

50376
1973
209

50376
1973
209

THESE

Présentée

à l'Université de Lille Annapes
Pour obtenir le titre de Docteur 3^e Cycle

Spécialité: Physique des Solides

par

Jean-Noël DECARPIGNY

Ingénieur I S E N



Etude du transfert de charge dans les composés

III V et II VI

par une méthode de liaisons fortes

Soutenue le 5 Mars 1973 devant la commission d'examen

MM ESCAIG Président

SALMER Examineurs

LANNOO

FRIEDEL Invité

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Gérard LEMAN qui m'a accepté dans son laboratoire.

Monsieur Michel LANNOO m'a guidé dans ce travail que j'ai pu réaliser essentiellement grâce à son aide et son amitié constantes. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

Je remercie Messieurs ESCAIG et SALMER de l'Université de Lille, Monsieur le Professeur FRIEDEL de l'Université Paris-Sud (Orsay) qui se sont intéressés à ce travail et ont accepté de former le Jury.

Je remercie également tous les membres de l'équipe de Physique des Solides, particulièrement Monsieur Pierre LENGART, pour nos fructueuses et amicales discussions et toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse, notamment au travail d'impression.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. Description du cristal parfait	4
I.1. Détermination des charges dans l'approximation moléculaire	4
I.1.1. Description du modèle	4
I.1.2. Equation de self-consistence	6
I.1.3. Choix des paramètres. Résultats	7
I.1.4. Discussion	13
I.2. Détermination des charges compte-tenu de l'élargissement des niveaux	13
I.2.1. Détermination de q_A en fonction de ϵ_a et ϵ_b	14
I.2.2. Détermination self-consistente de q_A	17
I.2.3. Discussion	19
I.3. Caractère p sur les atomes A et B Emission X.	21
I.3.1. Détermination du caractère p sur A et B	21
I.3.2. Résultats	24
I.4. Conclusion et possibilité d'application à la structure amorphe.	25
CHAPITRE II. Application à l'étude des variations de charge au voisinage de défauts	27
II.1. Variations de charge au voisinage d'une lacune	28

	Pages
II.1.1. Mise en équation du problème	29
II.1.2. Traitement de la lacune B	31
II.1.3. Traitement de la lacune A	32
II.1.4. Résultats	33
II.2. Variations de charge dues à une surface (110)	39
II.3. Discussion	46
CONCLUSION	49
APPENDICES	51
BIBLIOGRAPHIE	70

INTRODUCTION

Ces dernières années la structure électronique des semi-conducteurs de type IV, III V et II VI a fait l'objet de nombreux travaux. Parmi les méthodes utilisées, on peut citer plus particulièrement celle des pseudopotentiels qui a permis d'obtenir des renseignements précis et systématiques sur la forme des bandes d'énergie [1,2,3]. De plus, les travaux de Phillips et de ses collaborateurs [4,5,6] ont clarifié la notion d'ionocité et permis d'obtenir des corrélations très nettes entre celle-ci et un grand ensemble de données expérimentales.

Cependant, les méthodes qui conviennent particulièrement aux systèmes cristallins perdent de leur intérêt et deviennent difficiles à utiliser lorsque la symétrie de translation est rompue. C'est le cas pour les systèmes amorphes ainsi que pour les défauts de structures. Pour ces problèmes, la manière la plus simple de procéder est alors de recourir à l'approximation des liaisons fortes qui permet d'obtenir des résultats simples et qualitativement corrects. Ceci s'est avéré exact pour les lacunes dans les covalents où des modèles de liaisons rompues ont permis d'interpréter les résultats expérimentaux de façon très satisfaisante [7,8]. Il pourrait en être de même dans les amorphes où un hamiltonien de liaisons fortes a permis à Thorpe et Weaire [9] d'obtenir des informations sur l'existence d'une bande interdite, ces résultats ayant d'ailleurs fait l'objet de généralisations [10].

Nous nous proposons ici d'utiliser la méthode des liaisons fortes pour la détermination self-consistante des charges dans les composés III V et II- VI, cristallins ou amorphes, et des variations de ces charges au voisinage de défauts, essentiellement la lacune et la surface (110).

Le but recherché est donc tout d'abord d'obtenir un modèle décrivant suffisamment bien le cristal parfait pour que son application aux défauts donne des résultats dignes d'intérêt.

Ensuite, ce modèle, sous sa forme la plus simple, est appliqué à ces défauts. Ceci permet d'établir quelques caractéristiques générales : forte réaction du cristal aux variations de charge, positions relatives des niveaux d'énergie associés aux états liés. Enfin, à l'aide de ces résultats, il est possible de discuter les diverses extensions du modèle.

Dans un premier chapitre, nous décrivons un modèle utilisé antérieurement par Coulson, Redei et Stocker [11], qui consiste en une approximation moléculaire, où l'on ne tient compte que des interactions entre orbitales sp^3 premières voisines et pointant l'une vers l'autre. En modifiant certains de leurs paramètres nous obtenons des résultats en nettement meilleur accord avec ceux du modèle spectroscopique de Phillips. Ensuite, nous tenons compte des interactions entre orbitales sp^3 d'un même atome. Ce terme élargit les niveaux liants et antiliants du modèle moléculaire en bandes comme l'ont décrit Leman et Friedel [12] pour les covalents. Par un développement en série de la fonction de Green [13] nous analysons son influence sur les charges et sur l'ionnité. Enfin, nous comparons ces résultats à l'expérience, étudiant essentiellement le problème de l'émission X dans ces composés. Ceci demande la détermination du caractère p sur les cations et les résultats obtenus sont comparables à ceux de l'expérience [14]. Nous étudions également la possibilité d'extension des résultats au matériau amorphe.

Dans le second chapitre nous appliquons le modèle moléculaire à deux types de défauts de structure. Pour la lacune, nous déterminons la variation de charge sur les premiers voisins, la perturbation apportée

étant limitée aux seconds voisins. Nous obtenons également la position des états liés, et étudions l'influence des divers paramètres, potentiels d'ionisation atomiques et intégrale de résonance. Pour la surface (110), nous déterminons la variation de charge dans le plan de surface et également la position des états liés. Ici la perturbation est limitée au plan de surface.

Nous discutons enfin les diverses approximations.

Le problème de la limitation de la variation de charge aux premiers et seconds voisins est pratiquement résolu en considérant les résultats numériques obtenus. Par contre, on étudiera de façon plus détaillée l'influence des termes de Madelung, et surtout, de l'élargissement en bandes des niveaux moléculaires, qui peut modifier fortement la self-consistence des calculs effectués.

CHAPITRE I

DESCRIPTION DU CRISTAL PARFAIT

I.1 Détermination des charges dans l'approximation moléculaire.

Nous rappelons tout d'abord les données essentielles du modèle de Coulson, Redei et Stocker [11] puis nous précisons les modifications apportées du point de vue du choix des paramètres, développant la comparaison de nos résultats avec ceux du modèle spectroscopique de Phillips [4].

I.1.1 Description du modèle.

On traite les semi-conducteurs de type IV, III-V et II-VI dans l'approximation des liaisons fortes. On adoptera pour ces composés la notation générale $A^N B^{8-N}$, A étant l'élément le plus électronégatif. Les valeurs possibles pour N seront donc 4,5 ou 6.

A partir des orbitales atomiques S et P on forme des orbitales hybridées sp^3 . Si φ_A et φ_B représentent deux de ces orbitales premières voisines et pointant l'une vers l'autre (fig. 1), on ne considère dans l'approximation moléculaire, que les éléments de matrice :

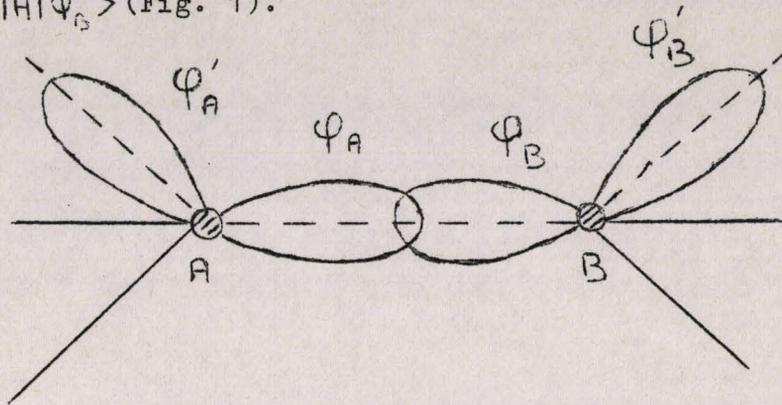
$$\alpha_A = \langle \varphi_A | H | \varphi_A \rangle$$

$$\alpha_B = \langle \varphi_B | H | \varphi_B \rangle$$

$$\beta = \langle \varphi_A | H | \varphi_B \rangle$$

(1)

H étant l'hamiltonien du système. On néglige à ce stade $\langle \varphi_A | H | \varphi'_A \rangle$ et $\langle \varphi_B | H | \varphi'_B \rangle$ (Fig. 1).



Dans ces conditions, le cristal se réduit à une collection de molécules A.B., les orbitales moléculaires étant construites à l'aide de φ_A et φ_B . Négligeant les recouvrements entre ces dernières, l'orbitale moléculaire liante s'écrit :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} (\varphi_A + \lambda \varphi_B) \quad (2)$$

et l'orbitale anti-liante :

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} (\lambda \varphi_A - \varphi_B) \quad (3)$$

Considérant l'orbitale liante ψ , une fraction $\frac{1}{1+\lambda^2}$ d'un électron décrit par ψ est sur l'atome A, une fraction $\frac{\lambda^2}{1+\lambda^2}$ sur B.

Chaque atome étant engagé dans quatre liaisons, à raison de deux électrons par liaison, les charges atomiques, exprimées en unités de $|e|$ sont :

$$q_A = \frac{N\lambda^2 - (8-N)}{1+\lambda^2} \quad (4)$$

$$q_B = -q_A$$

Faisant varier λ de 0 à 1, la liaison passe de la forme ionique pure à la forme covalente pure. Ainsi, par exemple, pour un matériau de type II-VI, pour lequel $N = 6$, $\lambda = 0$ correspond à $\Psi = \varphi_A$ et $q_A = -2$, liaison purement ionique, et $\lambda = 1$ correspond à $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_A + \varphi_B)$ avec $q_A = 2$, liaison purement covalente, charge orbitale sp^3 des atomes A et B étant occupée par un électron.

I. 1.2 Equation de self-consistence.

Les termes α_A et α_B représentent respectivement l'énergie d'extraction d'un électron de l'atome A et de l'atome B, ces atomes étant considérés dans l'état d'hybridation et de charge qu'ils ont dans le cristal. α_A et α_B sont donc des fonctions de q_A et q_B que l'on peut développer au premier ordre sous la forme :

$$\begin{aligned}\alpha_A &= \alpha_A^0 + q_A \alpha'_A \\ \alpha_B &= \alpha_B^0 + q_B \alpha'_B\end{aligned}\tag{5}$$

Si on admet que ces termes sont purement intra-atomiques, alors on peut écrire :

$$\begin{aligned}\alpha'_A &= \alpha_A^0 + E_A \\ \alpha'_B &= \alpha_B^1 - \alpha_B^0\end{aligned}\tag{6}$$

où α^0 est une énergie de première ionisation, α^1 une énergie de seconde ionisation et E une affinité électronique. Ce type de développement a été utilisé par Moffitt [15] dans le traitement de problèmes moléculaires.

Toutefois, l'existence d'excès et de défauts de charge fait apparaître des termes coulombiens qui, dans une approximation ponctuelle, sont des termes de Madelung. Notant D et D' ces termes, respectivement sur un atome A et sur un atome B, on a, compte tenu de $q_B = -q_A$ (Appendice I) :

$$\begin{aligned}D &= p q_A \\ D' &= p q_B\end{aligned}\tag{7}$$

On peut alors écrire les équations séculaires :

$$\begin{aligned}\alpha_A - E + \lambda \beta &= 0 \\ \lambda(\alpha_B - E) + \beta &= 0\end{aligned}\tag{8 a}$$

avec

$$\begin{aligned}\alpha_A &= \alpha_A^0 + (\alpha'_A + P) q_A \\ \alpha_B &= \alpha_B^0 + (\alpha'_B + P) q_B\end{aligned}\tag{8 b}$$

On en déduit les niveaux liant et antiliant :

$$E_{\nu c} = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \pm \left[\left(\frac{\alpha_A - \alpha_B}{2} \right)^2 + \beta^2 \right]^{1/2}\tag{9}$$

et :

$$\lambda^2 \beta + \lambda(\alpha_A - \alpha_B) - \beta = 0\tag{10}$$

Remplaçant dans α_A et α_B les charges par leurs expressions (4) en fonction de λ , l'équation (10) devient une équation du quatrième degré en λ dont on peut extraire une racine réelle comprise entre 0 et 1. La connaissance de cette racine détermine q_A, q_B d'où α_A, α_B et les niveaux liant et antiliant.

I.1.3 Choix des paramètres. Résultats.

Phillips utilise une description spectroscopique des semi-conducteurs qui sont caractérisés par un couple (\bar{E}_h, C) obtenu en décomposant le gap moyen E_g en une partie homopolaire E_h et une partie hétéropolaire C , ces quantités vérifiant la relation (Appendice 2) :

$$E_g^2 = E_h^2 + C^2\tag{11}$$

En admettant que la distance entre les niveaux liant et

antiliant obtenus ci-dessus représente ce gap moyen E_g , on peut l'exprimer sous la forme :

$$E_g^2 = 4\beta^2 + (\alpha_A - \alpha_B)^2 \quad (12)$$

On trouve donc également une partie homopolaire :

$$E_h = 2|\beta| \quad (13)$$

et une partie hétéropolaire :

$$C = |\alpha_A - \alpha_B| \quad (14)$$

Ceci permettra une comparaison de nos résultats.

Pour les termes intraatomiques on a directement utilisé les valeurs données par Coulson. ρ a été calculé en prenant une constante de Madelung effective égale à 0,8 au lieu de 1,64 (Appendice I).

Dans un premier temps, l'intégrale de résonance β a été déterminée à partir de l'énergie de cohésion des covalents purs, comme l'avait fait Coulson. Ceci a permis de retrouver ses résultats et les valeurs de C correspondantes. Celles-ci sont toutefois trop faibles, en comparaison de celles données par Phillips. On a alors choisi de déterminer β à partir du terme E_h spectroscopique à l'aide de la relation (13). En outre, il a paru intéressant de connaître l'influence des divers paramètres, en vue, par exemple, de l'application du modèle à l'étude de défauts. De ce fait, on a également déterminé α_A et C négligeant le terme de Madelung ($D = D' = 0$). Enfin, dans le cas de BN, on a étudié la variation de C en fonction de l'intégrale de résonance puis des potentiels d'ionisation.

Le tableau I donne les valeurs de α_A avec puis sans le terme de Madelung, la courbe $C = f(C_s)$, C_s étant le terme hétéropolaire déduit de la méthode spectroscopique de Phillips (Fig.2) et enfin $C = f(\beta)$ et $C = f(\alpha_B^0, \alpha_B')$ à α_A^0, α_A' donnés. (Fig. 3 et 4).

Nature	q_A	$q_A (D=D'=0)$	$q_A(\text{Coulson})$
BN	- 0,57	- 0,34	- 0,43
AlP	- 0,71	- 0,42	- 0,46
GaAs	- 0,69	- 0,41	- 0,46
ZnSe	- 0,57	- 0,40	- 0,47
InSb	- 0,71	- 0,43	- 0,46
CdTe	- 0,59	- 0,43	- 0,47

Tableau 1

Valeurs des charges pour quelques composés :

(1) Modèle complet (2) Même modèle avec $D = D' = 0$

(3) Modèle de Coulson.



