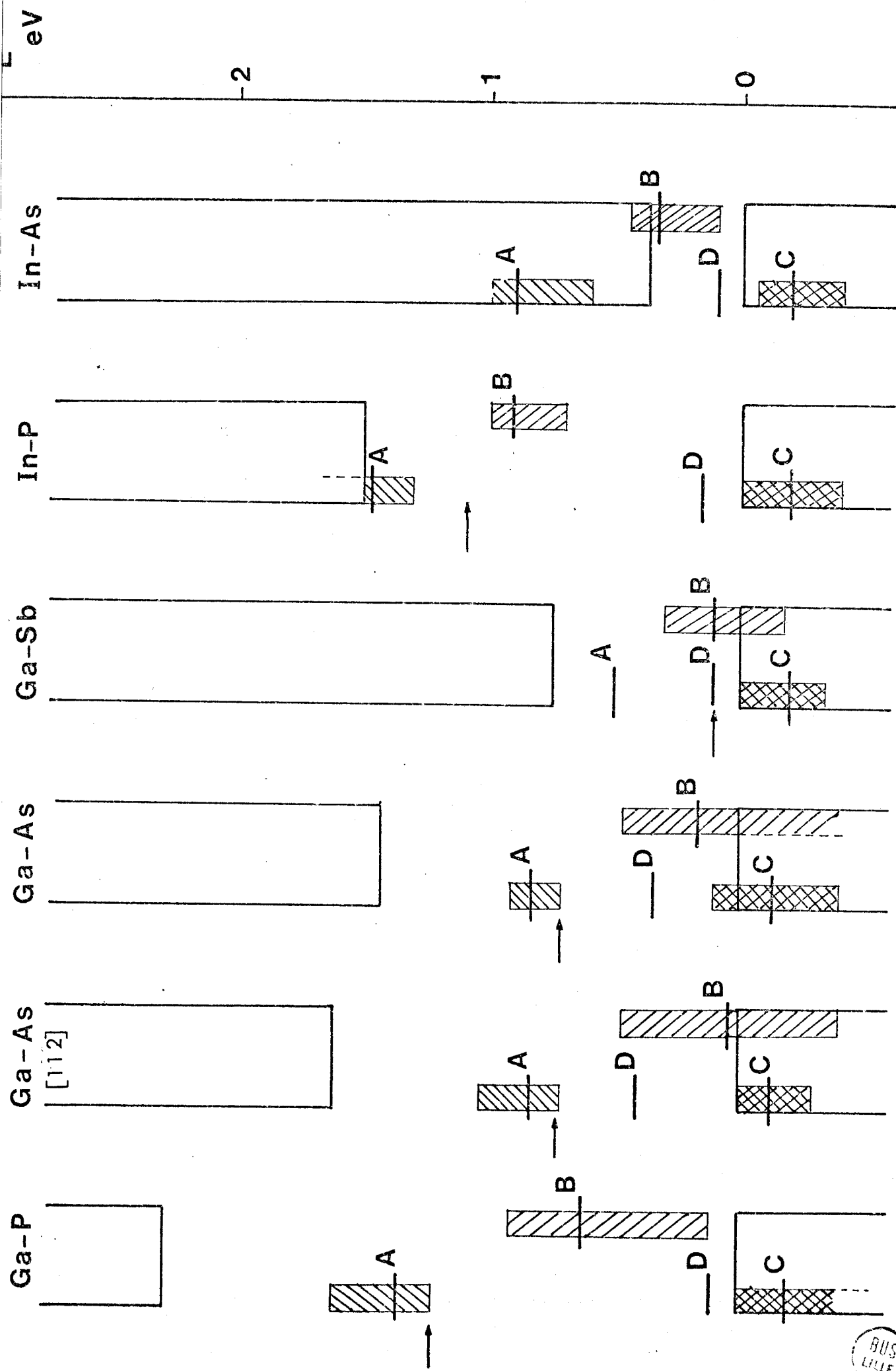


FIGURE 57 : Niveaux caractéristiques des défauts fondamentaux de divers semiconducteurs III-V.

Sauf indications contraires les calculs ont été effectués avec les paramètres de la réf. 24.



nettement en évidence une telle désorientation. Pour obtenir un élargissement convenable il est nécessaire de supposer les marches groupées en amas. Comme dans le cas des faces Ga(001) de GaAs désorientées vers la face As $(\bar{1} \bar{1} \bar{1})$, il serait alors impossible d'en faire l'observation par des méthodes de diffraction d'électrons lents. Un point reste préoccupant: Dans l'étude des spectres de la figure 54 et 55 les bandes B sont complètement pleines.

D'après les règles du chapitre VIII, à l'équilibre elles devraient être remplies au 3/4. Il est possible que les conditions établies précédemment soient des limites dont on puisse s'écarter un peu pour des situations réelles. En dépit de cette difficulté, l'ensemble de la discussion précédente nous semble suggérer que la présence d'amas de marches Ga(001) constitue le meilleur compromis, qui rend compte de l'ensemble des propriétés connues des défauts des surfaces (110) des composés tétraédriques III-V.

CONCLUSION

La discussion, que nous venons de développer, nous a permis de présenter des interprétations cohérentes des résultats expérimentaux. Dans le cas des surfaces (001) de GaAs nous avons montré que la structure électronique de la surface et des marches qui y apparaissent permettait de rendre compte des différences de géométrie entre les deux désorientations possibles de cette face. Pour les surfaces (110) des composés III-V, nous avons suggéré que les marches Ga(001) constituent actuellement le meilleur compromis qui permette de décrire les propriétés connues des défauts de surface.

CONCLUSION DE LA 2^o PARTIE

Nous avons étudié la structure électronique des surfaces des semiconducteurs tétraédriques présentant des défauts. Sur l'exemple particulier des surfaces (111) du Silicium désorientées par des marches ($\bar{1}\bar{1}2$) nous avons montré qu'un modèle bidimensionnel d'orbitales pendantes permettait de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux concernant les états liés. Nous avons essayé d'améliorer notre modèle, et de le rendre plus quantitatif en utilisant la méthode des interactions effectives. Notre propos étant d'étendre les résultats obtenus à d'autres surfaces à défauts, le calcul de ces interactions effectives devait nécessairement être approché. Pour tester les approximations envisagées, cela nous a amené, à mettre au point une méthode de calcul des états liés pour une surface parfaite dont la précision soit contrôlable. La technique retenue consiste à associer, à chaque vecteur d'onde de la zone de Brillouin de surface, un hamiltonien construit sur les orbitales pendantes et les liaisons et antiliaisons des plans atomiques les plus proches de la surface. Les valeurs propres de cet hamiltonien hors des bandes permises du cristal parfait sont les énergies des états liés de surface, pour le vecteur d'onde considéré. Il est possible de cette façon de déterminer point par point la structure électronique de la surface. En augmentant le nombre de plans atomiques inclus dans le calcul on améliore progressivement la précision du calcul. Examinant l'évolution de la position des états liés avec le nombre de plans il est possible d'estimer cette précision. Nous avons ensuite déterminé dans différentes approximations, les interactions effectives, entre orbitales pendantes. Comparant dans chaque cas les résultats obtenus avec les valeurs de référence de la méthode précédente, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

- Seules les interactions entre orbitales pendantes d'un même atome peuvent être calculées, avec une précision raisonnable, et de façon suffisamment simple pour que le traitement puisse être transposé sans difficultés près des défauts.
- Dans ces conditions on peut préciser les positions moyennes des

structures de la densité d'état correspondant à un site atomique. Ces positions ont la propriété importante d'être caractéristiques du site considéré et non du fait qu'il se trouve sur une surface parfaite ou près d'un défaut. Par contre la largeur de ces structures ne peut être calculée de façon raisonnablement précise. On doit se contenter d'une estimation de la largeur maximale possible.

- Il en résulte qu'une représentation schématique mais significative de la structure électronique d'une surface à défauts pourra être obtenue en superposant les structures associées à chacun des sites atomiques qui la composent.

Tenant compte de la nature des atomes considérés et du nombre d'orbitales pendantes les structures fondamentales sont en nombre très faible (3 pour les covalents, 6 pour les composés binaires). Ceci permet, avec un volume de calcul limité, d'examiner rapidement un grand nombre de défauts de surface, et donc de discuter facilement de nombreuses hypothèses.

Nous avons ensuite étudié les conditions d'occupation de ces états pour les surfaces polaires et les marches, l'équilibre électrostatique du système impose la neutralité du défaut, tandis que pour les défauts ponctuels tels que des lacunes, celle-ci n'est nécessaire qu'à forte concentration. Cette condition de neutralité impose que le nombre d'électrons associé à une orbitale pendante soit identique à ce qu'il serait pour l'atome libre dont tous les électrons de valence seraient dans des états sp^3 . Pour un atome possédant z électrons de valence on a donc $z/4$ électrons par orbitale pendante.

Finalement, nous avons utilisé les conclusions précédentes pour discuter quelques résultats expérimentaux. Examinant tout d'abord le cas des faces vicinales (001) de GaAs, nous avons montré que la structure électronique de ces faces, telle qu'elle est déduite de notre schéma, associée à l'étude de l'occupation des états obtenus fournissant une interprétation, au moins qualitative, des différences de comportements de ces faces, suivant le type de désorientation mis en jeu. Discutant ensuite le cas des défauts de clivage des faces (110) des composés III-V, nous avons suggéré, à la lumière de nos résultats, que les défauts qui semblent le mieux rendre compte de l'ensemble des résultats observés pourraient être des amas de marches dont le coin serait orienté suivant une direction (001), et formé d'atomes métalliques.

On voit que notre méthode d'analyse permet d'étudier des systèmes très complexes difficiles à étudier par des moyens plus conventionnels. L'extension naturelle de cette partie de notre travail nous semble être l'étude de la structure électronique des surfaces présentant des reconstructions complexes et notamment pour les surfaces polaires des composés III-V.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail nous avons étudié la structure électronique des composés SiO_x et des défauts de surface des semiconducteurs tétraédriques.

Nous avons tout d'abord montré comment la méthode des interactions effectives permettait de ramener l'étude des valeurs propres et états propres d'un hamiltonien complexe à ceux d'un hamiltonien de taille plus faible dont les paramètres dépendent de l'énergie. Le résultat précédent, valable avec des orbitales atomiques orthogonales, peut être généralisé dans les cas où cette condition n'est plus satisfaite. Il suffit d'introduire simultanément, entre les orbitales du problème simplifié, des recouvrements effectifs dépendant eux aussi de l'énergie.

Examinant tout d'abord, dans une première partie, les oxydes amorphes du Silicium, nous avons présenté deux approches distinctes de la structure électronique de ces systèmes. Dans la première approche nous avons ramené l'étude de l'oxyde SiO_2 amorphe à celle d'un système plus simple : forme du sous-réseau des atomes de Silicium. Pour un tel système, dans une approximation de liaisons fortes limitée aux interactions σ entre premiers voisins, les extrémités de bandes peuvent être calculées sous forme analytique. A partir des expressions obtenues, nous avons montré que, dans ce cadre, seul un modèle incluant à la fois des intégrales de résonance et des recouvrements pouvait reproduire de façon quantitativement correcte la position et la largeur des différentes bandes de valence, et la largeur de la bande interdite principale.

Nous avons voulu tester plus complètement le modèle mis au point, en comparant les densités d'états partielles et totales, obtenues à l'aide de ce modèle, avec les spectres de photoémission et d'émission X. Cela nous a amenés à développer une deuxième approche, complètement différente, de ces systèmes : on s'intéresse alors principalement à la structure locale et on décrit l'ordre à longue distance par des réseaux de Bethe. Le calcul des den-

sités d'états est alors circonscrit, à l'intérieur d'un tétraèdre SiO_4 . Nous avons montré que les densités d'états partielles ou totales caculées reproduisent la forme des spectres expérimentaux. Le seul désaccord que nous avons constaté se rencontre dans tous les calculs analogues de la littérature, même lorsqu'ils incluent un nombre de paramètres nettement plus élevé que le nôtre. Notre description semble donc être celle qui, avec le nombre le plus faible de paramètres, rend le mieux compte de l'ensemble des résultats expérimentaux. Nous avons étendu cette approche locale au cas des sous-oxydes SiO_x . Cela nous a permis d'analyser le rôle relatif de l'ordre local et de l'ordre à longue portée dans ces systèmes. Si la séparation en bandes et la position moyenne de ces bandes dépendent essentiellement de la configuration locale des atomes de Silicium, leur élargissement est déterminé par l'ordre à grande distance. Dans ces conditions, pour obtenir une description correcte de l'ensemble des propriétés de ces sous-oxydes, il semble nécessaire d'étudier de façon systématique l'agencement macroscopique des configurations locales des atomes de Silicium. L'ampleur d'une telle étude nous a amené à l'exclure de ce travail. Mais nous envisageons de la reprendre ultérieurement.

La seconde partie de ce travail a été consacrée à l'étude des surfaces des semiconducteurs IV et III-V présentant des défauts. Par la méthode des interactions effectives, nous avons ramené le calcul de la structure électronique de ces systèmes à celle d'un réseau bidimensionnel d'orbitales pendantes. Un tel schéma permet qualitativement de décrire l'ensemble de propriétés des surfaces à défauts. Analysant plus complètement les paramètres du modèle bidimensionnel, nous avons constaté que la connaissance des paramètres effectifs intraatomiques permettait de spécifier la position des principales structures de la densité d'états de la surface. En outre nous avons montré que les valeurs des interactions effectives entre orbitales pendantes d'un même atome ne dépendent pratiquement pas de l'environnement de cet atome sur la surface, mais seulement de la nature de l'atome considéré et du nombre de ses orbitales pendantes. Dans ces conditions il est possible de déterminer une représentation schématique mais quantitativement correcte de la structure électronique d'une surface complexe en dénombrant les différents sites atomiques possibles, puis en superposant les structures électroniques correspondant à chacun de ces sites.



Nous avons ensuite étudié l'occupation des états de surface trouvés. Sur la base d'arguments de stabilité électrostatique, nous avons montré qu'il fallait placer le quart des électrons de valence d'un atome sur chaque orbitale pendante de cet atome.

Finalement, nous avons utilisé ces résultats pour analyser deux situations expérimentales assez bien connues :

- a) dans le cas des surfaces vicinales (001) de GaAs, cela nous a permis d'interpréter au moins qualitativement les différences observées pour différents types de désorientations.
- b) dans le cas des surfaces (110) des composés III-V présentant des défauts de clivage, nos calculs suggèrent que le défaut le plus probable pourrait être un amas de marches dont le coin serait orienté selon une direction (001) et formé d'atomes métalliques possédant deux orbitales pendantes.

Nous envisageons l'extension de ce travail à l'étude d'autres surfaces présentant des défauts et notamment aux surfaces reconstruites. Une autre possibilité est de généraliser à des défauts non intrinsèques incluant l'oxydation des surfaces (110) par exemple.

APPENDICE A

SIGNIFICATION PHYSIQUE DES COMPOSANTES MIXTES

D'UN OPÉRATEUR

Nous limiterons cette étude au cas d'un système cristallin, pour un opérateur possédant la symétrie de translation.

Pour un tel système les fonctions de Bloch $|k\rangle$ peuvent se développer en fonction des orbitales atomiques $|\phi_j\rangle$ sous la forme :

$$|k\rangle = \frac{A_k}{\sqrt{N}} \sum_j e^{ikR_j} |\phi_j\rangle \quad (\text{A.1})$$

où N est le nombre d'atomes dans le cristal. R_j définit la position de l'atome j . A_k est une constante de normalisation.

On a :

$$1 = \frac{A_k^2}{N} \sum_{j,j'} e^{ik(R_j - R_{j'})} \langle \phi_{j'} | \phi_j \rangle \quad (\text{A.2})$$

En général les $|\phi_j\rangle$ ne forment pas une base orthogonale et A_k dépend de k .

Les fonctions de Wannier $|w_R\rangle$ sont des combinaisons linéaires de $|\phi_j\rangle$ centrées sur un site k . Elles forment une base orthonormée de sorte que l'on peut écrire

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{ikR_j} |w_j\rangle \quad (\text{A.3})$$

$$\langle w_i | w_j \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{A.4})$$

Il est facile de vérifier les relations suivantes :

$$|w_j\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ikR_j} |k\rangle \quad (\text{A.5})$$

$$|w_j\rangle = \sum_{j'} |\phi_{j'}\rangle \frac{1}{N} \sum_k A_k e^{ik(R_j' - R_j)} \quad (\text{A.6})$$

$$|\phi_j\rangle = \sum_{j'} |w_{j'}\rangle \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{A_k} e^{ik(R_j' - R_j)} \quad (\text{A.7})$$

Considérons maintenant un opérateur θ possédant la symétrie de translation. Il sera complètement défini par la donnée des éléments de matrice $\langle \phi_j' | \theta | \phi_0 \rangle$.