Figure 2

$C = f(C_S)$

- (1) Coulson
- (2) Modèle moléculaire $D = D' = 0$
- (3) Modèle moléculaire tenant compte de D et D'

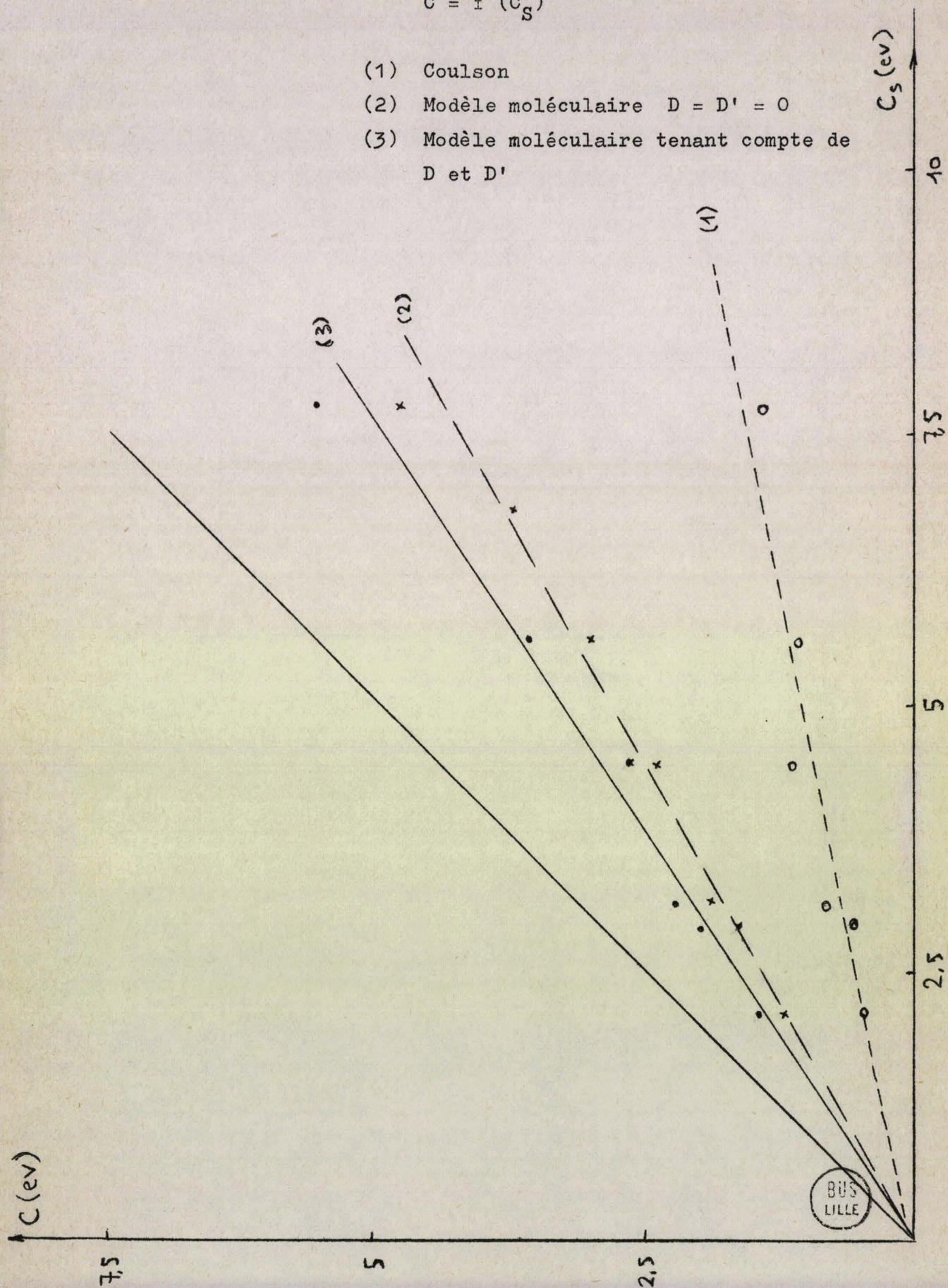
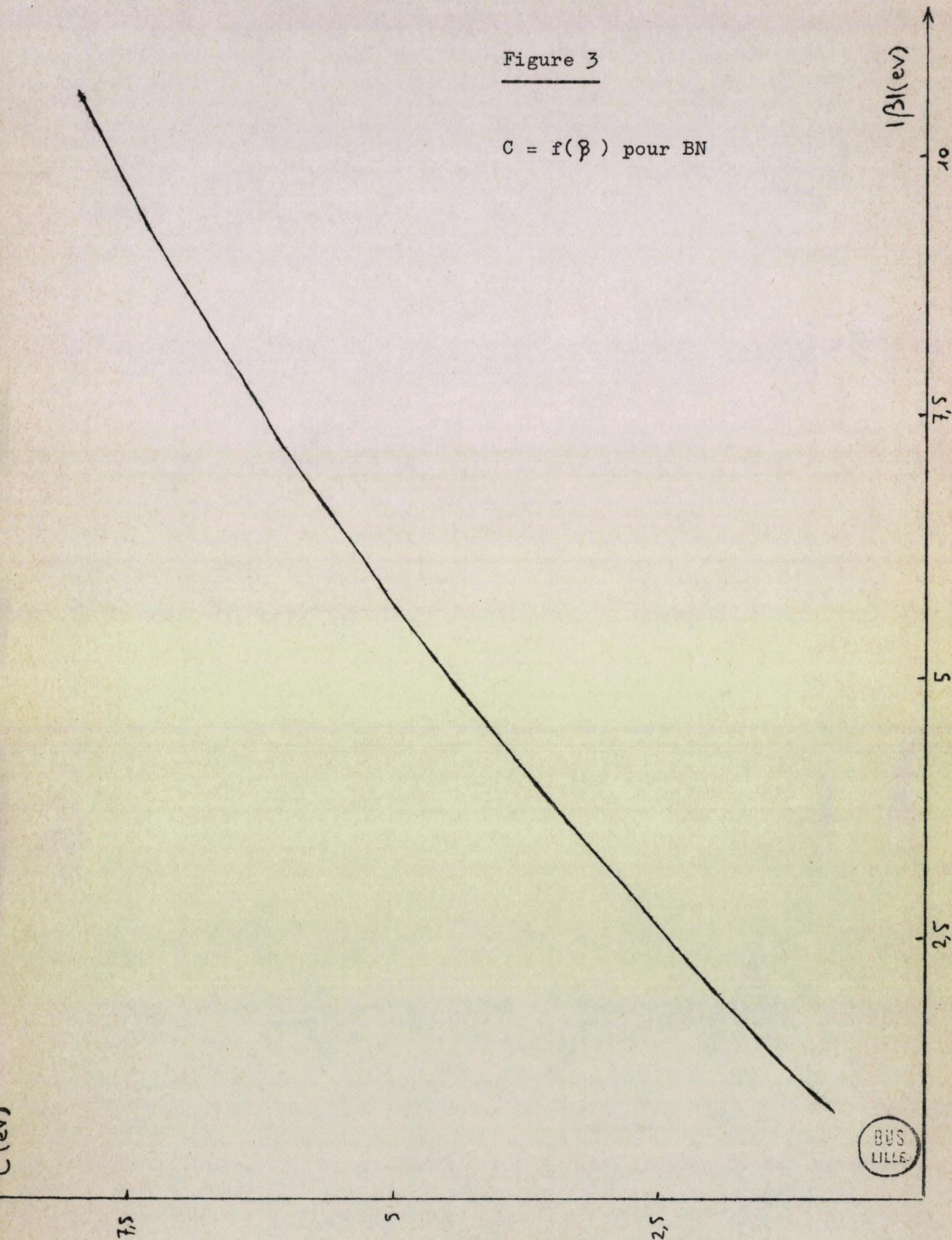


Figure 3

$C = f(\beta)$ pour BN



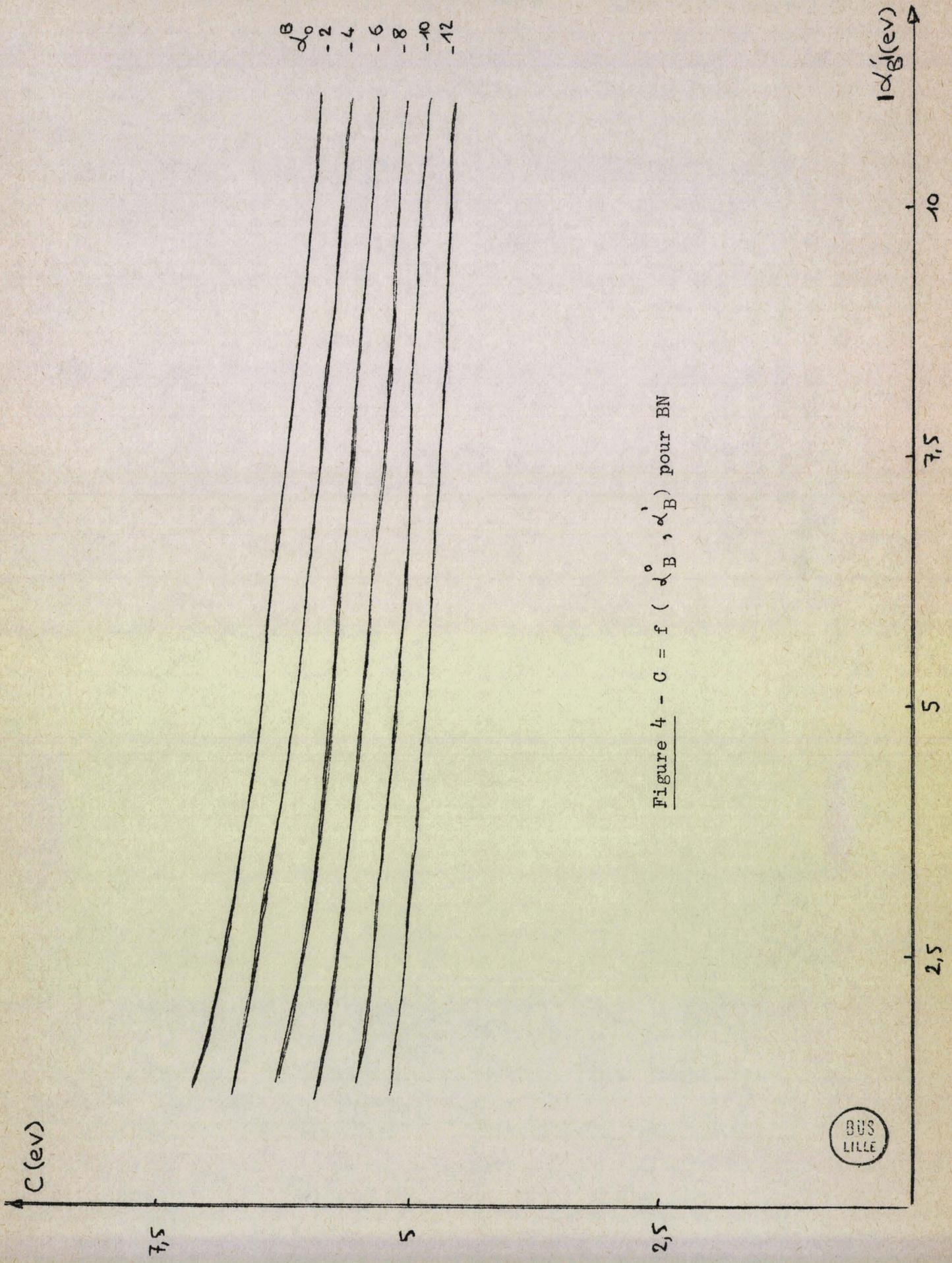


Figure 4 - $C = f(\alpha_B^0, \alpha_B)$ pour BN



I. 1.4 Discussion.

On obtient dans tous les cas un sens de transfert de l'atome III (ou II) vers l'atome V (ou VI), la charge transférée étant de l'ordre de 0,5 électron. La comparaison à des résultats expérimentaux sera faite ultérieurement dans ce chapitre. Toutefois, à ce stade, on peut déjà noter un accord correct avec le modèle spectroscopique de Phillips. En particulier, l'amélioration est nette par rapport aux résultats de Coulson et ceci tient essentiellement au choix de la valeur de β . En effet, ce terme seul s'oppose en transfert de charge et son influence sur C est importante (Fig. 3).

Une détermination plus précise de D et D' et un meilleur choix des termes intraatomiques ne paraît pas devoir modifier de façon importante les résultats, C étant peu sensible à ces paramètres (Fig. 4). Enfin, on peut noter qu'en négligeant D et D', le sens de transfert et l'ordre de grandeur des charges restent identiques à ceux du modèle complet, de même pour la valeur de C, comme le montre la courbe (2) de la Figure (2). Ce dernier point est intéressant car il permettra une simplification importante lorsque l'on étudiera les variations de charge au voisinage de défauts.

Toutefois, on n'a obtenu dans ce modèle que des niveaux "moléculaires" liant et antiliant. Il paraît important de déterminer l'effet de l'élargissement en bandes de ces niveaux. C'est l'objet de la section suivante.

I.2 Détermination des charges compte-tenu de l'élargissement des niveaux.

Les premiers termes significatifs donnent lieu à un élargissement en bandes sont :

$$\begin{aligned} \epsilon_a &= - \langle \varphi_A | H | \varphi'_A \rangle \\ \epsilon_b &= - \langle \varphi_B | H | \varphi'_B \rangle \end{aligned} \quad (15)$$

où φ'_A et φ'_B désignent respectivement les orbitales de A et B n'appartenant pas à la liaison AB considérée. (Fig. 1).

Dans une approximation intra-atomique $4 \epsilon_a$ et $4 \epsilon_b$

représentent l'énergie de promotion $E_p - E_s$ nécessaire pour faire passer un électron de l'état S à l'état p . Pour les covalents, la structure de bandes compte tenu de ce terme a été calculée par Leman et Friedel [12]. L'effet essentiel est l'élargissement des niveaux liant et antiliant en une bande de valence et une bande de conduction. (Appendice 2).

Mais il modifie également la répartition des charges sur les atomes A et B , donc le self consistence du calcul précédent. Si les équations séculaires (8) restent correctes, la définition de q_A et q_B par la relation (4) ne l'est plus. Dans la suite on se propose donc de déterminer une nouvelle expression de q_A en utilisant un développement en série de la fonction de Green décrit dans [13]. Il sera alors possible de déterminer à nouveau la distribution de charge.

I. 2.1 Détermination de q_A en fonction de ϵ_a et ϵ_b .

Soit H l'hamiltonien du problème à ϵ nul, g la résolvante associée :

$$g = \frac{1}{E - H} \quad (16)$$

Les seuls éléments de matrice nécessaires à la résolution du problème sont :

$$\begin{aligned} g_{aa} &= \langle \varphi_A | g | \varphi_A \rangle \\ g_{bb} &= \langle \varphi_B | g | \varphi_B \rangle \\ g_{ab} &= \langle \varphi_A | g | \varphi_B \rangle \end{aligned} \quad (17)$$

Choisissant l'origine des énergies en $\frac{\alpha_A + \alpha_B}{2}$ et posant :

$$R = \left[\left(\frac{\alpha_A - \alpha_B}{2} \right)^2 + \beta^2 \right]^{1/2} \quad (18)$$

on déduit :

$$\begin{aligned} g_{aa} &= \frac{E - R f}{E^2 - R^2} \\ g_{bb} &= \frac{E + R f}{E^2 - R^2} \end{aligned}$$

$$g_{ab} = g_{ba} = - \frac{2R\lambda}{(1+\lambda^2)(E^2-R^2)}$$

où

$$f = \frac{1-\lambda^2}{1+\lambda^2} \quad (19)$$

La résolvante G tenant compte de ϵ sera :

$$G = \frac{1}{E - H - V} \quad (20)$$

où V représente la perturbation due aux interactions ϵ . On peut la développer en série par la relation :

$$G = \sum_{n=0}^{\infty} g(Vg)^n \quad (21)$$

A l'aide de la figure (5) on peut calculer G_{aa} et G_{bb} au second ordre en ϵ . On obtient :

$$\begin{aligned} G_{aa} &= g_{aaa} + 3\epsilon_a^2 g_{aaa}^3 + 3\epsilon_b^2 g_{aab}^2 g_{bb} \\ G_{bb} &= g_{bbb} + 3\epsilon_b^2 g_{bbb}^3 + 3\epsilon_a^2 g_{obb}^2 g_{aa} \end{aligned} \quad (22)$$

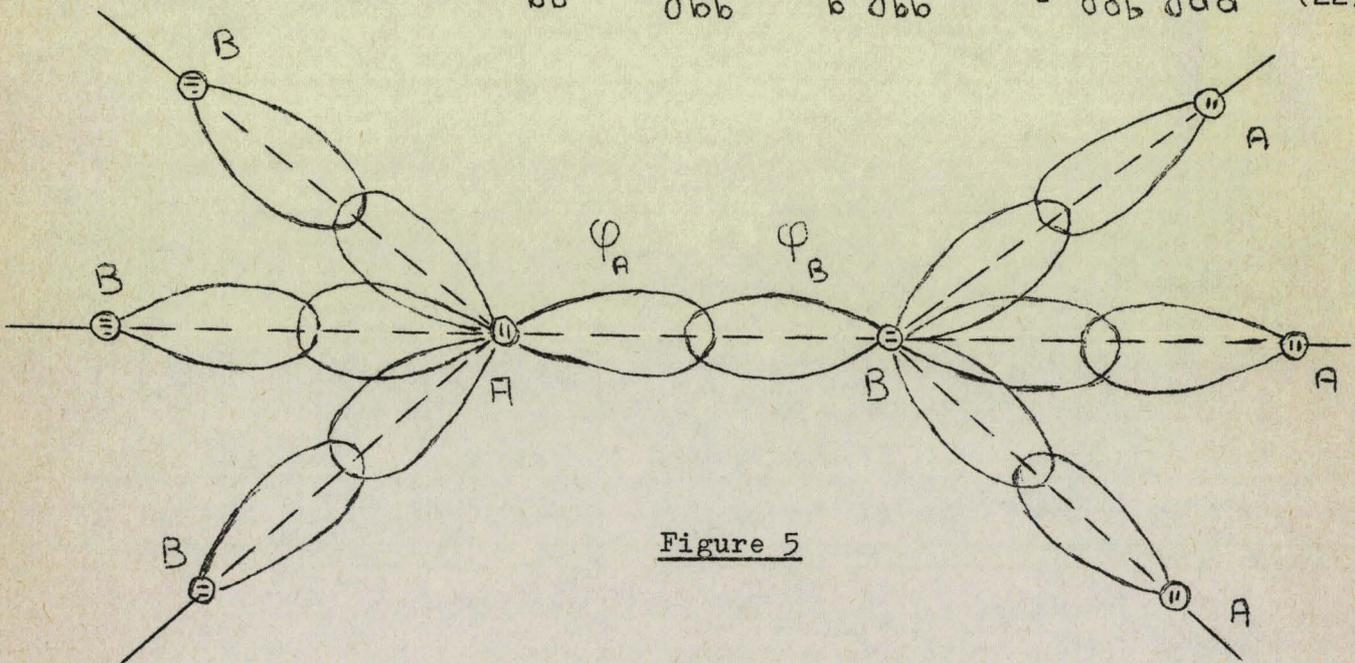


Figure 5

On cherche à écrire ces éléments de matrice au même ordre en ϵ sous la forme :

$$G_{i,i} = \sum_R \frac{A_{R,i}}{E - E_{R,i}} \quad (23)$$

où les $E_{R,i}$ sont des pôles simples. On obtient alors une représentation de la densité d'états $n(E)$ en fonctions delta, suivant la relation :

$$n(E) = \sum_{R,i} A_{R,i} \delta(E - E_{R,i}) \quad (24)$$

La somme des $A_{R,i}$ sur la bande de volume, qui est représentée dans ce modèle par l'ensemble des niveaux au voisinage de $-R$, donne la proportion d'électron sur l'atome i .