Les autres éléments de matrice $\langle \phi_\ell | \theta | \phi_j \rangle$ pouvant être déduit des précédents. En effet si $R_\ell - R_j = R_{j'} - R_0$

on a

$$\langle \phi_\ell | \theta | \phi_j \rangle = \langle \phi_{j'} | \theta | \phi_0 \rangle \quad (\text{A.8})$$

De la même façon dans la base des fonctions de Wannier

$$\langle w_\ell | \theta | w_j \rangle = \langle w_{j'} | \theta | w_0 \rangle \quad (\text{A.9})$$

Soit un terme $\langle \phi_j' | \theta | \phi_0 \rangle$. Exprimant $|\phi_j\rangle$ et $|\phi_0\rangle$ par leurs expressions (A.7) on trouve :

$$\langle \phi_j' | \theta | \phi_0 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{\ell} \sum_{\ell'} \langle w_{\ell'} | \theta | w_\ell \rangle \sum_{k, k'} \frac{e^{ik(R_\ell) - ik'(R_{\ell'})}}{A_k} e^{ik'(R_{j'} - R_0)} \quad (\text{A.10})$$

Soit en utilisant (A.9)

$$\langle \phi_j | \theta | \phi_0 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_m \langle w_m | \theta | w_0 \rangle \sum_k \frac{e^{ikR_0}}{A_k} e^{ik'(R_j - R_0)} e^{-ikR_m} \quad (\text{A.11})$$

Effectuant la somme sur l'indice l il vient :

$$\langle \Phi_j' | \theta | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{N} \sum_m \langle W_m | \theta | W_0 \rangle \sum_{\tilde{k}} e^{\frac{ik(R_j - R_0)}{A_k}} \quad (\text{A.12})$$

Appliquant ce résultat à l'opérateur unité il résulte de l'orthogonalité (A.4) des fonctions de Wannier que

$$\langle \Phi_j' | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\tilde{k}} e^{\frac{ik(R_j - R_0)}{A_k}} \quad (\text{A.13})$$

Reportant ce résultat dans (A.12) on trouve :

$$\langle \Phi_j' | \theta | \Phi_0 \rangle = \sum_m \langle W_m | \theta | W_0 \rangle \times \langle \Phi_j' | \Phi_m \rangle \quad (\text{A.14})$$

La base des fonctions de Wannier étant orthonormée :

$$\langle W_m | \theta | W_0 \rangle = \theta_{m0}(W) = \theta_0^m(W) \quad (\text{A.15})$$

Dans (A.15) la lettre W entre parenthèses implique que la numérotation des fonctions d'onde est faite dans la base de fonction des W . (A.14) s'écrit en reprenant les notations du chapitre I

$$\theta_{j'0}(\Phi) = \sum_m I_{j'm}(\Phi) \theta_0^m(W) \quad (\text{A.16})$$

ou Φ indique que l'on se réfère à la base des orbitales atomiques.

On a d'autre part :

$$\theta_{j'0}(\Phi) = \sum_m I_{j'm}(\Phi) \theta_0^m(\Phi) \quad (\text{A.17})$$

Soit en identifiant

$$\theta_0^m(W) \equiv \theta_0^m(\Phi) \quad (\text{A.18})$$

Appliquant à l'opérateur de Green on retrouve donc la propriété énoncée au Chapitre I.

APPENDICE B

THÉORÈME DES INTERACTIONS EFFECTIVES AVEC DES ORBITALES NON ORTHOGONALES

Considérons une perturbation qui couple deux ensembles initialement indépendants. Dans le cas général cette perturbation est caractérisée par un potentiel V et un changement ΔI_c de la matrice des recouvrements. Affectant les indices latins aux fonctions d'ondes d'un ensemble et les indices grecs aux fonctions d'onde de l'autre ensemble ; la relation de Dyson (23) pour des orbitales non-orthogonales peut être développée sous la forme :

$$\begin{aligned}
 G^{ij} &= g^{ij} + \sum_{k,\alpha} g^{ik} (v_{k\alpha} - E\Delta I_{k\alpha}) G^{\alpha j} \\
 G^{i\alpha} &= \sum_{j,\beta} g^{ij} (v_{j\beta} - E\Delta I_{j\beta}) G^{\beta\alpha} \\
 G^{\alpha i} &= \sum_{\beta,j} g^{\alpha\beta} (v_{\beta j} - E\Delta I_{\beta j}) G^{ji} \\
 G^{\alpha\beta} &= g^{\alpha\beta} + \sum_{\gamma,i} g^{\alpha\gamma} (v_{\gamma i} - E\Delta I_{\gamma i}) G^{i\beta}
 \end{aligned}
 \tag{B.1}$$

Les quantités que nous voulons calculer sont les G_j^i . La relation (17) s'écrit ici :

$$G_j^i = \sum_k G^{ik} I_{kj} + \sum_\alpha G^{\alpha\alpha} \Delta I_{\alpha j}
 \tag{B.2}$$

Dans cette relation I_{kj} désigne la matrice des recouvrements avant perturbation. (B.2) montre que l'on doit calculer les G^{ik} et $G^{\alpha\alpha}$.

En limitant $G^{\alpha i}$ et $G^{\alpha\beta}$ dans (B.1) on trouve :

$$G^{ij} = g^{ik} + \sum_{k,l} g^{ik} (U_{kl} - E D_{kl}) G^{\ell j} \quad (B.3)$$

$$G^{i\alpha} = \sum_{j,\beta} g^{ij} (V_{j\beta} - E \Delta I_{j\beta}) g^{\beta\alpha} + \sum_{k,l} g^{ik} (U_{kl} - E D_{kl}) G^{\ell\alpha} \quad (B.4)$$

où l'on a posé :

$$U_{kl} = \sum_{\alpha,\beta} (V_{k\alpha} - E \Delta I_{k\alpha}) g^{\alpha\beta} (V_{\beta l}) \quad (B.5)$$

$$D_{kl} = \sum_{\alpha,\beta} (V_{k\alpha} - E \Delta I_{k\alpha}) g^{\alpha\beta} \Delta I_{\beta l}$$

Reportant (B.3) et (B.4) dans (B.2) on trouve finalement :

$$G_j^i = \sum_k g^{ik} (I_{kj} + D_{kj}) + \sum_{k,l} g^{ik} (U_{kl} - E D_{kl}) G_j^\ell \quad (B.6)$$

La relation (B.5) est identique à (B.3) où l'on a remplacé les G^{ij} par les G_j^i et g^{ij} par un g_j^i effectif défini par :

$$(g_j^i)_{\text{eff}} = \sum_k g^{ik} (I_{kj} + D_{kj}) \quad (B.7)$$

Il en résulte que l'on a :

$$G_j^i = \sum_k G^{ik} (I_{kj} + D_{kj}) \quad (B.8)$$

(Il suffit de résoudre B.3 et B.6).

(B.8) est identique à (17) à condition de remplacer la matrice des recouvrements I_{kj} par $I_{kj} + D_{kj}$. De même (B.3) est identique à l'équation de Dyson (23) pour une perturbation n'affectant que les fonctions d'onde du premier ensemble, et caractérisée par un potentiel effectif U et un changement effectif de la matrice des recouvrements D_c . On constitue exactement le résultat annoncé au chapitre I.

APPENDICE C

ANGLES CARACTÉRISTIQUES DE LA GÉOMÉTRIE

SYSTÈMES SiO_2

- ANGLE θ . A un plan SiOSi on peut associer sur l'atome de Silicium Si_1 un repère orthonormé $\text{Si}_1 x_1 y_1 z_1$ est défini de la façon suivante (Fig.5).

$\text{Si}_1 \vec{x}_1$ est parallèle à $\text{Si}_1 \vec{O}$ et de même sens.

$\text{Si}_1 \vec{z}_1$ est parallèle à $\text{Si}_1 \vec{O} - \text{Si}_2 \vec{O}$ et de même sens.

$\text{Si}_1 \vec{y}_1$ est tel que le trièdre soit direct.

On peut définir de même un repère $\text{Si}_2 x_2 y_2 z_2$ sur l'atome Si_2 .

Ces deux trièdres ne sont pas parallèles en général, mais il est possible à partir de $\text{Si}_1 x_1 y_1 z_1$ d'obtenir un repère $\text{Si}_1 u_1 v_1 w_1$ parallèle à $\text{Si}_2 x_2 y_2 z_2$ par les opérations suivantes :

- Rotation d'axe $\text{Si}_1 \vec{z}_1$ et d'angle θ : $\text{Si}_1 \vec{x}_1$ vient en $\text{Si}_1 \vec{u}_1$
- Ensuite rotation d'axe $\text{Si}_1 \vec{u}_1$ et d'angle π .

La matrice de changement de base correspondante R s'écrit :

$$R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ \sin \theta & -\cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{C.1})$$

On peut vérifier R est sa propre inverse.

- ANGLE α . Sur un même atome de Silicium les repères $\text{Si}_1 x_1 y_1 z_1$ et $\text{Si}_1 x'_1 y'_1 z'_1$ correspondant à deux plans SiOSi sont distincts. Il est possible de passer de l'un à l'autre par la succession des transformations suivantes.

- Rotation d'axe $\vec{Si}_1x'_1$ d'angle α de façon à amener $Si_1\vec{y}_1$ en $Si_1\vec{y}_1'''$ dans le plan qui contient $Si_1\vec{x}_1$ et $Si_1\vec{x}'_1$ et $Si_1\vec{x}''_1$
- Rotation d'axe Δ la bissectrice de l'angle $(Si_1\vec{x}'_1, Si_1\vec{x}''_1)$ et d'angle π $Si_1\vec{x}_1$ vient en $Si_1\vec{x}'_1$, $Si_1\vec{y}_1'''$ vient en $Si_1\vec{y}_1''$.
- Rotation d'axe $Si_1\vec{x}_1$ et d'angle $-\alpha$ de façon à amener $Si_1\vec{y}_1''$ en $Si_1\vec{y}_1'$.

La matrice de changement de base s'écrit :

$$S(\alpha) = \begin{pmatrix} -1/3, & \frac{2\sqrt{2}}{3} \cos \alpha, & -\frac{2\sqrt{2}}{3} \sin \alpha \\ \frac{2\sqrt{2}}{3} \cos \alpha, & \frac{\cos^2 \alpha}{3} - \sin^2 \alpha, & -\frac{4}{3} \cos \alpha \sin \alpha \\ -\frac{2\sqrt{2}}{3} \sin \alpha, & -\frac{4}{3} \cos \alpha \sin \alpha, & \frac{\sin^2 \alpha}{3} - \cos^2 \alpha \end{pmatrix} \quad (C.2)$$

$S(\alpha)$ est sa propre inverse.

De la définition des $S(\alpha)$ il découle que le produit de deux matrices $S(\alpha)$ et $S(\alpha')$ sur un même atome de Silicium est égal à l'unité où à une matrice $S(\alpha'')$. Imposant cette condition à (C.2) il en résulte que si un angle est fixe. Les seules autres valeurs possibles sur un atome donné sont :

$$\begin{aligned} \alpha' &= \alpha \\ \alpha' &= \alpha + \frac{2\pi}{3} \\ \alpha'' &= \alpha + \frac{4\pi}{3} \end{aligned} \quad (C.3)$$

Nous avons vérifié que les rotations $S(\alpha)$ conservent toutes les symétries du tétraèdre à l'exception des pseudo rotations S_4 .

APPENDICE D

CHANGEMENTS D'AXES DANS LES CALCULS DES INTERACTIONS EFFECTIVES DANS SiO_2 ET SiO_x

La figure 5 illustre les différents systèmes d'axes que l'on peut définir dans un plan de liaison SiOSi. A chacun de ces systèmes d'axes on peut associer sur chaque atome les fonctions d'onde atomiques de valence s p_x p_y p_z correspondantes.

En appendice C on indique les rotations $R(\theta)$ et $S(\alpha)$ qui permettent de passer d'un type de système d'axes à un autre sur un même atome. A partir de ces rotations il est facile de construire les matrices de changement de base pour les fonctions d'ondes (les fonctions s sont invariantes, les fonctions p se transforment comme les coordonnées). On trouve pour S' (associée à S)

$$S' = \begin{pmatrix} 1 & , & 0 \\ 0 & , & S(\alpha) \end{pmatrix} \quad (\text{D.1})$$

et pour R' associée à R .

$$R' = \begin{pmatrix} 1 & , & 0 \\ 0 & , & R(\theta) \end{pmatrix} \quad (\text{D.2})$$

Puisque R et S sont leurs propres inverses cette propriété est vraie pour S' et R' .

On rencontre dans ce travail quatre applications de ces changements de base :

1/ Calcul du potentiel effectif intraatomique sur le sous réseau

d'atomes de Silicium (§ II.1.2).

Il faut additionner dans une même base tous les potentiels partiels U^1 créé par les 4 liaisons Si-O on a :

$$U = U^1 + \sum_{i=0}^2 S'(\alpha + \frac{2\pi i}{3}) U^1 S'(\alpha + \frac{2\pi i}{3}) \quad (D.3)$$

Développant (D.3) on retrouve les résultats (36).

2/ Calcul des intégrales de résonance entre atomes du sous réseau d'atomes de Silicium (§ II.1.3).

On a :

$$U = V_e g_o R'(\theta) V_e^+ \quad (D.4)$$

avec les notations du chapitre II.

Développant (D.3) on trouve les résultats (37).

3/ Calcul des fonctions de Green du réseau de Bethe de SiO_2 (§ III.1.1).

On doit opérer deux changements de base successifs :

- Le premier de type R' , sur les orbitales de l'atome d'oxygène à la fin de l'étape a.
- Le second de type S' sur les orbitales de l'atome de Silicium, à la fin de l'étape b.

Des changements de base analogues doivent être effectués lors de l'insertion du tétraèdre SiO_4 dans le milieu effectif.

4/ Calcul des fonctions de Green de SiO_x du réseau de Bethe de SiO_x (§ IV.1).

Le traitement est similaire à celui du troisième alinéa ci-dessus. Toutefois dans le cas de liaisons directes Si-Si la première transformation (de type R') disparaît.

APPENDICE E

CALCUL DE LA FONCTION DE GREEN POUR UNE CHAÎNE LINÉAIRE SEMI INFINIE

Nous utiliserons une méthode de récurrence.

Soit la chaîne semi infinie de la figure . Désignons par g la fonction de Green quand l'atome 0 est découplé. V le potentiel couplant les orbitales $|0\rangle$ et $|1\rangle$. G la fonction de Green pour le système après établissement de l'interaction. De l'équation de Dyson (8) on tire

$$\begin{aligned} G_{00} &= g_{00} + g_{00} \gamma G_{00} \\ G_{10} &= g_{11} \gamma G_{00} \end{aligned} \tag{E.1}$$

Soit en combinant ces équations :

$$G_{00} = \frac{g_{00}}{(1 - \gamma^2 g_{00} g_{11})} \tag{E.2}$$

avec $G_{00} = \frac{1}{E - \alpha}$

g_{11} joue le rôle de G_{00} de C_{00} pour l'atome 1 en bout de chaîne.

Appliquant à nouveau cette relation on peut écrire :

$$G_{00} = \frac{1}{E - \alpha - \gamma^2 / (E - \alpha' - 2g'_{22})} \tag{E.3}$$

ou g'_{22} est la fonction de Green sur l'atome 2 lorsqu'il est en bout de chaîne. Puisque les atomes 0 et 2 sont de même nature $g'_{22} = G_{00}$.