Ce calcul a été mené (Appendice 3) et les répartitions d'un électron sur les atomes A et B sont :

$$\begin{aligned} P_A &= \frac{1}{2}(1+f) - \frac{gf(1-f^2)(\epsilon_a^2 + \epsilon_b^2)}{16R^2} \\ P_B &= \frac{1}{2}(1-f) + \frac{gf(1-f^2)(\epsilon_a^2 + \epsilon_b^2)}{16R^2} \end{aligned} \quad (25)$$

On note que, si on néglige ϵ_a et ϵ_b , ces expressions sont identiques à celles déduites en I.1.13 pour les populations électroniques sur φ_A et φ_B dans l'orbitale moléculaire Ψ .

On détermine alors une nouvelle expression des charges valable à l'ordre deux en ϵ_a et ϵ_b :

$$\begin{aligned} q_A &= N - 2P_A \\ q_A &= [N - 4(1+f)] + \frac{gf(1-f^2)(\epsilon_a^2 + \epsilon_b^2)}{2R^2} \quad (26) \\ q_B &= -q_A \end{aligned}$$

I.2.2 Détermination self-consistante de q_A .

La relation (26) permet d'écrire :

$$q_A = w_0(q_A) + \epsilon^2 w_1(q_A)$$

avec :

$$\epsilon^2 = \epsilon_0^2 + \epsilon_b^2 \quad (27)$$

Notons q_A^0 la charge obtenue lorsque l'on considère $\epsilon = 0$ et :

$$q_A^1 = q_A - q_A^0 \quad (28)$$

On peut développer l'expression de q_A sous la forme :

$$q_A = w_0(q_A^0) + q_A^1 \left(\frac{dw_0}{dq_A} \right)_{q_A^0} + \epsilon^2 w_1(q_A^0) \quad (29)$$

Or :

$$w_0(q_A^0) = q_A^0 \quad (30)$$

On peut alors déduire :

$$q_A^1 = \frac{\epsilon^2 w_1(q_A^0)}{1 - \left(\frac{dw_0}{dq_A} \right)_{q_A^0}} \quad (31)$$

soit, en remarquant que :

$$f = \frac{\alpha_B - \alpha_A}{2R} \quad (32)$$

$$q_A^1 = \frac{9\epsilon^2\beta^2}{4R_0^3} \frac{\alpha_B(q_B^0) - \alpha_A(q_A^0)}{R_0^3 - 2\beta^2(\alpha'_A + \alpha'_B)} \quad (33)$$

Hormis ξ , les différents termes intervenant dans cette relation ont été ou bien utilisés, ou bien calculés dans la section précédente. Il reste donc à déterminer ξ . Dans une première approximation on considère que pour des éléments d'une même période, l'énergie de promotion est pratiquement constante. Pour des composés formés de deux éléments d'une même période ξ_a et ξ_b sont donc identiques et on les détermine par l'intermédiaire de l'élément purement covalent de cette période. Connaissant β pour celui-ci on peut déterminer ξ de façon à obtenir une valeur correcte de la bande interdite W , qui, dans le modèle de Leman et Friedel est donnée par :

$$W = 2|\beta| - 4|\xi| \quad (34)$$

Utilisant pour W les valeurs expérimentales on obtient pour ξ les valeurs données ci-dessous. (Tab. 2).

Elément	$2 \beta = E_p$	W	$4 \xi $
C	13,6	5,4	8,2
Si	4,8	1	3,8
Ge	4,3	0,7	3,6
Sn	3,1	0	3,1

Tableau 2

Détermination de l'énergie de promotion.

A partir de ces valeurs de ξ , on peut alors calculer les valeurs des charges (Tab. 3) et tracer le diagramme $C = f(C_s)$ (Fig.6).

Nature	Q_A^0	Q_A^1	Q_A
BN	- 0,57	0,045	- 0,52
AlP	- 0,71	0,046	- 0,66
GaAs	- 0,69	0,043	- 0,65
ZnSe	- 0,57	0,035	- 0,53
InSb	- 0,71	0,047	- 0,66
CdTe	- 0,59	0,041	- 0,55

Tableau 3

Valeurs des charges pour quelques composés. (1) Modèle moléculaire. (2) Variations de charge dues à l'élargissement en bandes (3) Résultats du modèle complet.

I.2.3 Discussion.

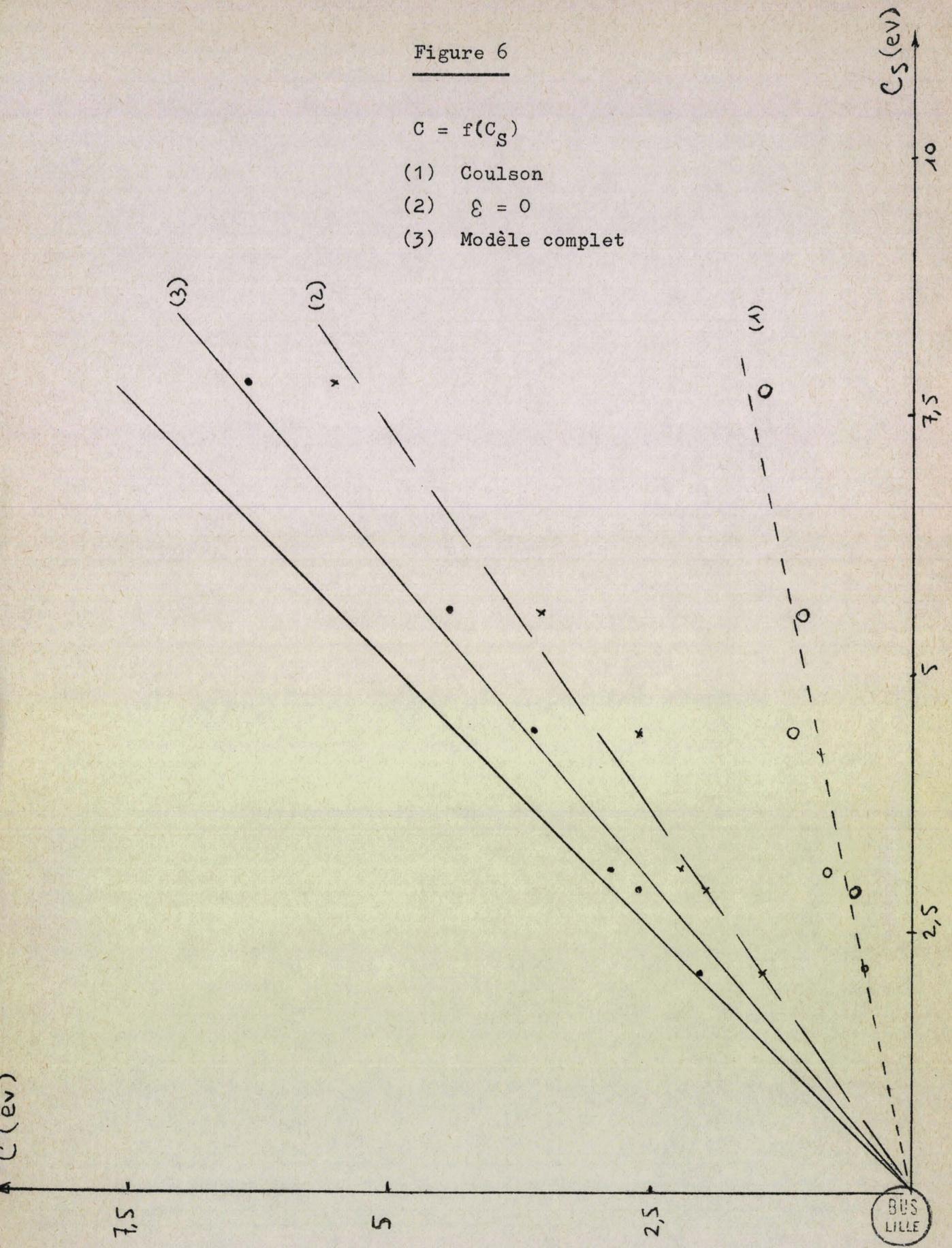
Comme le montre la figure 6, l'introduction du terme ϵ améliore l'accord avec le modèle spectroscopique de Phillips, en s'opposant, comme l'intégrale de résonance, au transfert de charge. Ce résultat était d'ailleurs prévisible. En effet, ϵ couple les deux états moléculaires, liant et antiliant. Or, pour une même valeur de λ , l'état antiliant correspond à un transfert de charge opposé à celui de l'état liant. Toutefois, le sens du transfert et l'ordre de grandeur des charges ne sont pas modifiés. Il faut noter en outre que ϵ_0 est en général supérieur à ϵ , au contraire de ϵ_b , ce qui diminuerait encore Q_A et améliorerait de nouveau l'accord entre C et C_S .

D'autre part, le transfert de charge est lié à une propriété moyenne de la bande de valence. Il est donc intéressant de noter que celle-ci, bien que trop étroite, a une forme correcte, dans ce modèle. De plus, l'introduction d'interactions plus lointaines, qui l'améliorerait, ne devrait pas trop modifier les résultats obtenus.

Figure 6

$C = f(C_S)$

- (1) Coulson
- (2) $\xi = 0$
- (3) Modèle complet



Enfin, il est possible de comparer les résultats obtenus à l'expérience. Des mesures de charge ont été faites dans les III-V par Hass et Hennis [16] en étudiant le spectre de réflexion infra-rouge de ces composés. Les valeurs obtenues, comprises entre 0,3 et 0,6 électron, sont du même ordre de grandeur que celles calculées ci-dessus. Toutefois, cette méthode ne permet pas de déterminer le sens de transfert. Par contre, deux mesures récentes permettent d'atteindre ce dernier et semblent confirmer les résultats de notre modèle : celle du facteur de structure F_{222} dans GaAs [17] et celle des intensités intégrales d'émission X de Ge, Ga et Zn dans Ge, GaAs et ZnSe [14]. C'est cette dernière mesure qui est analysée en détail dans la section suivante.

I.3 Caractère p sur les atomes A et B. Emission X.

La dernière mesure citée porte sur l'émission $K\beta_2$ de Ge et des cations dans GaAs et ZnSe. Cette émission est une transition de la bande de valence au niveau 1s de l'atome considéré. Son intensité intégrale est donc proportionnelle à la population électronique sur les orbitales p de cet atome. C'est le caractère p que l'on va estimer par une méthode analogue à celle de la section précédente.

I.3.1 Détermination du caractère p sur A et B.

On va tout d'abord établir le caractère p sur l'atome A. Ceci nécessite le calcul de :

$$\begin{aligned} G_{xx} &= \langle p_x | G | p_x \rangle \\ G_{yy} &= \langle p_y | G | p_y \rangle \\ G_{zz} &= \langle p_z | G | p_z \rangle \end{aligned} \quad (35)$$

où p_x , p_y et p_z représentent les fonctions atomiques p.

On notera B_0, B_1, B_2, B_3 les atomes premiers voisins de A, $\varphi_{A_0}, \varphi_{A_1}, \varphi_{A_2}, \varphi_{A_3}$, les orbitales sp^3 de A pointant respectivement vers les quatre atomes B. (Fig.7).

$$s = \frac{1}{2} (\varphi_{A_0} + \varphi_{A_1} + \varphi_{A_2} + \varphi_{A_3})$$

$$\begin{aligned}
 p_x &= \frac{1}{2} (\psi_{A0} + \psi_{A1} - \psi_{A2} - \psi_{A3}) \\
 p_y &= \frac{1}{2} (-\psi_{A0} + \psi_{A1} + \psi_{A2} - \psi_{A3}) \\
 p_z &= \frac{1}{2} (\psi_{A0} - \psi_{A1} + \psi_{A2} - \psi_{A3})
 \end{aligned} \tag{36}$$

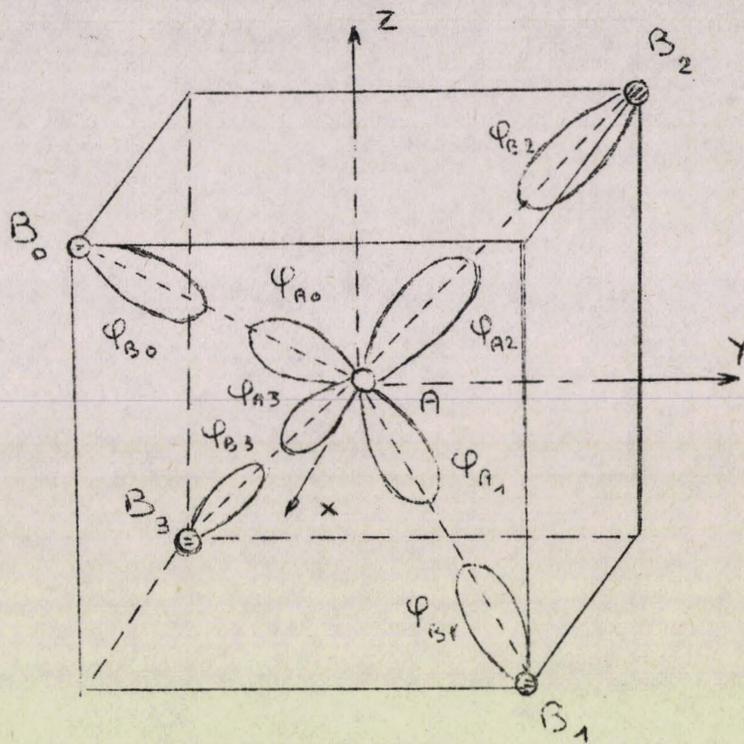


Figure 7

On note $\psi_{B0}, \psi_{B1}, \psi_{B2}, \psi_{B3}$ les orbitales sp_3 des atomes B pointant vers A. Afin d'exploiter les propriétés de symétrie du système on a intérêt à construire quatre orbitales délocalisées v, t_x, t_y, t_z de même symétrie que s, p_x, p_y, p_z . Ces orbitales s'expriment en fonction des ψ_{Bi} de la même façon que les orbitales atomiques S et p en fonction des ψ_{Ai} .

Revenant au calcul de G_{xx} on peut écrire :

$$G_{xx} = g_{xx} + (gVg)_{xx} + (gVgVg)_{xx} \tag{37}$$

où V est le potentiel perturbateur correspondant à l'énergie de promotion.
On peut montrer que :

$$\begin{aligned} \langle S|V|S \rangle &= -3\varepsilon \\ \langle P|V|P \rangle &= \varepsilon \end{aligned} \quad (38)$$

où ε est choisi positif. En outre :

$$\begin{aligned} g_{xx} &= g_{aa} \\ g_{x,t_x} &= g_{ab} \\ g_{t_x,t_x} &= g_{bb} \end{aligned} \quad (39)$$

g_{aa} , g_{bb} et g_{ab} étant définis en (19).