Résolvant E3 on obtient l'expression

APPENDICE F

Partant de la définition de la fonction de Green G_0 du cristal parfait :

$$(E - H_0) G_0 = I$$

on peut à partir de l'hamiltonien H_0 défini en (2) calculer de façon analytique G_0 dans la base des fonctions de Bloch du cristal parfait. La méthode est analogue à celle utilisée par LELIEUR et LEMAN¹⁰⁰ pour déterminer les valeurs propres et fonctions propres de H_0 . Nous détaillerons à titre d'exemple le calcul des éléments de matrice de la première colonne :

$$\left. \begin{aligned} (E - \alpha_1 + \epsilon_1) G_{00} - \epsilon_1 \sum_{i=0}^3 G_{0i} - \beta x_0 G_{00}' &= 1 \\ (E - \alpha_1 + \epsilon_1) G_{0n} - \epsilon_1 \sum_{i=0}^3 G_{0i} - \beta x_n G_{0n}' &= 0 \quad n = 1, 2, 3 \\ (E - \alpha_2 + \epsilon_2) G_{0n}' + \epsilon_1 \sum_{i=0}^3 G_{0i}' - \beta x_n^* G_{0n} &= 0 \quad n = 0, 1, 2, 3 \end{aligned} \right\} \quad (F.1)$$

$$\left. \begin{aligned} G &= \sum_{i=0}^3 G_{0i} \\ G' &= \sum_{i=0}^3 G_{0i}' \end{aligned} \right\} \quad (F.2)$$

On peut alors réécrire les éq. (F.1) sous la forme :

$$\left. \begin{aligned} (E - \alpha_1 + \epsilon_1) G_{00} - \epsilon_1 G - \beta x_0 G_{00}' &= 1 \\ (E - \alpha_2 + \epsilon_2) G_{00}' - \epsilon_2 G' - \beta x_0^* G_{00} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (F.3)$$

$$\left. \begin{aligned} (E - \alpha_1 + \epsilon_1) G_{0n} - \epsilon_1 G - \beta x_n G_{0n}' &= 0 \\ (E - \alpha_2 + \epsilon_2) G_{0n}' - \epsilon_2 G' - \beta x_n^* G_{0n} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (F.4)$$

On peut alors éliminer G_{oo} et $G_{oo'}$, entre les éq. (F.3) et (F.4)

$$G_{oo} [(E - \alpha_1 + \epsilon_1)(E - \alpha_2 + \epsilon_2) - \beta^2] - \epsilon_1(E - \alpha_2 + \epsilon_2)G - \beta\epsilon_2 x_o G' = (E - \alpha_2 + \epsilon_2)G_{oo'}$$

$$G_{oo'} [(E - \alpha_1 + \epsilon_1)(E - \alpha_2 + \epsilon_2) - \beta^2] - \epsilon_2(E - \alpha_1 + \epsilon_1)G' - \beta\epsilon_1 x_o^* G = + \beta x_o^* \quad (F.5)$$

De même en éliminant G_{on} et $G_{on'}$, entre les éq. (F.4)

$$G_{on} [(E - \alpha_1 + \epsilon_1)(E - \alpha_2 + \epsilon_2) - \beta^2] - \epsilon_1(E - \alpha_2 + \epsilon_2)G - \beta\epsilon_2 x_n G' = 0$$

$$G_{on'} [(E - \alpha_1 + \epsilon_1)(E - \alpha_2 + \epsilon_2) - \beta^2] - \epsilon_2(E - \alpha_1 + \epsilon_1)G' - \beta\epsilon_1 x_n G = 0 \quad n \neq 0 \quad (F.6)$$

En additionnant membre à membre ces éq. (F.5) et (F.6) on trouve :

$$G[(E - \alpha_1 - 3\epsilon_1)(E - \alpha_2 + \epsilon_2) - \beta^2] - 4\beta\epsilon_2 f G' = (E - \alpha_2 + \epsilon_2) -$$

$$- 4\beta\epsilon_1 f G + [(E - \alpha_2 - 3\epsilon_2)(E - \alpha_1 + \epsilon_1) - \beta^2] G' = + \beta x_o \quad (F.7)$$

avec $4f = \sum_{i=0}^3 x_i$.

Ces équations (F.7) permettent de calculer G , G' et donc G_{on} et $G_{on'}$, en utilisant les systèmes (F.5) et (F.6). Par une méthode similaire on trouve de façon générale :

$$G_{ij} = + \frac{A_2 \delta_{ij}}{D'} - \frac{\epsilon_1 A_2 B_2}{DD'} - \frac{\beta^2 \epsilon_2 B_1 x_j x_i}{DD'} - \frac{4\beta^2 \epsilon_1 \epsilon_2 A_2 (x_i^* f + x_j^* f)}{DD'}$$

$$G_{i'j'} = + \frac{A_1 \delta_{ij}}{D'} - \frac{\epsilon_2 A_1 B_1}{DD'} - \frac{\beta^2 \epsilon_1 B_2 x_j x_i}{DD'} - \frac{4\beta^2 \epsilon_1 \epsilon_2 A_1 (x_j^* f + x_i^* f)}{DD'} \quad (F.8)$$

$$G_{ii'} = + \frac{\beta x_i}{D'} - \frac{\beta(\epsilon_1 A_2 B_2 + \epsilon_2 A_1 B_1) x_i^*}{DD'} - \frac{4\beta^3 \epsilon_1 \epsilon_2 x_i^{*2} f}{DD'} + \frac{4\beta \epsilon_1 \epsilon_2 A_1 A_2 f}{DD'}$$

$$G_{ij'} = - \frac{(\beta \epsilon_1 A_2 B_2 x_j^* + \beta \epsilon_2 A_1 B_1 x_i^*)}{DD'} + \frac{4\beta^3 \epsilon_1 \epsilon_2 x_i^* x_j^* f}{DD'} - \frac{4\epsilon_1 \epsilon_2 A_1 A_2 f}{DD'}$$

où l'on a posé :

$$\begin{aligned} A_1 &= (E + \epsilon_1 - \alpha_1) & B_1 &= (E - \alpha_1 - 3\epsilon_1)(E - \alpha_2 + \epsilon_2) - \beta^2 \\ A_2 &= (E - \alpha_2 + \epsilon_2) & B_2 &= (E - \alpha_2 - 3\epsilon_2)(E - \alpha_1 + \epsilon_1) - \beta^2 \\ D &= B_1 B_2 - 16 \beta^2 \epsilon_1 \epsilon_2 \phi^2 & & \text{(F.9)} \\ D' &= A_1 A_2 - \beta^2 \end{aligned}$$

$$4f = \sum_{i=0}^3 x_i$$

$$\phi = |f|.$$

APPENDICE G

CALCUL DES FONCTIONS DE GREEN DU CRISTAL PARFAIT ENTRE ORBITALES DE SURFACE

On sait que les éléments de matrice de la fonction de Green entre orbitales de Bloch de surface peuvent se mettre sous la forme :

$$\langle n'j | G_0 | ni \rangle = \frac{1}{2k_0} \int_{-k_0}^{k_0} \exp \left[ik_z \frac{a\sqrt{2}}{4} (n' - n) \right] \langle jk | G_0 | ik \rangle dk_z \quad (G.1)$$

où les $\langle jk | G_0 | ik \rangle$ sont les éléments de matrice de G_0 entre les orbitales de Bloch du cristal.

Dans le cas où les $\langle jk | G_0 | ik \rangle$ ont la forme (F.8) on peut montrer que les intégrales (G.1) peuvent s'exprimer en fonction des intégrales

$$J_n = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\cos^n \xi d\xi}{D} \quad (G.2)$$

avec

$$\xi = k_z a \frac{\sqrt{2}}{4} \quad (G.3)$$

La matrice G cherchée prend alors la forme (101) où l'on a posé :

$$\begin{aligned} G_1 &= + \frac{A_2}{D'} + \frac{(\epsilon_1 A_2 B_2 + \beta^2 \epsilon_2 B_1)}{D'} J_0 - \frac{\beta^2 \epsilon_1 \epsilon_2 A_2}{D'} \left[4J_2 + 4 \cos \frac{k_X a \sqrt{2}}{4} \cos k_Y \frac{a}{2} J_1 \right] \\ G_2 &= + \frac{(\epsilon_1 A_2 B_2 + \beta^2 \epsilon_2 B_1)}{D'} J_1 - \frac{\beta^2 \epsilon_1 \epsilon_2 A_2}{D'} \left[4J_1 + 4 \cos \frac{k_X a \sqrt{2}}{4} \cos \frac{k_Y a}{2} J_0 \right] \\ G_3 &= + \frac{A_1}{D'} + \frac{(\epsilon_2 A_1 B_1 + \beta^2 \epsilon_2 B_2)}{D'} J_0 - \frac{\beta^2 \epsilon_1 \epsilon_2 A_1}{D'} \left[4J_2 + 4 \cos \frac{k_X a \sqrt{2}}{4} \cos k_Y \frac{a}{2} J_1 \right] \\ G_4 &= + \frac{\beta(\epsilon_2 A_1 B_1 + \beta^2 \epsilon_1 B_2)}{D'} J_1 - \frac{\beta^2 \epsilon_1 \epsilon_2 A_1}{D'} \left[4J_1 + 4 J_0 \cos \frac{k_X a \sqrt{2}}{4} \cos k_Y \frac{a}{2} \right] \\ G_5 &= + \frac{\beta}{D'} - \frac{\beta(\epsilon_1 A_2 B_2 + \epsilon_2 A_1 B_1)}{D'} J_0 + \frac{\beta^3 \epsilon_1 \epsilon_2}{D'} \left[2J_2 + 2J_1 \exp(-ik_Y \frac{a}{2}) \right] \\ &\quad + \frac{\beta \epsilon_1 \epsilon_2 A_1 A_2}{D'} \left[2J_2 + 2J_1 \exp(ik_Y \frac{a}{2}) \right] \\ G_6 &= - \frac{\beta(\epsilon_1 A_2 B_2 + \epsilon_2 A_1 B_1)}{D'} J_1 + \frac{\beta^3 \epsilon_1 \epsilon_2}{D'} \left[2J_1 + 2J_0 \exp(-ik_Y \frac{a}{2}) \right] + \\ &\quad + \frac{\beta \epsilon_1 \epsilon_2 A_1 A_2}{D'} \left[2J_1 + 2J_0 \exp(ik_Y \frac{a}{2}) \right] . \end{aligned}$$

APPENDICE H

RELATIONS ENTRE LES DIVERS TYPES DE PARAMÈTRES DE LIAISONS FORTES AU PREMIER VOISIN

Avec les notations des figures *et 4 et 43* et les définitions *80, 81, 82*
on a :

$$\begin{aligned}
 \alpha_1 &= \frac{E_{s1} + 3E_{p1}}{4} \\
 \epsilon_1 &= \frac{E_{s1} - E_{p1}}{4} \\
 \alpha_2 &= \frac{E_{s2} + 3E_{p2}}{4} \\
 \epsilon_2 &= \frac{E_{s2} - E_{p2}}{4} \\
 \beta &= \frac{1}{4} (\beta_{ss} - \beta_{s\sigma} \sqrt{3} + \beta_{\sigma s} \sqrt{3} - 3\beta_{\sigma\sigma}) \\
 \beta'_1 &= \frac{1}{4} (\beta_{ss} - \beta_{s\sigma} \sqrt{3} - \frac{\beta_{\sigma s}}{\sqrt{3}} + \beta_{\sigma\sigma}) \\
 \beta'_2 &= \frac{1}{4} (\beta_{ss} + \frac{\beta_{s\sigma}}{\sqrt{3}} + \beta_{\sigma s} \sqrt{3} + \beta_{\sigma\sigma}) \\
 \beta_c &= \frac{1}{4} (\beta_{ss} + \frac{\beta_{s\sigma}}{\sqrt{3}} - \frac{\beta_{\sigma s}}{\sqrt{3}} - \frac{\beta_{\sigma\sigma}}{3} + \frac{4}{3} \beta_{\pi\pi}) \\
 \beta_r &= \frac{1}{4} (\beta_{ss} + \frac{\beta_{s\sigma}}{\sqrt{3}} - \frac{\beta_{\sigma s}}{\sqrt{3}} - \frac{\beta_{\sigma\sigma}}{3} - \frac{8}{3} \beta_{\pi\pi})
 \end{aligned}
 \tag{H.1}$$

Dans ces relations le premier indice des β_{ij} s'applique à l'orbitale de l'atome 1 le deuxième à l'orbitale de l'atome 2.

Inversant(H1) on trouve :

$$E_{s1} = \alpha_1 + 3\varepsilon_1$$

$$E_{s2} = \alpha_2 + 3\varepsilon_2$$

$$E_{p1} = \alpha_1 - \varepsilon_1$$

$$E_{p2} = \alpha_2 - \varepsilon_2$$

$$\beta_{ss} = \frac{1}{4} \{ \beta + 3\beta'_1 + 3\beta'_2 + 6\beta_c + 3\beta_r \}$$

$$\beta_{s\sigma} = \frac{\sqrt{3}}{4} \{ -\beta - 3\beta'_1 + \beta'_2 + 2\beta_c + \beta_r \}$$

$$\beta_{os} = \frac{\sqrt{3}}{4} \{ \beta - \beta'_1 + 3\beta'_2 - 2\beta_c - \beta_r \}$$

$$\beta_{\sigma\sigma} = -\frac{1}{4} \{ 3\beta - 3\beta'_1 - 3\beta'_2 + 2\beta_c + \beta_r \}$$

$$\beta_{\pi\pi} = \beta_c - \beta_t$$



(H.2)



APPENDICE I

CALCUL DU POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE CRÉÉ PAR UNE RANGÉE ATOMIQUE

Pour ce calcul nous allons utiliser la méthode proposée par TOSI¹²⁰ pour le calcul des constantes de Madelung. Cet auteur a considéré les sommes :

$$S^{m,n} = \sum_{\ell} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{\ell}}}{[(x-r_{\rho})^2 + \rho^2]^{n/2}} \quad (\text{I.1})$$

étendues à tous les sommets r_{ℓ} d'un réseau cristallin à m dimension. Ils ont montré que pour $\rho > 0$ ces sommes pouvaient être calculées comme des sommes sur les vecteurs du réseau réciproque du cristal sous la forme

$$S_{m,n} = \frac{2^{1+m/2-n/2} \pi^{m/2}}{\Delta_m \Gamma(\frac{1}{2}n)} \sum_{\mathbf{g}} \frac{|\mathbf{g}+\mathbf{k}|^{1/2(n-m)}}{\rho} K_{(n-m)/2}(\rho|\mathbf{k}+\mathbf{g}|) e^{i(\mathbf{g}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}_{\ell}} \quad (\text{I.2})$$

où Δ_m est le volume de la maille cristalline Γ la fonction Eulérienne de seconde espèce, $K_{(n-m)/2}$ la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce d'ordre $(n-m)/2$. Pour $n = 1$ la limite pour $k \rightarrow 0$ vers 0 n'est rien d'autre que le potentiel créé en un point M de coordonnées r par un réseau de charge unités dans l'espace du réseau et situé à une distance e de ce réseau. Dans le cas qui nous intéresse, le réseau est une rangée atomique de dimension $m = 1$. Le potentiel que nous cherchons peut se réécrire :

$$V = \frac{2}{L} \frac{\pi^{1/2}}{\Gamma(1/2)} \lim_{k \rightarrow 0} \sum_{\mathbf{g}} K_0(\rho|\mathbf{k}+\mathbf{g}|) e^{i(\mathbf{g}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}_{\ell}} \quad (\text{I.3})$$

où L est la distance entre deux atomes de la rangée. Notant que le réseau réciproque est à une dimension et repérant le point M par ses coordonnées cylindriques (r, z) par rapport à la rangée on peut encore s'écrire :

$$V = \frac{2}{L} \lim_{\tilde{k} \rightarrow 0} \sum_g K_0(r | \tilde{k} + \frac{g}{\tilde{v}} |) e^{i(k+\frac{g}{\tilde{v}})z} \quad (I.4)$$

Dans cette formule nous avons remplacé $\Gamma(1/2)$ par sa valeur : $\sqrt{\pi}$. Quand $k \rightarrow 0$ cette somme ne tend pas vers une limite finie. Ce résultat vient de ce que pour une distribution de charge s'étendant à l'infini, il n'est pas possible de choisir l'origine des potentiels à l'infini. Ce choix est fait implicitement dans (I.1).

Pour éviter cette difficulté, nous choisirons l'origine des potentiels au point de coordonnées $r = 1, z = 0$. Il vient alors :

$$V = \frac{2}{L} \lim_{\tilde{k} \rightarrow 0} \sum_g K_0(r | \tilde{k} + \frac{g}{\tilde{v}} |) e^{i(k+\frac{g}{\tilde{v}})z} - \sum_g K_0(| \tilde{k} + \frac{g}{\tilde{v}} |) \quad (I.5)$$

Dans cette somme il faut maintenant distinguer les cas où $\frac{g}{\tilde{v}} = 0$ et le cas $\frac{g}{\tilde{v}} \neq 0$

- si $\frac{g}{\tilde{v}} = 0$ pour k faible

$$K_0(rk) \approx - \text{Log}.kr \quad (I.6)$$

et $K_0(k) \approx - \text{Log}.k$

de sorte que :

$$K_0(| \tilde{k} | r) - K_0(| \tilde{k} |) \approx - \text{Log}(r) \quad (I.7)$$