Les autres éléments sont nuls. Alors :

$$\begin{aligned} G_{xx} &= g_{xx} + \varepsilon_a g_{xx}^2 + \varepsilon_a^2 g_{xx}^3 \\ &+ g_{x,t_x} \sum_{\alpha} V_{t_x,\alpha} g_{\alpha\alpha} V_{\alpha,t_x} g_{t_x,x} \end{aligned} \quad (40)$$

α représentant les orbitales délocalisées de même symétrie que t_x construites à partir des orbitales sp^3 des atomes B qui ne pointent pas vers A. Finalement :

$$\begin{aligned} G_{xx} &= g_{aa} (1 + \varepsilon_a g_{aa} + \varepsilon_a^2 g_{aa}^2) \\ &+ 3\varepsilon_b^2 g_{ob}^2 g_{bb} \end{aligned} \quad (41)$$

On cherche alors à écrire G_{xx} sous la forme (23), la somme des coefficients $A_{R,i}$ sur la bande de valence donnant A_{P_x} caractère P_x sur A.

On montre (Appendice 4) que :

$$A_{p_x} = \frac{1+f}{2} - \frac{\epsilon_a(1-f^2)}{4R} - \frac{3f(1-f^2)(\epsilon_a^2 + 3\epsilon_b^2)}{16R^2} \quad (42)$$

Le caractère p sur B s'exprime par une relation analogue :

$$B_{p_x} = \frac{1-f}{2} - \frac{\epsilon_b(1-f^2)}{4R} + \frac{3f(1-f^2)(\epsilon_b^2 + 3\epsilon_a^2)}{16R^2} \quad (43)$$

Les expressions de B_{p_y} et de B_{p_z} étant identiques, le caractère total, compte tenu de spin, sera :

$$B_p = 3(1-f) - \frac{3\epsilon_b(1-f^2)}{2R} + \frac{9f(1-f^2)(\epsilon_b^2 + 3\epsilon_a^2)}{8R^2} \quad (44)$$

I.3.2 Résultats.

On a calculé B_p pour Ge, Ga dans Ga As et Zn dans ZnSe. Ensuite, les résultats ont été normés de manière à obtenir $B_p = 1$ pour Ge ce qui autorise la comparaison aux résultats expérimentaux pour lesquels l'intensité intégrale I avait également été normée à 1 pour Ge (Tableau 4).

Nature	B_p	B_p normalisé	I_{exp}
Ge	0,79	1	1
Ga	0,42	0,53	0,77
Zn	0,23	0,29	0,53

Tableau 4

Comparaison du caractère p total des cations avec l'intensité intégrale mesurée).

L'accord peut être considéré comme bon étant donnée la simplicité du modèle. On peut donc penser que les résultats obtenus concernant l'ordre de grandeur des charges ainsi que le sens de transfert sont significatifs.

I.4 Conclusion et possibilité d'application à la structure amorphe.

Nous disposons d'une méthode simple de calcul self-consistent des charges dans les III-V et II-VI. Dans un premier temps, nous avons utilisé un modèle purement moléculaire qui donne un accord correct avec les résultats de Phillips et qui a permis de distinguer l'influence des divers paramètres. Ensuite, tenant compte de l'élargissement des bandes par le terme d'énergie de promotion, nous avons pu évaluer l'influence de cet effet sur la distribution de charge. L'accord semble correct avec les résultats expérimentaux : réflexion infra rouge, facteur de structure F_{222} et essentiellement émission X comme nous l'avons étudié dans la troisième section. Le sens de transfert semble d'ailleurs également confirmé par une étude effectuée à l'aide des pseudopotentiels par Walter et Cohen [18] .

Il est intéressant de noter la possibilité d'application au matériau amorphe. Polk [19] a montré qu'un modèle conservant le tétraèdre de base avec de légères fluctuations de distance et d'angle permettait de trouver une densité et une fonction de distribution radiale en bon accord avec l'expérience. Dans un tel modèle, les termes intraatomiques d'une part, les termes interatomiques limités aux premiers voisins d'autre part ne sont pas modifiés par rapport au cristal parfait, le changement intervenant au delà dans l'organisation géométrique générale du réseau. Un tel modèle a permis l'étude d'un ensemble de propriétés, dont les conditions d'existence d'une bande interdite [9] . L'étude effectuée ici ne supposant qu'un ordre local est donc susceptible de s'appliquer au matériau amorphe. On peut penser que les petites variations de distances et d'angles n'impliquent que de faibles fluctuations des charges et qu'elles ne modifient ni le sens de transfert, ni l'ordre de grandeur des résultats. En particulier, l'étude de l'émission X décrite dans la troisième section reste valable et il est probable que l'expérience effectuée pour un matériau amorphe donnerait des résultats proches de ceux relatifs au matériau cristallin.

Ayant une description assez correcte du cristal parfait, nous allons maintenant étudier les variations de charge au niveau de défauts de structure, en particulier les lacunes A et B et la surface (110). C'est l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE II

APPLICATION A L'ETUDE DES VARIATIONS DE CHARGE AU VOISINAGE

DE DEFAUTS

L'existence de défauts de structure (lacune, surface, atome substitutionnel, paire lacune-impureté..) modifie la distribution de charge par rapport au cristal parfait. Ceci implique une variation des termes intraatomiques, variation qui agit également sur les charges. Utilisant le développement linéaire (5) il est possible de traiter le problème de façon self-consistante. Ceci permet également de déterminer les niveaux correspondants aux états liés associés à ces défauts. C'est essentiellement ce type de calcul que nous décrivons appliqué à la lacune et à la surface (110) dans l'approximation moléculaire.

Il n'a pas été tenu compte, à ce stade, du terme de Madelung. Celui-ci implique quelques difficultés dans la détermination des potentiels. Le modèle utilisé pour le cristal parfait reste de toute façon correct ainsi que nous l'avons signalé en I.1.4. On a d'autre part négligé l'élargissement des bandes dont l'effet peut être important, par exemple pour la localisation des états. De plus, certaines approximations seront nécessaires quant à la décroissance des variations de charge sur les proches voisins du défaut. Une fois établis les divers résultats numériques il sera nécessaire de considérer à nouveau l'ensemble de ces

approximations. On établira ainsi les limites de validité et on pourra entrevoir les effets de ces différents termes.

II.1 Variations de charge au voisinage d'une lacune.

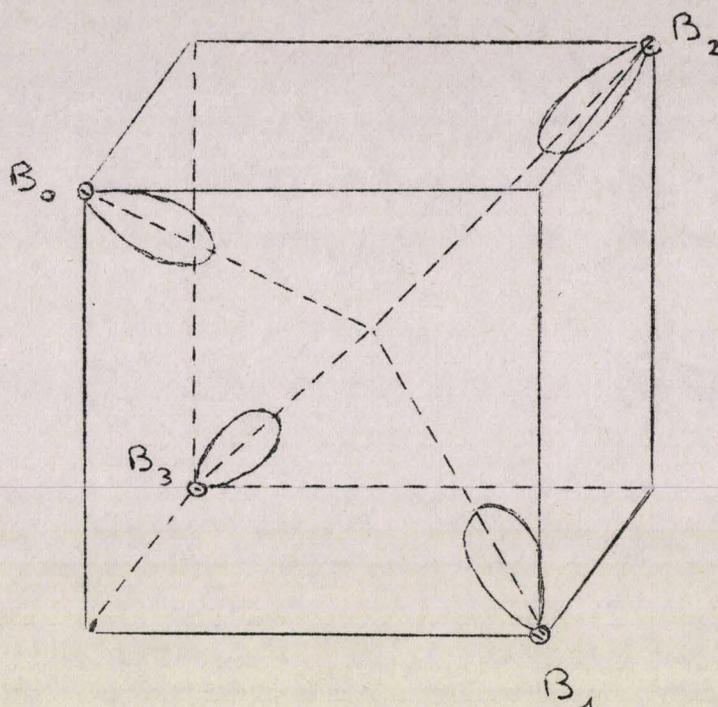


Figure 8

On considère un cristal à $2M$ atomes. Créer une lacune dans ce modèle revient à couper quatre liaisons (Fig. 8) soit à supprimer quatre états liants et quatre états antiliants. Il reste donc $4M - 4$ états liants et $4M - 4$ états antiliants, respectivement en E_v et E_c .

D'autre part, quatre états sont associés à l'atome libre. Quatre états sont donc associés à la lacune. En outre, puisque l'on ne tient compte que de α_A , α_B et β ("approximation moléculaire") aucun couplage n'est pris en considération entre les orbitales pointant vers la lacune, ni entre ces orbitales et celles du reste du cristal. Le niveau E_L associé à la lacune est donc quatre fois dégénéré (Fig. 9).

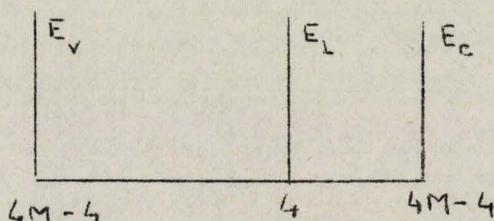


Figure 9

On peut alors déterminer simplement la charge sur les orbitales pendantes. Ainsi lorsque l'on crée une lacune A dans un III-V, il reste $8M - 5$ électrons. Ayant peuplé E_V , on retrouve trois électrons sur E_L . Admettant que ces électrons sont également répartis sur les quatre orbitales pendantes, chacune d'elle porte une charge $x = -3/4$. Ces charges étant différentes de celles qui existent dans le cristal parfait, le potentiel est modifié sur chaque premier voisin de la lacune, d'où un transfert de charge entre premiers et seconds voisins. Bien évidemment, ce transfert implique une variation de charge, donc de potentiel sur les seconds voisins et ainsi de suite. On supposera que cette variation sur les seconds voisins est assez faible pour être négligée donc que, au delà, les liaisons sont identiques à celles du cristal parfait.

II.1.1 Mise en équation du problème.

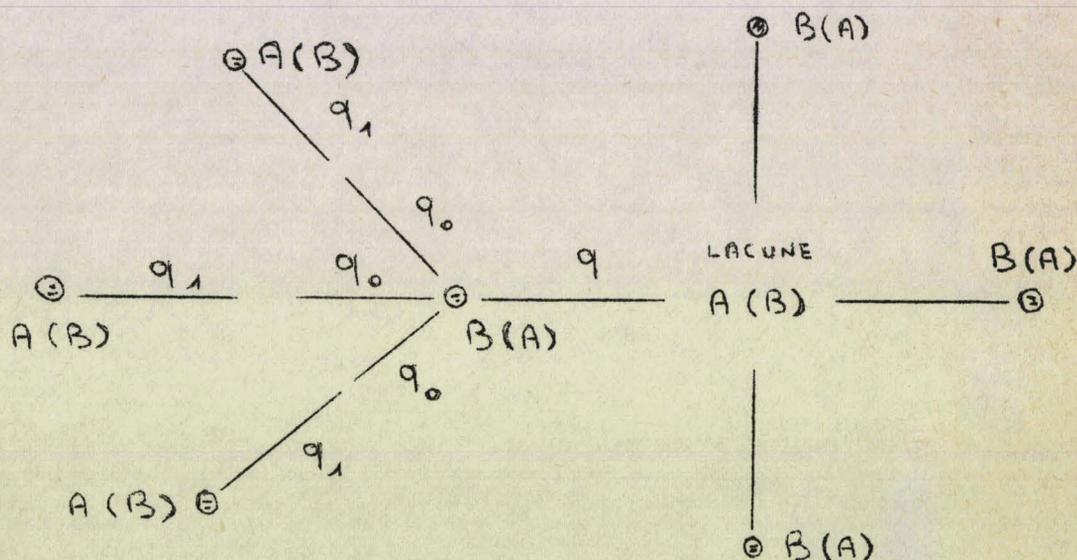


Figure 10

On détermine la variation de charge q sur l'orbitale pendante, puis les variations q_0 et q_1 ($q_0 + q_1 = 0$) en fonction de λ , nouveau paramètre de la liaison entre premiers et seconds voisins, et de λ_0 paramètre du cristal parfait. Ceci permet de déduire α_A et α_B et de retrouver une équation self-consistante pour la détermination de λ . Disposant de λ on calcule q'_A ou q'_B , charge totale sur les premiers voisins de la lacune, α_A ou α_B pour ces atomes. A l'approximation choisi, α_A ou α_B représente le niveau E_L .

En fait, ce traitement utilise le développement linéaire de α_A (α_B) en fonction de q'_A (q'_B), qui, s'il est justifié pour le cristal parfait pour lequel les quatre orbitales d'un même atome possèdent le même nombre d'électrons, doit être revu dans le cas de ce nouveau problème. On montre, en effet, (Appendice 5) que la variation de α peut se mettre sous la forme approximative :

$$\delta\alpha = \frac{J_0 + 3J_1}{4} \delta Q + \frac{3(J_0 - J_1)}{4} (q - q_0)$$

où

$$\delta Q = q + 3q_0 \tag{46}$$

variation totale de charge sur l'atome considéré.

$$J_0 = \int \frac{\varphi_0^2(r) \varphi_0^2(r')}{r - r'} d^3r d^3r'$$

$$J_1 = \int \frac{\varphi_0^2(r) \varphi_1^2(r')}{r - r'} d^3r d^3r' \tag{47}$$

φ_0 représentant l'orbitale pendante et φ_1 l'une des trois autres orbitales de l'atome.

$\delta\alpha$ sera bien proportionnel à δQ , donc le développement linéaire restera valable, si J_0 et J_1 sont peu différents. On a évalué ces intégrales dans le cas du diamant (Appendice 5).

$$J_0 = 12,83 \text{ eV}$$

$$J_1 = 10,08 \text{ eV}$$

Ceci permet donc de penser que le développement utilisé précédemment reste valable avec une bonne précision.

II.1.2 Traitement de la lacune B.

On note a_0 et b_0 les valeurs des termes intraatomiques pour le cristal parfait. Alors, sur les premiers voisins de la lacune :

$$\alpha_A = a_0 + (q + 3q_0)\alpha'_A \quad (48)$$

et sur les seconds voisins :

$$\alpha_B = b_0 - q_0\alpha'_B \quad (49)$$

De plus :

$$q = x + \frac{2}{1 + \lambda_0^2} \quad (50)$$

où x est la nouvelle charge sur l'orbitale pendante, et :

$$q_0 = \frac{2(\lambda^2 - \lambda_0^2)}{(1 + \lambda^2)(1 + \lambda_0^2)} \quad (51)$$

Utilisant la relation (10) ceci permet d'obtenir une équation du quatrième degré en λ (Appendice 6). La résolution a été menée complètement. Toutefois, il est intéressant de rechercher une forme analytique de la solution de ce problème et ceci a été obtenu par linéarisation de λ en fonction de la variation de charge q .

On pose :

$$\lambda = \lambda_0(1 + \epsilon q) \quad (52)$$

d'où

$$q_0 = \frac{4\lambda_0^2 \epsilon q}{(1 - \lambda_0^2)^2} \quad (53)$$

et par identification :

$$c = \frac{-\alpha'_A}{2\beta\lambda_0 + (a_0 - b_0) + \frac{4\lambda_0^2(\alpha'_B + 3\alpha'_A)}{(1+\lambda_0^2)^2}} \quad (54)$$

On déduit immédiatement la charge totale sur les premiers voisins :

$$q'_A = q_A + q + 3q_0 \quad (55)$$

où q_A représente la charge dans le cristal parfait, et le niveau associé :

$$E_{LB} = \alpha_0^A + q_A \alpha'_A \quad (56)$$

II.1.3 Traitement de la lacune A.

Sur les premiers voisins de la lacune :

$$\alpha_B = b_0 + (q + 3q_0) \alpha'_B \quad (48')$$

et sur les seconds voisins :

$$\alpha_A = a_0 - q_0 \alpha'_A \quad (49')$$

De plus :

$$q = x + \frac{2\lambda_0^2}{(1+\lambda_0^2)} \quad (50')$$

$$q_0 = \frac{2(\lambda_0^2 - \lambda^2)}{(1+\lambda^2)(1+\lambda_0^2)} \quad (51')$$

De la même façon qu'en II-2-2 on obtient une équation du quatrième degré en λ dont la résolution a été menée (Appendice 6)

mais ici encore il est intéressant d'utiliser la linéarisation de λ en fonction de q .

$$\lambda = \lambda_0 (1 + cq) \quad (52')$$

d'où

$$q_0 = - \frac{4 \lambda_0^2 c q}{(1 + \lambda_0^2)^2} \quad (53')$$

$$c = \frac{\alpha'_B}{2 \beta \lambda_0 + (a_0 - b_0) + \frac{4 \lambda_0^2 (\alpha'_A + 3 \alpha'_B)}{(1 + \lambda_0^2)^2}} \quad (54')$$

On obtient alors facilement la charge totale sur les premiers voisins :

$$q'_B = q_B + 3q_0 + q \quad (55')$$

où q_B représente la charge dans le cristal parfait, et le niveau associé :

$$E_{LA} = \alpha_B^0 + q'_B \alpha'_B \quad (56')$$

II.1.4 Résultats.

Dans chacun des deux cas, lacune sur un site A ou sur un site B, on a étudié la lacune neutre obtenue en enlevant l'atome sous sa forme neutre puis les lacunes ionisées positivement ou négativement une fois, obtenues en enlevant ou en ajoutant un électron sur les orbitales pendantes par rapport à la situation neutre. Dans chacun des cas, on a déterminé les variations de charge et les niveaux des états liés.

Il est tout d'abord intéressant de noter que le développement linéaire utilisé donne des résultats en bon accord avec ceux de la résolution complète. Les variations relatives de charge entre ces deux méthodes sont généralement inférieures à 1 % et n'excèdent jamais 2 % dans les cas les plus défavorables. La linéarisation pourra donc être utilisée

sans diminuer la validité des résultats chaque fois que la simplification qu'elle apporte sera utile.

Le tableau 5 présente les variations de charge pour quelques matériaux. Il est important de noter que la charge conserve le même signe que dans le cristal parfait sur les premiers et seconds voisins de la lacune, ce qui autorise l'emploi des mêmes valeurs de α .

Tableau 5

Variations de charge (q) et charges totales (Q'_A et Q'_B) sur les premiers voisins de la lacune.

LACUNE B

Nature	Q_A	Négative		Neutre		Positive	
		q	q'_A	q	q'_A	q	q'_A
BN	- 0,34	- 0,16	- 0,38	0,08	- 0,31	0,33	- 0,25
AlP	- 0,42	- 0,14	- 0,45	0,10	- 0,40	0,35	- 0,35
GaAs	- 0,41	- 0,15	- 0,44	0,10	- 0,39	0,35	- 0,35
ZnSe	- 0,40	- 0,15	- 0,44	0,10	- 0,37	0,35	- 0,30
InSb	- 0,43	- 0,14	- 0,46	0,10	- 0,41	0,36	- 0,37
CdTe	- 0,43	- 0,14	- 0,46	0,10	- 0,40	0,36	- 0,33

LACUNE A

Nature	Q_A	Négative		Neutre		Positive	
		q	q'_B	q	q'_B	q	q'_B
BN	- 0,34	- 0,33	0,15	- 0,08	0,29	0,16	0,43
AlP	- 0,42	- 0,35	0,23	- 0,10	0,36	0,14	0,49
GaAs	- 0,41	- 0,35	0,23	- 0,10	0,36	0,15	0,49
ZnSe	- 0,40	- 0,35	0,26	- 0,10	0,36	0,15	0,46
InSb	- 0,43	- 0,36	0,25	- 0,10	0,38	0,14	0,50
CdTe	- 0,43	- 0,36	0,29	- 0,10	0,38	0,14	0,48

En outre, la variation de charge sur les seconds voisins est en général de l'ordre de 10 % de celle créée sur les orbitales pendantes et toujours inférieure à 25 %.

Dans ces conditions, la limitation de cette variation aux seconds voisins paraît justifiée et on peut donc espérer que si le problème était étendu au delà de cette limite les valeurs des charges obtenues sur les premiers voisins seraient peu modifiées.

On a également obtenu la position des niveaux d'énergie associés aux états liés. L'ordre de succession des niveaux est en général le suivant :

$$E_v, E_{LB}^+, E_{LB}^0, E_{LB}^-, \frac{E_v + E_c}{2}, E_{LA}^+, E_{LA}^0, E_{LA}^-, E_c$$

Dans quelques cas (II, VI) les niveaux $E_v - E_{LB}^+$ d'une part, $E_c - E_{LA}^-$ d'autre part sont inversés.

Toutefois dans le cas général les niveaux obtenus sont nettement distants des niveaux de cristal parfait, ce qui autorise à posteriori l'hypothèse de la localisation des charges X sur les orbitales pendantes. On présente un diagramme des niveaux obtenus pour BN, BP, BA₅ (Fig. 11) et la variation de ces niveaux en fonction de β et α'_B (Fig. 12 et 13), variation quasi linéaire dans les deux cas.

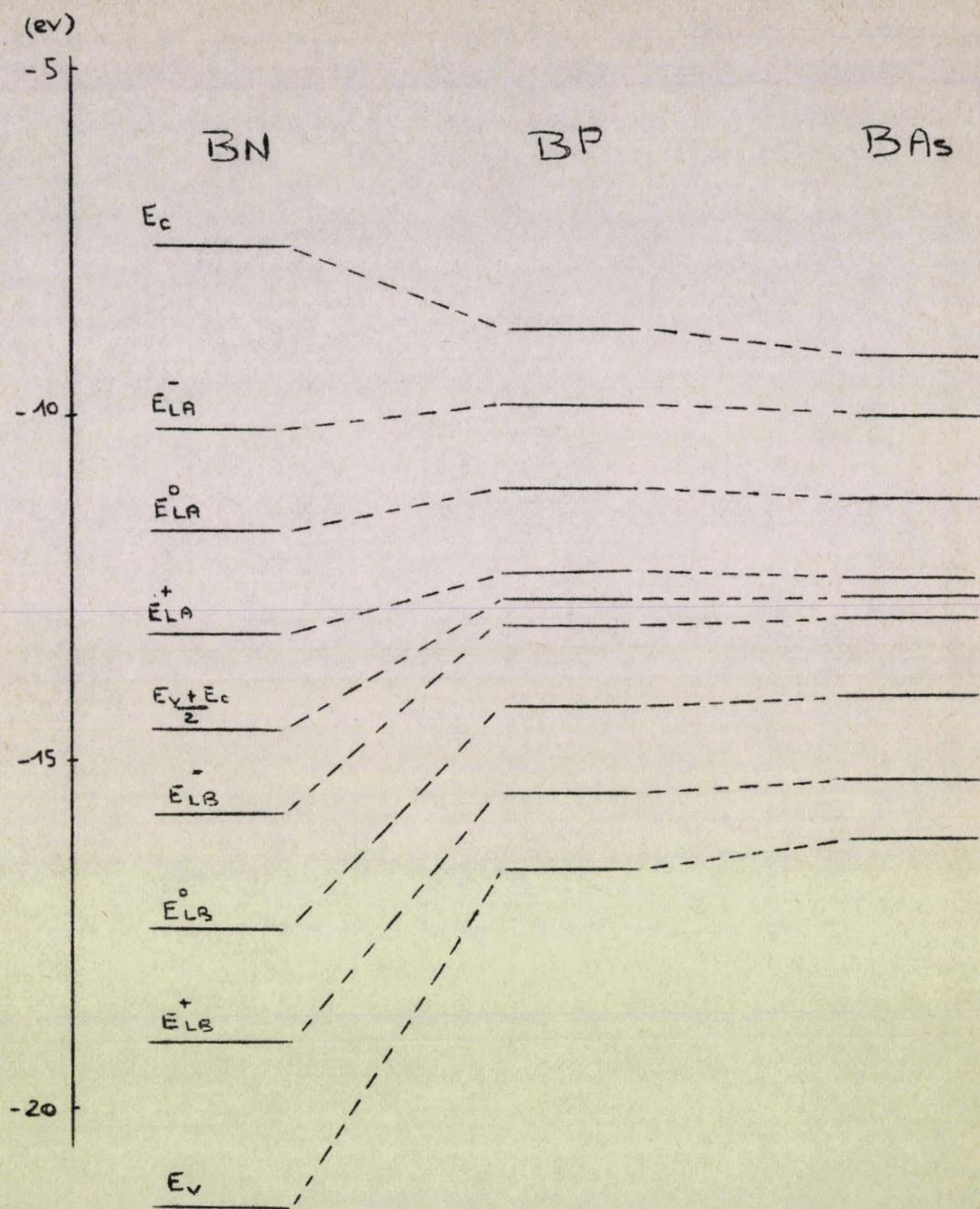


Figure 11

Diagramme des niveaux



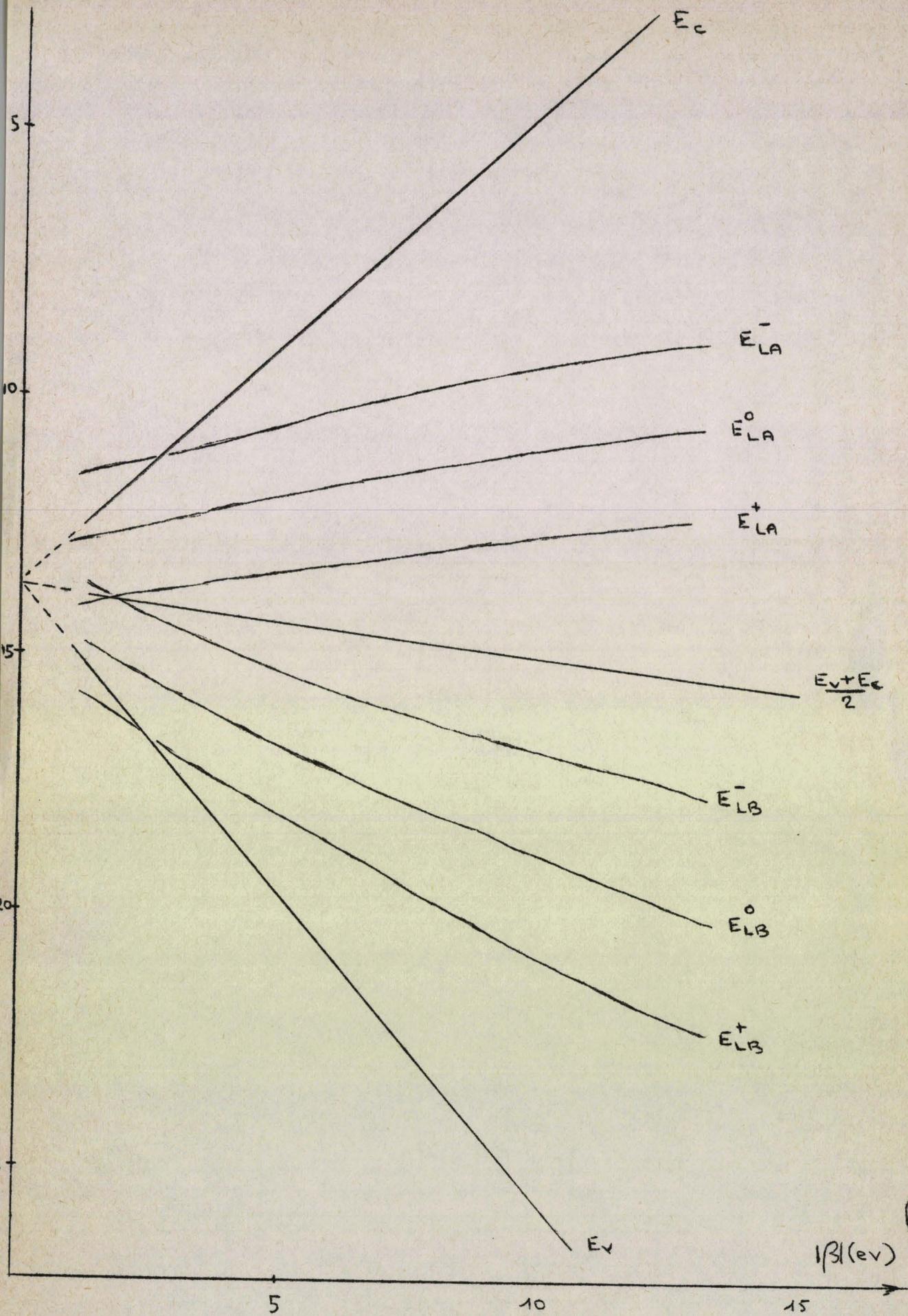
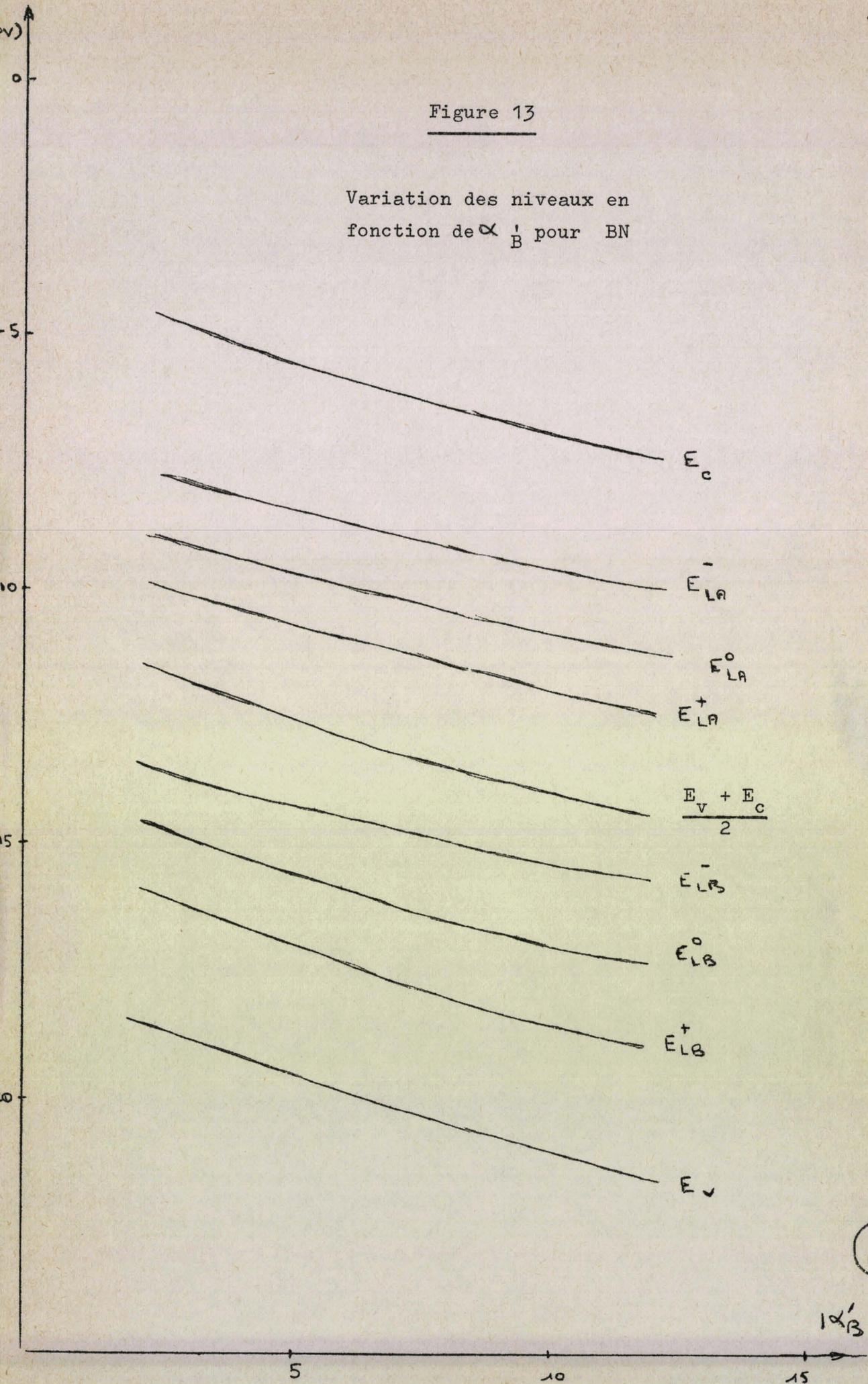


Figure 12 - Evolution des niveaux en fonction de β pour BN

Figure 13

Variation des niveaux en
fonction de α'_B pour BN



α'_B (eV)

II.2 Variations de charge dues à une surface (110).

La surface (110) est une surface non reconstruite, constituée de chaînes A-B-A-B... ces chaînes n'étant pas couplées dans le plan de surface (Fig. 14). Pour un atome A (B) de ces chaînes, deux orbitales sont dans le plan de surface, engagées dans la chaîne, une orbitale pointe vers l'extérieur du cristal, et la dernière vers un atome B (A) interne. Les liaisons internes et dans le plan de surface conservent deux électrons. Par contre, les charges p et q sur les orbitales externes pointant respectivement de B et A sont à déterminer. Toutefois, la somme de ces charges doit rester égale à -2 , pour assurer la neutralité électrique du cristal.

$$p + q = -2 \quad (57)$$

En général ces charges p et q sont différentes de celles du cristal parfait ; il y a donc modification des potentiels sur les sites atomiques en surface. On suppose qu'entre le plan de surface et le premier plan en volume, le paramètre λ des orbitales moléculaires reste inchangé, propriété vraie dans la mesure où la charge totale q_A^S (q_B^S) de l'atome A (B) en surface est très proche de la charge Q_A (Q_B) en volume. Par contre, dans le plan de surface, ce paramètre prend une nouvelle valeur h , valeur identique dans toutes les liaisons du plan par raison de symétrie (Fig. 15).