- si $\frac{g}{\tilde{v}} \neq 0$: le calcul des fonctions de Bessel ne pose pas de difficultés. Reportant (I.7) dans (I.5) on retrouve finalement les expressions du potentiel créé par une rangée donnée au Chapitre VIII.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. LANNOO et J. BOURGOIN "Point Defects in Semiconductors", Springer-Verlag, Berlin, 1981.
2. G.M. GUICHAR, Thèse, Paris, 1978.
3. L. SOONCKINDT, Thèse, Montpellier, 1979.
4. Voir par exemple "Fundamental Physics of Semiconductors", Ed. par F. YONEZAWA, Springer, Berlin, 1981.
5. G. HOLLINGER, Thèse, Lyon, 1979.
6. H.R. PHILLIP, J. Phys. Chem. Solids, 32, 1935 (1971).
7. M. BENSOUSSAN, Thèse, Paris, 1976.
8. S. HINO, T. TAKAHASHI et Y. HARADA, Solid State Communications, 35 379, (1980).
9. T. TAKAHASHI et Y. HARADA, J. Non. Crystalline Solids, 35 et 36, 1041, (1980).
10. D.E. ASPNES, J.C. PHILLIPS, K.L. TAI et P.M. BRIDENBAUGH, Phys. Rev. B 23, 816 (1981).
11. P.C. KEMENY, J. AZOULAY, M. CARDONA et L. LEY, Il Nuovo Cimento, 39B, 709 (1977).
12. T. TAKAHASHI, Y. HARADA et S. HINO, Solid State Communications, 30, 635, (1979).
13. G.B. FISHER, I. LINDAU, B.A. ORLOWSKI, W.E. SPICER, Y. VERHELLE et H.E. WEAVER, in "Amorphous bond liquids semiconductors", ed. J. STUKE, TAYLOR and FRANCIS, London (1974), p. 621.
14. D. LOHEZ et M. LANNOO, Surface Science, 64, 278, (1977).
15. G.A. COLLINS, D.W.J. CRUICKSKAN et A. BREEZE, J. Chem. Soc. Faraday Transactions II 68, 1189 (1972).
16. A. BREEZE et P.G. PERKINS, J. Chem Soc. Faraday Transactions II 69, 1237 (1973).

17. D.J. CHADI, R.B. LAUGHLIN et J.D. JOANNOPOULOS, "The Physics of SiO₂ and its interface", ed. S.T. Pantelides, Pergamon, New-York (1978), p. 55
18. M. LANNOO "Handbook of Surfaces and Interfaces", Ed. L. Dobrzynski, Dekker, New-York, Vol. 1, p. 1.
19. L. LANNOO et M. BENSOUSSAN "Proc. Int. Conf. on Liquid and Amorphous Semi-Conductors", Edinburg, (1977), ed; par W.E. Spedes.
20. M. BENSOUSSAN et M. LANNOO, J. Phys., 40, 749 (1979).
21. M. LANNOO et M. BENSOUSSAN, Phys. Rev. B 16, 3546 (1977).
22. D. LOHEZ et M. LANNOO "Proc. 7th Int. Vacuum Congress and 3rd Int. Conf. on Solid Surfaces", Ed. R. Dobrozemsky, F. Rudenauer, F.P. Viehböck, A. Breth, Berger (1977), p. 619.
23. D. LOHEZ et M. LANNOO, J. Vac. Sci. Technol. 16, 1236 (1979).
24. D. LOHEZ, M. LANNOO, P. LASRI, L. SOONCKINDT et L. LASSABATERI, Surface Science, 99, 132, (1980).
25. D. LOHEZ, M. LANNOO et G. ALLAN, Solid State Communications, 39, 573 (1981).
26. D. LOHEZ et M. LANNOO, à paraître.
27. J.C. SLATER et KOSTER, Phys. Rev. 94, 1498 (1954).
28. J.N. DECARPIGNY, Rev. Phys. Appl. 15, 661 (1980). Voir aussi les références citées
29. A.G. REVESZ, Phys. Rev. Letters, 27, 1578 (1971).
30. S.T. PANTELIDES et W.A. HARRISON, 13, 2667 (1976).
31. T.H. Di STAFANO et D.E. EASTMAN, Phys. Rev. Letters, 27, 1560 (1971).
32. H. IBACH et J.E. ROWE, Phys. Rev. 10, 710 (1974).
33. T.L. GILBERT, W.J. STEVENS, H. SCHRENK, M. YOSHIMINE et P.S. BAGUS, Phys. Rev. B 8, 5977 (1973).
34. R.B. LAUGHLIN, J.D. JOANNOPOULOS et D.J. CHADI, Phys. Rev. B 20, 5228 (1979).
35. R.N. NUCHO et A. MADHUKAR, Phys. Rev. B 21, 1576 (1980).
36. G. ALLAN et M. LANNOO, Solid State Communications, 28, 733 (1978).
37. J.A.TOSSEL, J. Phys. Chem. Solids, 36, 1273 (1975), 37, 1043 (1976).
38. G. LEMAN, Annales de Phys. 7, 505, (1962).

39. M.F. THORPE et D. WEAIRE, *Phys. Rev. Letters*, 27, 1581 (1971).
40. J. FRIEDEL et M. LANNOO, *J. de Phys.* 34, 483 (1974).
41. W.A. HARRISON "The Physics of the Chemical Bond" (W.H. Freeman and Sons, San Francisco) (1978).
42. J. OLIVIER, P. FAULCONNIER, R. POIRIER, "The Physics of SiO₂ and its interface", ed. par S.T. Pantelides, Pergamon, New-York, (1978), p. 89.
43. Y. IGUCHI, *Science of Light*, 26, 161 (1977).
44. B. FISHER, R.A. POLLAK, T.H. Di STEFANO et W.D. GROBMAN, *Phys. Rev. B* 15, 3193 (1977).
45. E. CLEMENTI et D.L. RAIMONDI, *J. Chem. Phys.*, 38, 2686 (1963).
46. J.N. DECARPIGNY et M. LANNOO, *Phys. Rev. B* 14, 538 (1976).
47. T. SAKURAI et T. SUGANO, *J. Appl. Phys.*, 54, 2889 (1981).
48. I.P. BATRA "The Physics of SiO₂ and its interface", ed. par S.T. Pantelides, Pergamon, New-York, (1978), p. 65.
49. D.S. URCH, *J. Chem. Soc. a.* 3026 (1969).
50. O.A. ERSHOV et A.P. LUKIRSKI, *Soviet Physics Solid State*, 8, 1699, (1967).
51. G. WIECH, *Z. Phys.*, 207, 428 (1967).
52. G. SEMENAUD et M.T. COSTA LIMA, "The Physics of SiO₂ and its interface", ed. par S.T. Pantelides, Pergamon, New-York, (1978), p. 75.
53. J.R. CHELIKOWSKY et M. SCHLÜTER, *Phys. Rev. B* 15, 4020 (1977).
54. S.G. LOUIE, *Solid State Communications*, 34, 723 (1980).
55. L. PAULING, *J. Phys. Chem.*, 53, 361 (1952).
56. W.A. HARRISON, "The Physics of SiO₂ and its interface", ed. par S.T. Pantelides, Pergamon, New-York, (1978), p. 105.
57. R.B. LAUGHLIN, *Phys. Rev. B* 22, 3021 (1980).
58. D.E. RAMAKER, *Phys. Rev. B* 21, 4608, (1980).
59. A. ISHIZAKA, S. IWATA et Y. KAMIGAKI, *Surface Science*, 84, 355 (1979) ; *J. Japan Institute of Metals*, 43, 380, (1979) ; 43, 388, (1979).
60. E. MARTINEZ et F. YNDURAIN, *Phys. Rev. B* 24, 5718 (1981).