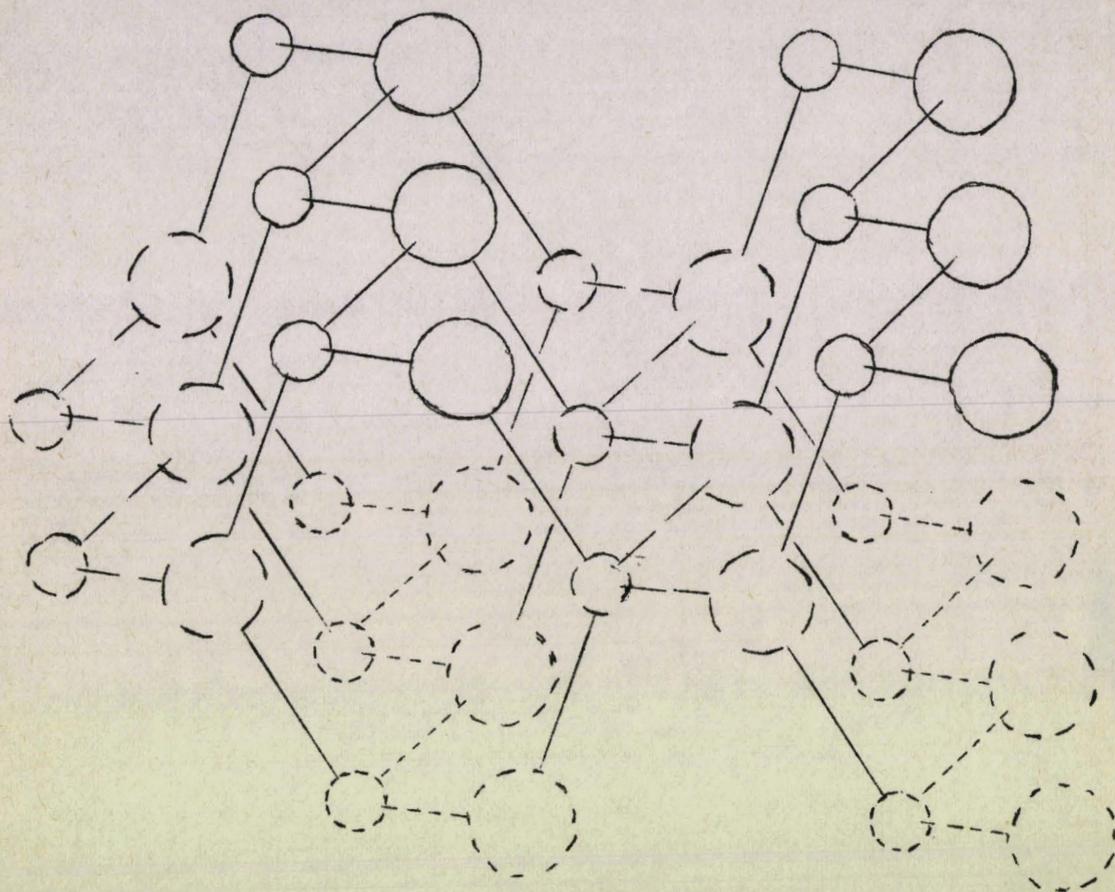


Figure 14

Représentation de la surface (110)
et des deux premiers plans en volume

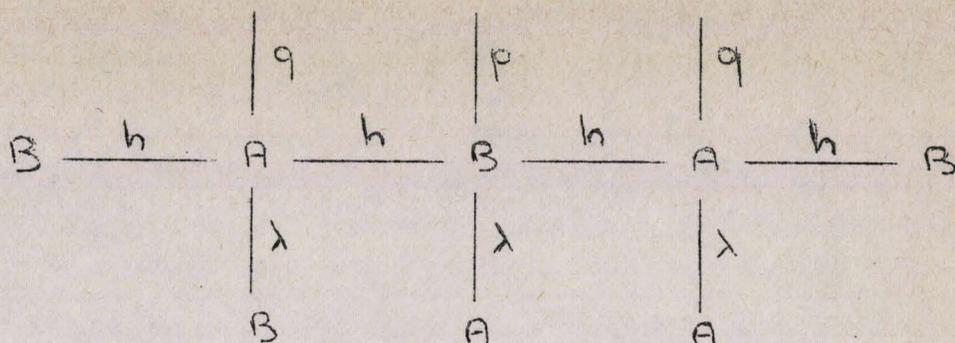


Figure 15

La charge q (ou p) ne peut être déterminée à priori, comme l'était la charge x dans le cas de la lacune. En effet, les niveaux liés aux deux états de surface, E_{SA} et E_{SB} sont des fonctions de q . Or, q prendra la valeur 0 si E_{SB} est inférieur à E_{SA} et la valeur - 2 si la situation est inverse.

Dans un premier temps, on a considéré q comme un paramètre variant de 0 à -2 et on a étudié la variation des états. La situation :

$$E_{SA} < E_{SB}$$

$$q = -2 \quad (58)$$

s'est avéré la plus stable. Ce résultat était d'ailleurs assez probable, l'atome A étant le plus électronégatif. On a donc, pour tous les cas, postulé $q = -2$ et vérifié $E_{SA} < E_{SB}$ à posteriori. On peut alors effectuer la mise en équation.

Les charges sur les atomes A et B sont :

$$q_A^S = N + q - \frac{4}{1 + h^2} - \frac{2}{1 + \lambda^2}$$

et

$$q_B^S = -q_A^S \quad (59)$$

Les niveaux des états liés sont donnés par :

$$E_{SA} = \alpha_0^A + q_A^S \alpha_A'$$

$$E_{SB} = \alpha_0^B + q_B^S \alpha_B' \quad (60)$$

Utilisant l'équation (10) il est possible de déduire une équation du quatrième degré en h (Appendice 7). La valeur de h permet de déterminer les charges et les états liés.

La courbe de variation de E_{sA} et E_{sB} (Figure 16) en fonction de q pour BN montre bien que la situation décrite par les relations (58) est la plus stable. Ce résultat est resté vrai pour tous les corps étudiés. Le tableau (6) indique les charges obtenues pour quelques composés.

Tableau 6

Paramètre des liaisons (h) et valeur des charges (Q_{SA}) dans le plan de surface.

Nature	h	Q_A	Q_{SA}
BN	0,94	- 0,34	- 0,45
AlP	0,94	- 0,42	- 0,48
GaAs	0,95	- 0,41	- 0,47
ZnSe	0,64	- 0,40	- 0,44
InSb	0,94	- 0,43	- 0,48
CdTe	0,63	- 0,43	- 0,46

Les niveaux obtenus sont proches l'un de l'autre et dans la moitié supérieure des gap pour les III V (exemple fig. 17), plus éloignés et de part et d'autre du milieu du gap pour les II - VI (exemple fig. 18).

Plusieurs remarques importantes s'imposent relativement à ces résultats. Tout d'abord, l'écart entre Q_A et Q_{SA} est en général de l'ordre de 10 % ce qui autorise dans un premier temps, à négliger le transfert de charge entre le plan de surface et le premier plan

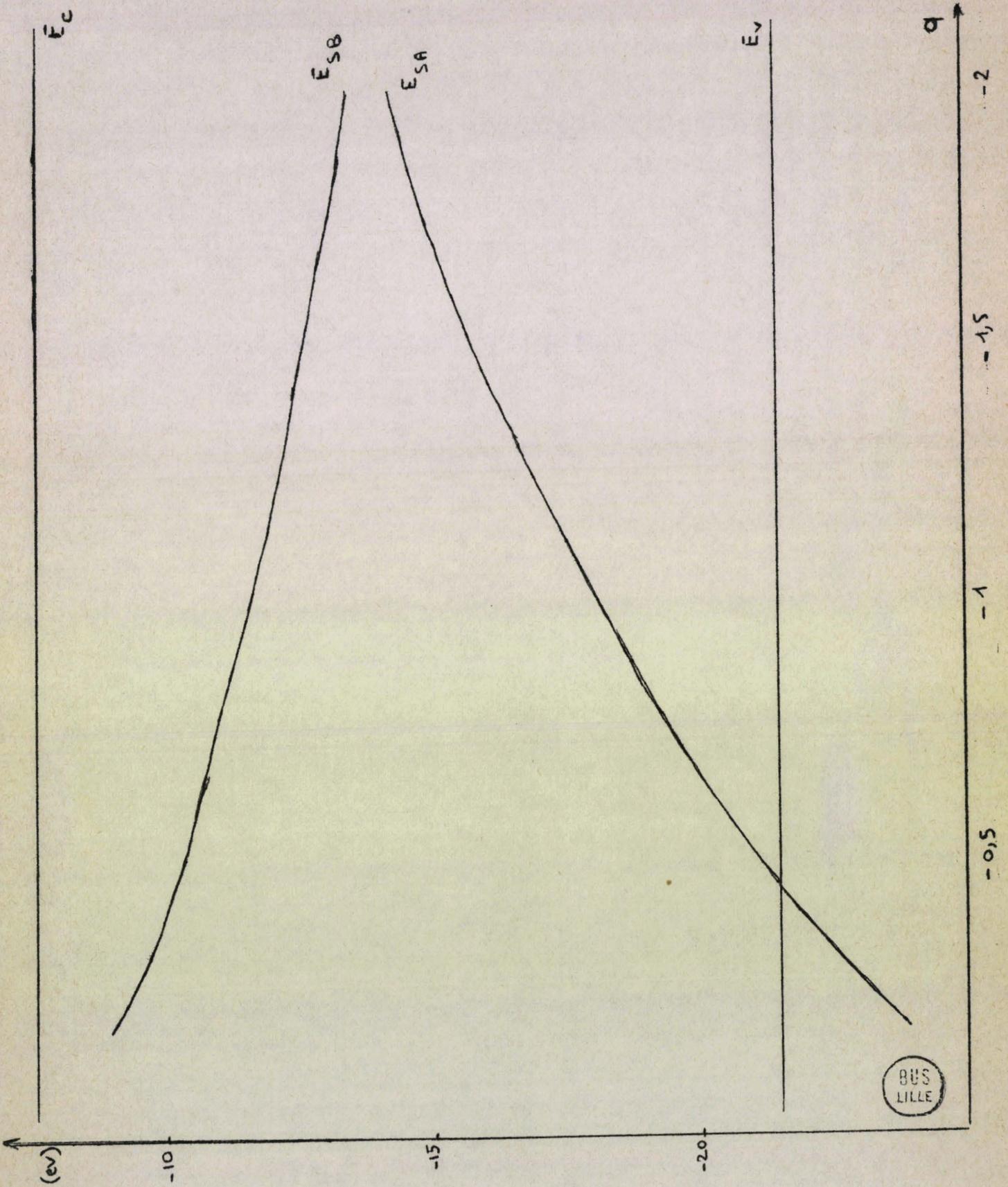


Figure 16 - Variation de E_{SA} et E_{SB} en fonction de q pour BN

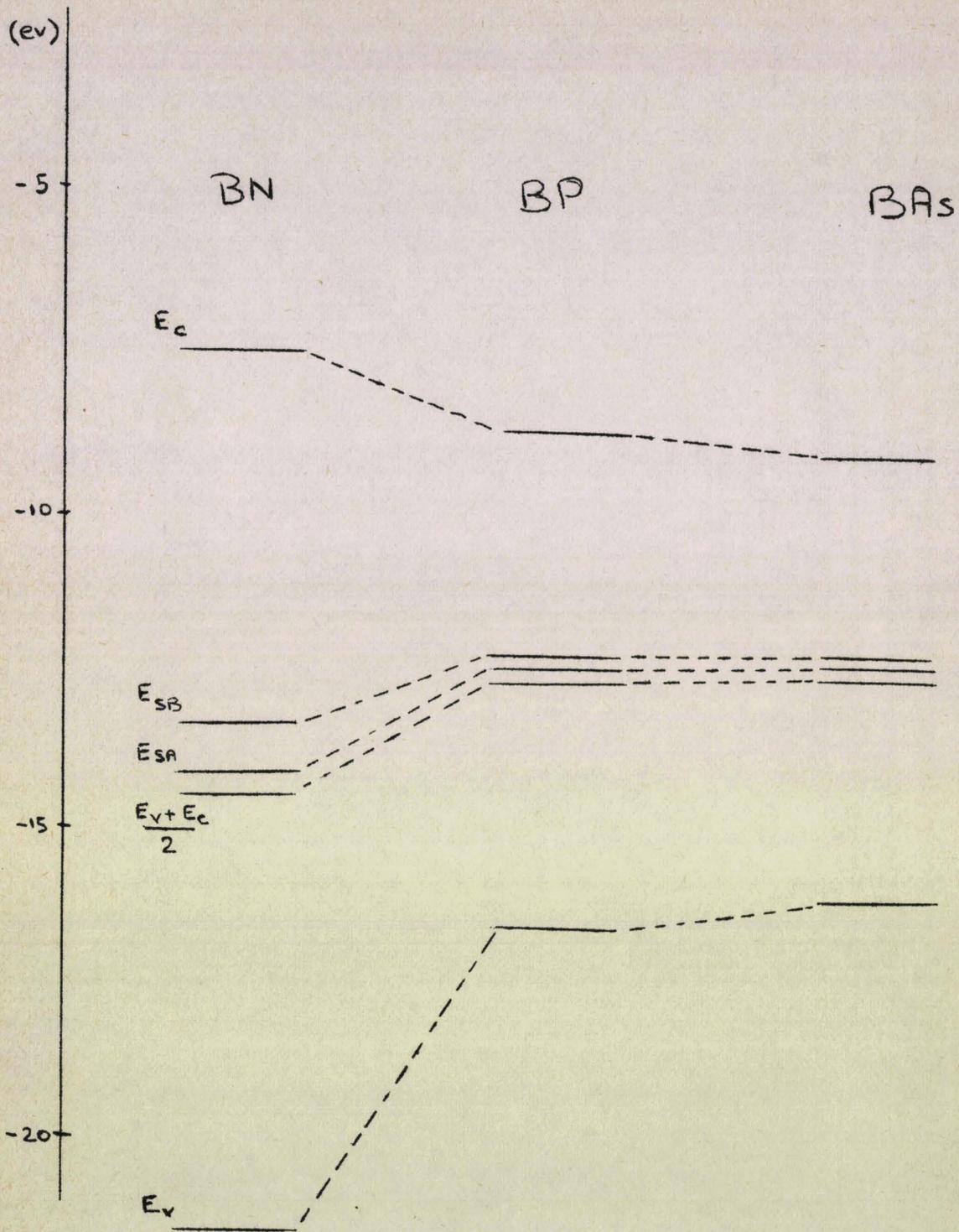


Figure 17

Diagramme des niveaux pour les III-V



Figure 18

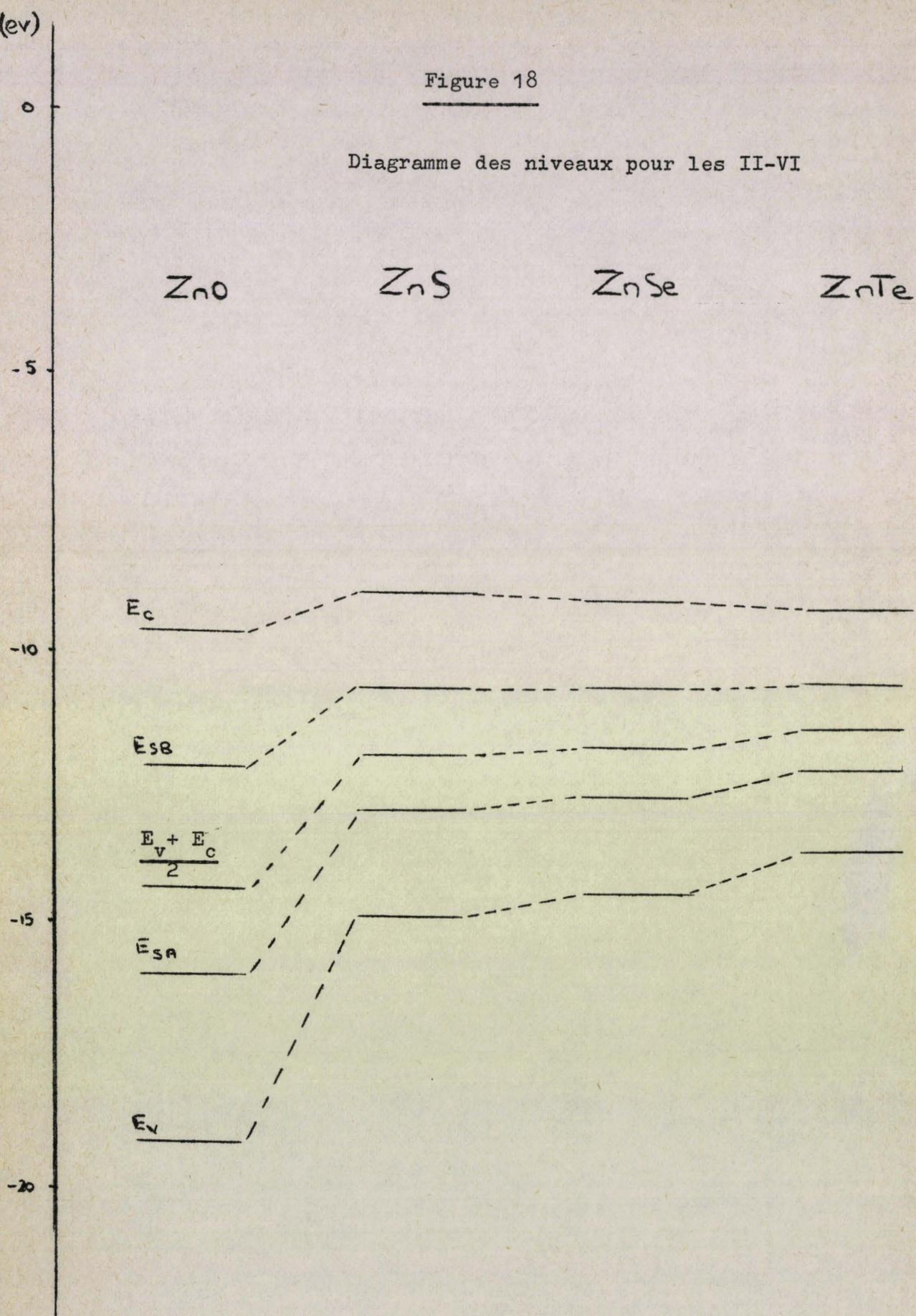
Diagramme des niveaux pour les II-VI

ZnO

ZnS

ZnSe

ZnTe



en volume. Il serait intéressant néanmoins de tenir compte de cet effet, mais dès le premier plan il apparaît des boucles, ce qui entraîne une complication importante du calcul. Il paraît, de toute façon, improbable, que les résultats obtenus ci-dessus soient fortement modifiés. Il faut noter en outre, le fort caractère covalent des liaisons dans le plan de surface, essentiellement pour les III- V, ceci expliquant que, malgré les valeurs de p et q , respectivement 0 et -2, la différence $|q_A^s - q_A|$ soit faible. Enfin, si les niveaux des états de surface sont nettement séparés l'un de l'autre dans les II-VI ce qui justifie à posteriori la localisation des électrons sur les orbitales pointant des atomes A, ils sont très proches, en général, dans les III- V. Dans ce cas, l'effet de couplages entr'orbitales pointant de A et de B doit être étudié.

II.3 Discussion.

Quelques caractéristiques générales sont à dégager des deux cas traités ci-dessus, lacune et surface. Tout d'abord, le cristal réagit fortement par l'intermédiaire des liaisons entre premiers voisins, ou entre premiers et seconds voisins du défaut, pour s'opposer à la variation de charge. Les nouvelles charges obtenues conservent le même signe et le même ordre de grandeur que dans le cristal parfait. Ensuite, les niveaux des états liés correspondants à des électrons appartenant à des atomes A (E_{LB} pour la lacune B, E_{SA} pour la surface) sont toujours inférieurs à ceux des électrons appartenant à des atomes B (E_{LA} pour la lacune A, E_{SB} pour la surface). Ceci est d'ailleurs équivalent au fait que l'atome électronégatif A est toujours chargé négativement. Ces caractéristiques générales paraissent devoir rester valables même dans un modèle plus évolué, les termes fondamentaux, potentiels intraatomiques et intégrale de résonance ayant été pris en considération. Plusieurs effets doivent néanmoins être envisagés afin de préciser les valeurs numériques des charges et les positions des états liés qui sont très sensibles à ces dernières.

Le terme de Madelung modifie peu les résultats relatifs au cristal parfait mais son influence peut être plus grande au niveau de défauts. La difficulté essentielle provient du fait qu'il faut déterminer la variation de potentiel due à toutes les variations de charge.

Pour la lacune, ce calcul s'étend à la cellule limitée par les seconds voisins. Toutefois, l'effet important semble être la suppression d'une charge sur le site lacunaire et pourra probablement être considéré en modifiant α'_A ou α'_B sur les premiers voisins. Pour la surface, le problème électrostatique est plus fondamental, du moins dans certains cas ainsi que l'ont montré Levine, Nosker et Mark [20] pour les surfaces (111). Toutefois, les plans correspondants à (110) sont neutres globalement et leurs influences mutuelles seront probablement faibles. La variation de la constante de Madelung par rapport au volume n'interviendra donc que dans le plan de surface et peut-être, le premier plan suivant, et les résultats établis ici devraient conserver les mêmes caractéristiques.

Le problème de l'extension des variations de charge semble devoir influencer peu sur les résultats établis. Pour la lacune et la surface ces variations s'atténuent rapidement ainsi que le montrent les résultats établis. Dans le cas de la surface, il serait néanmoins intéressant de considérer l'écoulement des charges vers le premier plan en volume. Ceci diminuera très probablement la covalence des liaisons dans le plan de surface.

Enfin, il serait important de tenir compte de l'élargissement en bandes des niveaux moléculaires. Tout d'abord, l'existence d'états liés dépend des positions relatives des niveaux associés à ces états et du minimum de la bande de conduction d'une part, du maximum de la bande de valence d'autre part. Or, les calculs effectués supposent, au préalable, la localisation des états étudiés. Toutefois, dans le modèle de Leman utilisé en I.2.1 il est possible de prévoir les limites de la bande interdite. (Appendice 2). Il serait donc possible de vérifier dans chaque cas la condition ci-dessus. Ensuite, dans le cas de la lacune, l'introduction du terme ξ permet la délocalisation des charges des orbitales pendantes [21]. Moyennant certaines conditions de convergence, liées également à la position des états dans le gap, il paraît possible d'utiliser un développement de la fonction de Green comme pour le cristal parfait.

Ceci a été traité pour les covalents purs [13], et a permis d'obtenir l'extension de la charge lacunaire sur les orbitales des premiers et seconds voisins ainsi avec l'énergie de formation des charges

au second ordre en ϵ/β . La délocalisation des charges peut modifier de façon importante la self-consistence, et on peut prévoir un déplacement général vers le bas des niveaux obtenus ici. Enfin, dans le cas de la surface, un couplage deviendra possible entre les orbitales pendantes par l'intermédiaire du plan de surface. Ceci impliquera un élargissement en bandes des niveaux de surface.

Dans le cas des II - VI l'écart obtenu entre les niveaux semble exclure un recouvrement de ces bandes donc les résultats seront peu modifiés. Par contre, dans le cas des III- V le recouvrement est très probable. Toutefois, un transfert de V vers III écartant les niveaux l'effet pourrait aussi rester limité et le résultat global être proche de celui établi ici.

CONCLUSION

Nous avons développé dans ce travail une méthode simple de calcul self consistant des charges dans les semi-conducteurs III - V et II - VI et des variations de charge au voisinage d'une lacune et d'une surface (110).

Dans un premier temps nous avons repris le modèle moléculaire de Coulson, Redei et Stocker où la bande de valence et la bande de conduction sont de largeur nulle. Modifiant certains de leurs paramètres, nous avons trouvé des valeurs de l'ionicité en accord beaucoup plus raisonnable avec celles de Phillips. Nous avons ensuite étudié l'influence du terme de couplage entre deux orbitales hybridées sp^3 d'un même atome. Ce terme, relié à l'énergie de promotion sp , a pour effet d'élargir les bandes. Par un développement en série de la fonction de Green nous avons pu montrer qu'il réduisait les transferts de charge et augmentait la valeur de l'ionicité. Dans tous les cas, le transfert de charge obtenu est de III vers V et de II vers VI. Ce résultat semble confirmé expérimentalement par des mesures du facteur de structure F_{222} dans GaAs, et théoriquement par des calculs de densité de charge utilisant les pseudopotentiels. En outre, la variation de caractère p calculée en passant de Ge à Ga dans GaAs et Zn dans ZnSe est comparable à celle obtenue par des mesures d'émission X, ceci confirmant la valeur semi quantitative du modèle. On peut noter enfin que la technique de calcul permet l'inclusion d'interactions plus lointaines, ce qui aurait pour effet d'améliorer la structure de bandes.

Si on néglige les petites variations de distance et d'angle, le modèle, dans sa forme actuelle, prédit le même transfert de charge et la même ionicité par le matériau amorphe et le matériau cristallin.



Les différences étant d'ordre supérieur, on peut penser que les résultats resteront similaires. Nous envisageons d'ailleurs d'étudier par la même méthode l'influence de ces fluctuations.

Nous avons alors montré que le modèle moléculaire s'étend sans difficulté à l'étude des variations de charge dues à une lacune A ou B et à une surface (110). Ceci a mis en évidence essentiellement la forte réaction du cristal aux variations de charge et l'influence de l'électronégativité sur la succession des niveaux associés aux états liés. Il a également été possible de discuter l'extension de ces variations. Il apparaît de toute façon que les résultats obtenus donnent une tendance générale que la considération d'autres effets ne devrait pas modifier. Cependant, il semble important de tenir compte de l'élargissement en bandes des niveaux moléculaires du cristal parfait. Ceci implique un développement de la fonction de Green suivant la méthode utilisée pour le cristal parfait, mais pose des problèmes de convergence correspondant au fait que les états liés doivent se trouver dans la bande interdite. Enfin, l'inclusion des termes de Madelung, plus délicate pour les défauts, doit être envisagée.

Nous espérons avoir développé ainsi un modèle digne d'intérêt. Décrivant correctement le cristal parfait, il s'étend simplement au cas des défauts et si les résultats obtenus alors sont qualitatifs, une meilleure valeur quantitative pourra être apportée à l'aide des mêmes méthodes que pour le cristal. Plusieurs extensions sont alors possibles. Tout d'abord, dans le cas du cristal parfait, il serait intéressant de déterminer les susceptibilités diélectriques du premier et du second ordre. La connaissance de $\epsilon(\omega)$ permettrait de comparer nos résultats à un modèle développé par Wemple et Di Domenico [22] dans lequel la caractérisation des composés étudiés est possible à l'aide de deux paramètres. D'autre part, ainsi que le montre Kleinman, la susceptibilité du second ordre est proportionnelle au transfert de charge [23,24,25]. Du point de vue des défauts, l'étude des paires lacune-impureté, par exemple a apporté des résultats expérimentaux intéressants [26,27] et là également les caractéristiques générales semblent accessibles à ce modèle.

APPENDICE 1

Dans la détermination de D et D' deux situations extrêmes existent. Tout d'abord, Moffitt¹⁵, dans l'étude de structures moléculaires, admet que les termes de Madelung sont contenus implicitement dans la définition de α_A et α_B (5). Ce cas extrême conduirait à $D = D' = 0$. L'autre limite serait l'utilisation directe du terme de Madelung du cristal qui, dans une approximation de charges ponctuelles, est donné par :

$$P_0 = \frac{1,64}{R} \quad (\text{A.1.1})$$

Toutefois, l'utilisation directe de P_0 amène des résultats physiquement incorrects, particulièrement dans les III-V où le terme $\alpha' + P$ du cation devient positif. Deux causes peuvent intervenir :

- la valeur absolue de α' est sous estimée ($\alpha' < 0$). Ceci est possible, les valeurs proposées par Coulson que nous avons utilisées étant assez grossières, ainsi que le note ce dernier.

- P est surestimé. Plusieurs effets peuvent contribuer à sa réduction. Tout d'abord, les charges ne sont pas ponctuelles et sont distribuées sur les orbitales sp^3 . Ensuite, il faudrait tenir compte de l'échange et du recouvrement des orbitales atomiques.

Nous espérons tenir compte de ces termes dans une étape ultérieure.

Nous avons retenu à ce stade la seconde éventualité en choisissant arbitrairement un P effectif défini par :

$$P = \frac{0,8}{R} \quad (\text{A.1.2})$$

ceci pour l'ensemble des composés III-V et II-VI. La faible variation des résultats en fonction de α' au voisinage de cette valeur semble autoriser de toute façon un tel choix.

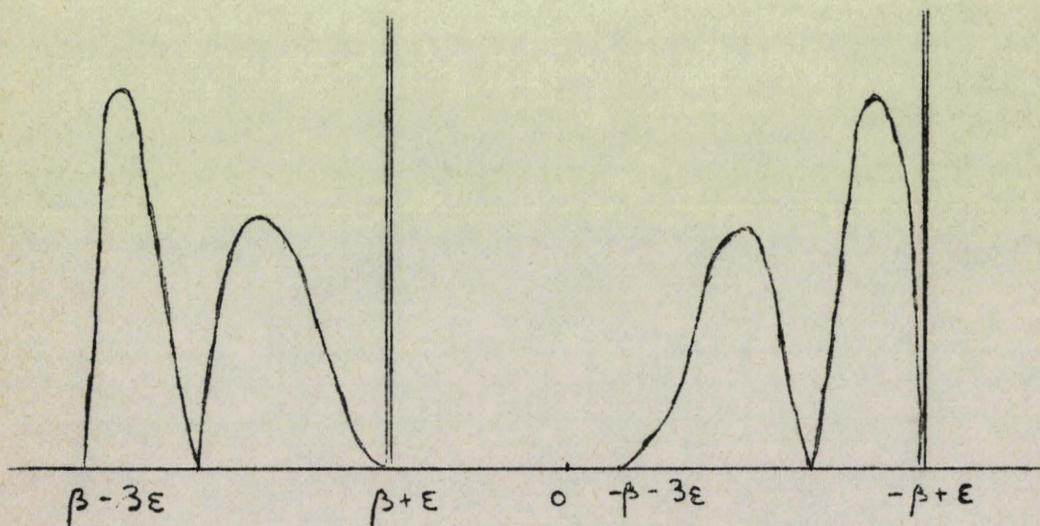
APPENDICE 2

RAPPEL DES RESULTATS GENERAUX OBTENUS DANS LES
DIFFERENTS MODELES UTILISES

A 2.1 Structures covalentes du type cubique diamant dans un modèle de liaisons fortes simplifiées.

La structure de bande des covalents purs a été déterminée par Leman [12] dans l'approximation des liaisons fortes simplifiées, considérant uniquement l'intégrale de résonance β et l'énergie de promotion sp 4ξ .

La courbe de densité d'état obtenue pour $2|\xi| < |\beta|$ est présentée ci-dessous (Fig. A.2.1), l'origine des énergies étant prise en $\frac{E_s + 3E_p}{4}$, énergie moyenne d'une orbitale sp^3 .



Essentiellement, ce modèle permet d'obtenir une bande de valence et une bande de conduction de même largeur 4ε séparées par une bande interdite W telle que :

$$W = 2|\beta| - 4|\varepsilon| \quad (\text{A.2.1.1})$$

Deux bandes plates de caractère purement p, représentées par les fonctions delta de la figure ci-dessus, sont également obtenues en $\varepsilon \pm \beta$.

A.2.2 Limites des bandes pour un matériau $A^N B^{8-N}$ dans un modèle de liaisons fortes simplifiées [10,13].

Dans l'approximation des liaisons fortes simplifiées, la fonction d'onde Ψ à un électron peut s'écrire :

$$\Psi = \sum_{i,J} \alpha_{i,J} |i,J\rangle \quad (\text{A.2.2.1})$$

notant $|i,J\rangle$ l'orbitale sp^3 de l'atome i engagée dans la liaison J .

On choisit l'origine des énergies en $\frac{\alpha_A + \alpha_B}{2}$.

Ayant posé de plus :

$$S = \frac{\alpha_A - \alpha_B}{2} \quad (\text{A.2.2.2})$$

$$\varepsilon = \varepsilon_a = \varepsilon_b$$

l'hamiltonien se réduit dans ce modèle à :

$$H = \beta \sum_{i,i' \neq i,J} |i,J\rangle \langle i',J| - \varepsilon \sum_{i,J,J' \neq J} |i,J\rangle \langle i',J'| + S \sum_{i,J} p_i |i,J\rangle \langle i,J| \quad (\text{A.2.2.3})$$

les sommes étant étendues aux liaisons J et J' premières voisines et aux atomes i et i' premiers voisins. p_i prend la valeur + 1 si i est un atome A et - 1 si i est un atome B.

Notant alors :

$$S_i = \sum_{J'} \alpha_{i,J'}$$

$$S_{i'} = \sum_{J''} \alpha_{i',J''} \quad (\text{A.2.2.4})$$

on obtient :

$$(E - \epsilon - S) \alpha_{i,J} = \beta \alpha_{i',J} - \epsilon S_i$$

$$(E - \epsilon + S) \alpha_{i',J} = \beta \alpha_{i,J} - \epsilon S_{i'} \quad (\text{A.2.2.5})$$

soit :

$$[(E - \epsilon)^2 - S^2 - \beta^2] \alpha_{i,J} = -\beta \epsilon S_{i'} - \epsilon S_i (E + S - \epsilon) \quad (\text{A.2.2.6})$$

et, sommant cette relation sur les quatre orbitales de i :

$$\varphi S_i = \sum_{i'} S_{i'} \quad (\text{A.2.2.7})$$

où :

$$\varphi = - \frac{(E + S - \epsilon)(E - S + 3\epsilon) - \beta^2}{\beta \epsilon} \quad (\text{A.2.2.8})$$

Deux solutions sont alors possibles. Tout d'abord $S_i = S_{i'} = 0$ pour tous les atomes. Alors on déduit de (A.2.2.6) :

$$E = \epsilon \pm \sqrt{S^2 + \beta^2} \quad (\text{A.2.2.9})$$

On trouve deux bandes plates, qui, dans la limite où $S = 0$ (covalent pur) sont celles du modèle de Leman.