61. K.C. PANDEY et J.C. PHILLIPS, Phys. Rev. Lett., 32, 1433 (1974).
62. K.C. PANDEY et J.C. PHILLIPS, Phys. Rev. B 13, 750, (1976).
63. R.B. LAUGHLIN, J.D. JOANNOPOULOS et D.J. CHADI, Phys. Rev. B 21, 5733, (1980).
64. F.J. GRUNTHANER, P.J. GRUNTHANER, R.P. VASQUEZ, B.F. LEWIS, J. MASERJIAN et A. MADHUKAR, Phys. Rev. Lett., 43, 1683, (1979).
65. J. SINGH et A. MADHUKAR, Appl. Phys. Lett., 38, 884 (1981).
66. G.M. GUICHAR , C.A. SEBENNE, G.A. GARRY et M. BALKANSKI, "Proceedings of the Physics of the Semiconductors", Roma (1976), p. 710.
67. G.M. GUICHAR , C.A. SEBENNE et G.A. GARRY, Phys. Rev. Lett. 37, 1158 (1976).
68. G.M. GUICHAR , C.A. SEBENNE, C. THUAULT, "Proceedings 7th Intern. Vacuum Conference", Wien, 1977, ed. R. Dobrosemsky et al, Berger, 1977, p. 623.
69. J.E. ROWE, S.B. CHRISTMAN et H. IBACH, Phys. Rev. Lett., 34, 874 (1975).
70. M. HENZLER, Surface Science, 19, 159 (1970) ; 22, 12 (1970) ; 36, 109 (1973).
71. M. HENZLER et J. CLABES, "Proc. 2nd International Conferences on Solid Surfaces", Kyoto (1974), Japan, J. Appl. Phys. Supp. 2, 2ème partie, 369 (1974).
72. M. SCHLÜTER, K.M. HO, M.L. COHEN, Phys. Rev. B 14, 550 (1976).
73. V.T. RAJAN et M.L. FALICOV, J. Phys. C9, 2533 (1976).
74. K.C. PANDEY et J.C. PHILLIPS, Solid State Communications, 14, 439 (1974).
75. A. SELLONI et E. TOSSATI, Solid State Communications, 17, 387 (1975).
76. E. TOSSATI et P.W. ANDERSON, Solid State Communications, 14, 773, (1974).
77. E. TOSSATI et P.W. ANDERSON, "Proc. 2nd Int. Conf. on Solid Surfaces", Kyoto (1974) Japan, J. Appl. Phys. Supp. 2 , 2ème partie, 369 (1974).
78. J. POLLMANN, Solid State Communc., 34, 587 (1980).
79. D. HANEMAN, Phys. Rev. 121, 1093 (1961) ; 170, 705 (1968).
80. J.C. PHILLIPS, Surface Science, 40, 459 (1974).
81. F. HOTTIER, Thèse 3ème Cycle, Paris, 1976.
82. W.A. HARRISON, Surface Science, 55, 1 (1976).
83. J.A. APPELBAUM et D.R. HAMANN, Phys. Rev. B 12, 1410 (1975).

84. G. CHIAROTTI, S. NANNARONE, R. PASTORE et P. CHIARADIA, *Phys. Rev. B* 4, 3998 (1971).
85. J.E. ROWE, *Phys. Rev. Lett.*, 46, 400 (1974).
J.E. ROWE et H. IBACH, *Phys. Rev. B* 32, 421 (1974).
86. L.F. WAGNER et W.E. SPICER, *Phys. Rev. Lett.*, 28, 1381 (1972).
87. G.M. GUICHAR, G.A. GARRY et C.A. SEBENNE, *Surface Science*, 85, 326 (1979).
88. R. HIRABAYASHI, *J. Phys. Soc. Japan*, 27, 1475 (1969).
89. P.E. GREGORY, W.E. SPICER, S. CIRACI et W.A. HARRISON, *Appl. Phys. Lett.*, 25, 511 (1974).
90. J.D. LEVINE et P. MARK, *Phys. Rev.* 144, 751 (1966).
91. J.D. LEVINE et S.F. FREEMAN, *Phys. Rev. B* 2, 3255 (1970).
92. E. LOUIS et F. YNDURAIN, *Phys. Stat. Sol.* 57, 175 (1973).
93. J.N. DECARPIGNY, Thèse de 3ème Cycle, Lille (1973).
94. J.A. VAN VECHTEN, *Phys. Rev.* 182, 891 (1969).
95. J.C. PHILLIPS, *Rev. Mod. Phys.*, 42, 317 (1970).
96. C.A. COULSON, L.B. REDEI et D. STOCKER, *Proc. Roy. Soc.*, 270, 357 (1962).
97. R.O. JONES, *Phys. Rev. Lett.*, 20, 992 (1968).
98. R.O. JONES, "The Structure and Chemistry of Solid Surfaces", ed. G.A. SOMORJAI, Willey, New-York, (1969), p. 14-1.
99. D. KALKSTEIN et P. SOVEN, *Surface Sci.*, 26, 85 (1971).
100. J.P. LELIEUR et G. LEMAN, *J. Physique*, 27, 549 (1966).
101. F. HERMAN, R.L. KORTUM, C.D. KUGLIN, R.A. SHORT, *J. Phys. Soc. Japan*, suppl. 21, 7 (1966).
102. D. LOHEZ et M. IANNOO, *J. Physique*, 35, 647 (1974).
103. G.M. GUICHAR, C.A. SEBENNE et C. THUAULT, *J. Vac. Sci. Technol.*, 16, 1212, (1979).
104. A. HUIJSER et J. VAN LAAR, *Surface Science*, 59, 202 (1979).
105. J. VAN LAAR, A. HUIJSER, T.L. VAN ROOY, *J. Vac. Sci. Technol.*, 14, 894, (1977).
106. F. HOTTIER, J.B. THEETEN, A. MASSON et J.L. DOMANGE, *Surface Science*, 55, 563 (1977).

107. P. SKEATH, W.A. SAPERSTEIN, P. PIANETTA, I. LINDAU, W.E. SPICER et P. MARK, J. Vac. Sci. Technol. 15, 1219 (1978).
108. P. MARK, P. PIANETTA, I. LINDAU et W.E. SPICER, Surf. Sci., 69, 735 (1977).
109. M.S. DAW et D.L. SMITH, Phys. Rev. B 20, 5150 (1979).
110. E. LOUIS, C. MENENDEZ et J.A. VERGES, Phys. Rev. B 24, 3474 (1981).
111. P.W. CHYE, C.Y. SU, I. LINDAU, C.M. GARNER, P. PIANETTA et W.E. SPICER, Surf. Sci., 88, 439 (1979).
112. D.J. CHADI et M.L. COHEN, Physica Status Solidi (b), 68, (1975), 405.
113. S.L. CUNNINGHAM, Phys. Rev. B 10, 4988 (1974).
114. K.C. PANDEY et J.C. PHILLIPS, Phys. Rev. Lett., 34, 1450 (1975).
115. J. MASSIES, P. DEVOLDERE et N.T. LINH, J. Vac. Sci. Technol., 16, 1244 (1979).
116. B. DJAFARI-ROUHANI, L. DOBRZYNSKI, F. FLORES, M. LANNOO et C. TEJEDOR, Solid State Commun., 27, 29 (1978).
117. J.A. APPELBAUM, G.A. BARAFF et D.R. HAMANN, Phys. Rev. B 14, 1623 (1976).
118. D.J. CHADI, Phys. Rev. B 19, 2064 (1979).
119. C. CALANDRA et G. SANTORO, J. Phys. C 9, L 51 (1976).
120. M. TOSI, Solid State Physics, Ed. F. Seitz et D. Turnbull, Academic Press, New-York, 16, 1, 1964).
121. W.E. SPICER, P.W. CHYE, P.R. SKEATH, C.Y. SU et I. LINDAU, J. Vac. Sci. Technol., 16, 1422 (1979).
122. W. MÖNCH, J. Vac. Sci. Technol., 16, 1238 (1979).
123. M. BUCHEL et H. LÜTH, Phys. Stat. Solidi b 94, K 165 (1979).
124. P. MASRI et M. LANNOO, Surf. Sci., 52, 377 (1975).



RESUME

On calcule la structure électronique des composés SiO_x et des défauts de surface des semiconducteurs IV et III-V, dans une approximation de liaisons fortes, par la méthode des interactions effectives. On rappelle tout d'abord le principe de la méthode et ses justifications formelles. On calcule ensuite les limites de bande de SiO_2 sous forme analytique. On utilise les expressions obtenues pour ajuster les paramètres du calcul à la structure de bande expérimentale. On calcule les densités d'états partielles et totales de SiO_2 que l'on compare aux résultats expérimentaux de photoémission et d'émission X. On étend ce traitement à SiO_x . On discute les résultats obtenus. On montre ensuite que la structure électronique d'une surface à défauts peut être calculée à l'aide d'un réseau bidimensionnel d'orbitales pendantes traité en liaisons fortes. On calcule les paramètres du modèle bidimensionnel. A partir des résultats obtenus, on propose une classification simple des défauts de surface. Sur la base d'un argument d'équilibre électrostatique de la surface, on déduit une règle simple d'occupation des états de défauts. On discute enfin quelques résultats expérimentaux à la lumière de nos résultats.

MOTS CLES

- STRUCTURE ELECTRONIQUE.
- METHODE LCAO-MO.
- SEMICONDUCTEUR. 4, 3-5, 4-6
- DEF AUT SURFACE.