D'autre part, si S_i et $S_{i'}$ sont différents de zéro, φ est valeur propre d'un hamiltonien à une bande :

$$\sum_{i, i'} |i\rangle \langle i'| \quad (\text{A.2.2.10})$$

$|i\rangle$ représentant une orbitale atomique fictive sur chaque site, i et i' étant premiers voisins pour la sommation ci-dessus. On peut montrer dans ces conditions que :

$$-4 \leq \varphi \leq +4 \quad (\text{A.2.2.11})$$

ce qui, à l'aide de (A.2.2.8) implique les inégalités suivantes :

et :

$$-\varepsilon - [(\beta - 2\varepsilon)^2 + S^2 - 4\varepsilon S]^{1/2} \leq E \leq -\varepsilon - [(\beta + 2\varepsilon)^2 + S^2 - 4\varepsilon S]^{1/2}$$

$$-\varepsilon + [(\beta + 2\varepsilon)^2 + S^2 - 4\varepsilon S]^{1/2} \leq E \leq -\varepsilon + [(\beta - 2\varepsilon)^2 + S^2 - 4\varepsilon S]^{1/2}$$

(A.2.2.12)

On obtient donc également deux bandes larges séparées par une bande interdite W telle que :

$$W = 2 [(\beta + 2\varepsilon)^2 + S^2 - 4\varepsilon S]^{1/2} \quad (\text{A.2.2.13})$$

Ici également, posant $S = 0$, on retrouve les résultats du modèle de Leman. A noter enfin que les bandes plates étant détachées des extrémités des bandes larges dans le cas général, la bande interdite vraie n'est pas celle qui sépare ces bandes larges.

A.2.3 Description d'un matériau $A^N B^{8-N}$ dans le modèle spectroscopique de Phillips [4,5] .

Expérimentalement, on vérifie, pour un matériau $A^N B^{8-N}$ où A et B appartiennent à une même période n, la relation suivante :

$$[\epsilon_1(0) - 1]^{-1} = a_n + b_n (\Delta Z)^2 \quad (\text{A.2.3.1})$$

où $\epsilon_1(0)$ est la permittivité diélectrique statique du matériau, ΔZ la différence de valence entre A et B. a_n et b_n des constantes caractéristiques de la période.

D'autre part, Penn [28] a calculé $\epsilon_1(0)$ dans un modèle de structure de bandes isotrope, avec un gap moyen E_g entre les bandes de valence et de conduction. Il obtient :

$$\epsilon_1(0) = 1 + \frac{A}{E_g^2} \quad (\text{A.2.3.2})$$

Dans le cas d'un covalent pur, $\Delta Z = 0$

Comparant les deux relations ci-dessus, on peut écrire, notant $E_{p,n}$ le gap moyen dans ce cas :

$$E_{p,n}^2 = a_n \cdot A \quad (\text{A.2.3.3})$$

A ne dépendant essentiellement que du paramètre cristallin dont les variations sont très faibles pour des composés formés de deux atomes d'une même période, on peut donc déduire a_n de cette relation. Dans le cas général, on a alors :

$$E_g^2 = A (a_n + b_n (\Delta Z)^2) \quad (\text{A.2.3.4})$$

soit, compte tenu de (A.2.3.3) :

$$E_g^2 = E_{p,n}^2 + \frac{b_n E_{p,n}^2}{a_n} (\Delta Z)^2 \quad (\text{A.2.3.5})$$

Posant :

$$C = \left(\frac{b_n}{a_n}\right)^{1/2} E_{h,n} \cdot \Delta Z \quad (\text{A.2.3.6})$$

le gap est donc décomposé en deux parties E_h et C telles que :

$$E_g^2 = E_h^2 + C^2 \quad (\text{A.2.3.7})$$

E_h , dépendant uniquement du matériau purement covalent est donc un terme homopolaire. C , qui est une mesure de la différence de valence est un terme hétéropolaire.

Phillips et ses collaborateurs [4,5,6] ont généralisé cette relation au cas des matériaux formés d'atomes de périodes différentes et ont pu inclure l'effet des électrons d. Chaque cristal a ainsi été caractérisé par un couple (E_h, C) et des corrélations très importantes ont été obtenues entre cette description et de nombreuses propriétés : structure cristalline, potentiels d'ionisation, structure de bandes, constantes élastiques...

APPENDICE 3

CALCUL DE Q_A PAR DEVELOPPEMENT DE G

De la relation (22) et des expressions de g_{aa} , g_{bb} et g_{ab} on déduit :

$$G_{aa} = \frac{E - Rf}{E^2 - R^2} + \frac{3E_a^2 (E - Rf)^3 + 3E_b^2 R^2 (1-f)^2 (E + Rf)}{(E^2 - R^2)^3} \quad (\text{A.3.1})$$

Le premier terme présente deux pôles en $\pm R$. Le poids de la fonction delta associée à $-R$ (bande de valence) se calcule simplement par :

$$A_1 = \lim_{E \rightarrow -R} (E+R) \frac{E - Rf}{E^2 - R^2} \quad (\text{A.3.2})$$

$$A_1 = \frac{1}{2} (1+f) = \frac{1}{1+\lambda^2} \quad (\text{A.3.3})$$

On retrouve la proportion d'électron liée à l'atome A dans l'orbitale moléculaire Ψ .

Le second terme présente deux pôles d'ordre 3 en $\pm R$. Ceci correspond à l'élargissement des niveaux. On le réécrit sous la forme :

$$\frac{3E_a^2 (E - Rf)^3 + 3E_b^2 R^2 (1-f)^2 (E + Rf)}{(E^2 - R^2) [(E^2 - R^2)^2 - R^2 \theta^2]} \quad (\text{A.3.4})$$

Θ étant une puissance de ξ . Cette nouvelle expression permet de mettre en évidence des pôles simples :

$$E = \pm R \tag{A.3.5}$$

$$E = \pm R \left(1 \pm \frac{\Theta}{2R} - \frac{\Theta^2}{8R^2} \right) \tag{A.3.6}$$

On recherche les poids de la fonction delta associée à $E = -R$ et $E = -R \left(1 \pm \frac{\Theta}{2R} - \frac{\Theta^2}{8R^2} \right)$ par une expression analogue à (A.3.2.)

$$A_2 = - \frac{3(1+f)}{2\Theta^2} \left[\varepsilon_a^2 (1+f)^2 + \varepsilon_b^2 (1-f)^2 \right] \tag{A.3.7}$$

$$A_3 = \frac{3(1+f)}{4\Theta^2} \left[\varepsilon_a^2 (1+f)^2 \left(1 + \frac{3\Theta}{2R(1+f)} - \frac{\Theta}{2R} - \frac{3f\Theta^2(1-f)}{8R^2(1+f)^2} \right) + \varepsilon_b^2 (1-f)^2 \left(1 + \frac{\Theta f}{2R(1-f)} - \frac{3f\Theta^2}{8R^2(1-f)} \right) \right] \tag{A.3.8}$$

A_4 est obtenu en remplaçant Θ par $-\Theta$ dans A_3 . La proportion d'électron associée à l'atome A est donnée par :

$$P_A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4$$

$$P_A = \frac{1}{2}(1+f) - \frac{9f(1-f^2)}{16R^2} (\varepsilon_a^2 + \varepsilon_b^2) \tag{A.3.9}$$

On note que le résultat est évidemment indépendant de Θ . Le calcul de P_B revient à échanger ε_a et ε_b et à remplacer f par $-f$.

$$P_B = \frac{1}{2}(1-f) + \frac{9f(1-f^2)}{16R^2} (\varepsilon_a^2 + \varepsilon_b^2) \tag{A.3.10}$$

On note la conservation de la charge :

$$P_A + P_B = 1 \tag{A.3.11}$$

APPENDICE 4

CALCUL DE A_p et B_p

On dispose de la relation (41) :

$$G_{xx} = g_{aa} (1 + \epsilon_a g_{aa} + \epsilon_a^2 g_{aa}^2) + 3\epsilon_b^2 g_{ab}^2 g_{bb} \quad (\text{A.4.1})$$

Le premier terme se traite facilement car il représente le développement de :

$$\frac{g_{aa}}{1 - \epsilon_a g_{aa}} \quad \frac{E - Rf}{E^2 - R^2 - \epsilon_a(E - Rf)} \quad (\text{A.4.2})$$

En bande de valence, le pôle est :

$$E_1 = -R \left[1 - \epsilon_a \frac{1+f}{2R} + \epsilon_a^2 \frac{(1-f^2)}{8R^2} \right] \quad (\text{A.4.3})$$

On en déduit le poids A_1 de la fonction delta par :

$$A_1 = \lim_{E \rightarrow E_1} \left[(E - E_1) \frac{g_{aa}}{1 - \epsilon_a g_{aa}} \right] \quad (\text{A.4.4})$$

$$A_1 = \frac{1+f}{2} \left[1 - \frac{\epsilon_a(1-f)}{2R} - \frac{3\epsilon_a^2 f(1-f)}{8R^2} \right] \quad (\text{A.4.5})$$

Le second terme a pour expression :

$$3 \epsilon_b^2 \frac{R^2 (E + Rf)(1 - f^2)}{(E^2 - R^2)^3} \quad (\text{A.4.6})$$

Afin de faire apparaître des pôles simples on le réécrit sous la forme :

$$3 \epsilon_b^2 \frac{R^2 (E + Rf)(1 - f^2)}{(E^2 - R^2) [(E^2 - R^2)^2 - R^2 \theta^2]} \quad (\text{A.4.7})$$

où θ est une puissance de ϵ .

Les pôles, en bande de valence, sont alors :

$$\begin{aligned} E_2 &= -R \\ E_3 &= -R \left(1 + \frac{\theta}{2R} - \frac{\theta^2}{8R^2} \right) \\ E_4 &= -R \left(1 - \frac{\theta}{2R} - \frac{\theta^2}{8R^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.4.8})$$

de poids respectifs A_2, A_3, A_4 que l'on calcule par des relations du type (A.4.4)

$$\begin{aligned} A_2 &= - \frac{3(1+f)(1-f^2)}{2\theta^2} \epsilon_b^2 \\ A_3 &= \frac{3\epsilon_b^2(1-f^2)}{4\theta^2} \left(1 - f + \frac{\theta f}{2R} - \frac{3\theta^2 f}{8R^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.4.9})$$

A_4 se déduisant de A_3 en changeant le signe de θ .

Effectuant la somme des termes A_i , on obtient le taux de caractère P_x de la charge A :

$$A_{P_x} = \frac{1+f}{2} - \frac{\epsilon_a (1-f^2)}{4R} - \frac{3f(1-f^2)}{16R^2} (\epsilon_a^2 + 3\epsilon_b^2) \quad (\text{A.4.10})$$

Le taux de caractère P_x de la charge B s'obtiendra en échangeant ε_a et ε_b , g_{aa} et g_{bb} , ce dernier échange étant équivalent au changement de signe de f .

APPENDICE 5

LINEARISATION DES TERMES INTRA ATOMIQUES.

CAS DU DIAMANT

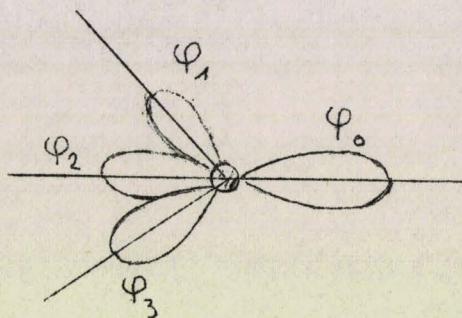


Figure (A.5.1)

Soit δq_0 , δq_1 , δq_2 et δq_3 les excès de charge sur les orbitales de l'atome considéré (Fig. A.5.1). On va évaluer la variation $\langle \varphi_0 | \delta H | \varphi_0 \rangle$ d'un élément intra-atomique due à ces excès de charge. En Hartree, on a :

$$\delta H = \sum_{i=0}^3 \delta q_i \int \frac{\varphi_0^2(r') dr'}{r - r'} \quad (\text{A.5.1})$$

soit :

$$\delta \alpha = \langle \varphi_0 | \delta H | \varphi_0 \rangle$$

$$\delta\alpha = \delta q_0 J_0 + (\delta q_1 + \delta q_2 + \delta q_3) J_1$$

(A.5.2)

où

$$J_0 = \int \frac{\varphi_0^2(r) \varphi_0^2(r')}{r-r'} dr dr'$$

$$J_1 = \int \frac{\varphi_0^2(r) \varphi_1^2(r')}{r-r'} dr dr'$$

(A.5.3)

Notant :

$$\delta Q = \sum_{i=1}^3 \delta q_i$$

(A.5.4)

$$\delta\alpha = \frac{J_0 + 3J_1}{4} \delta Q + \frac{J_0 - J_1}{4} [\delta q_0 - \delta q_1 - \delta q_2 - \delta q_3]$$

(A.5.5)

Dans le cristal parfait, δq_i prend la même valeur sur les quatre orbitales donc $\delta\alpha$ se réduit au premier terme :

$$\delta\alpha = \frac{J_0 + 3J_1}{4} \delta Q$$

(A.5.6)

On retrouve le développement linéaire employé. Ce développement restera une bonne approximation pour un défaut si J_0 et J_1 sont peu différentes l'une de l'autre. Afin de vérifier ceci, on a calculé les deux intégrales pour le diamant.

On peut écrire l'orbitale sp^3 φ_0 sous la forme :

$$\varphi_0 = \frac{1}{2} [\psi(2s) + \sqrt{3} \psi(2p\sigma)]$$

(A.5.7)

utilisant les notations de Cordon et Shortley [29] on a alors :

$$J_0 = \frac{1}{16} [F_0(ss) + 6 F_0(sp) + 9 F_0(pp) + 12 G_1(sp) + 36 F_2(pp)]$$

(A.5.8)

Pour calculer J_1 , il est nécessaire de déterminer une orbitale orthogonale à φ_0 , par exemple :

$$\varphi_1 = \frac{1}{2} [\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{2z} + 2\sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{2y}]$$

(A.5.9)

Alors :

$$J_1 = \frac{1}{16} [F_0(ss) + 6 F_0(sp) + 9 F_0(pp) - 4 G_1(sp) - 12 F_2(pp)]$$

(A.5.10)

Utilisant les valeurs des fonctions F et G données par Coulson et Kearsley [30] on obtient :

$$J_0 = 12,83 \text{ eV}$$

$$J_1 = 10,08 \text{ eV}$$

Le développement linéaire peut donc encore être utilisé avec une bonne approximation.

APPENDICE 6

TRAITEMENT SELF-CONSISTENT DES VARIATIONS DE CHARGE AU VOISINAGE

DE LA LACUNE

1. Lacune sur un site B.

On a établi pour chaque liaison A-B la relation (10) :

$$\lambda^2 \beta + \lambda (\alpha_A - \alpha_B) - \beta = 0 \quad (\text{A.6.1.1})$$

Avec les notations introduites, les liaisons du **crystal** parfait vérifient :

$$\lambda_0^2 \beta + \lambda_0 (a_0 - b_0) - \beta = 0 \quad (\text{A.6.1.2})$$

Utilisant les expressions de α_A et α_B sur les premiers et seconds voisins de la lacune dans (A.6.1.1) et soustrayant membre à membre les deux équations ci-dessus on obtient :

$$\beta (\lambda^2 - \lambda_0^2) - (b_0 - a_0) (\lambda - \lambda_0) + q_0 \lambda (\alpha'_B + 3\alpha'_A) + q \lambda \alpha'_A = 0$$

(A.6.1.3)

A l'aide de la relation (51) on obtient une équation du quatrième degré en λ .

$$\sum_{i=0}^4 r_i \lambda^i = 0 \tag{A.6.1.4}$$

avec :

$$\begin{aligned} r_0 &= \lambda_0 (b_0 - a_0) - \beta \lambda_0^2 \\ r_1 &= a_0 - b_0 + q \alpha'_A - \frac{2(\alpha'_B + 3\alpha'_A) \lambda_0^2}{1 + \lambda_0^2} \\ r_2 &= \beta - \beta \lambda_0^2 + \lambda_0 (b_0 - a_0) \\ r_3 &= a_0 - b_0 + q \alpha'_A + \frac{2(\alpha'_B + 3\alpha'_A) \lambda_0^2}{1 + \lambda_0^2} \\ r_4 &= \beta \end{aligned}$$

(A.6.1.5)

2. Lacune sur un site A.

Le principe de calcul est identique. On obtient une équation du quatrième degré différent de (A.6.1.4) uniquement par la permutation de α'_A et α'_B et de q et $-q$.

APPENDICE 7

TRAITEMENT SELF-CONSISTENT DES VARIATIONS DE CHARGE DANS LE
PLAN DE SURFACE (110)

Les expressions (59 et (60) de q_A^S , q_B^S , et E_{SA} , E_{SB}
couplées à la relation (10) :

$$\beta h^2 + (\alpha_A - \alpha_B) h - \beta = 0$$

(A.7.1)

permettent d'obtenir :

$$\sum_{i=0}^4 r_i h_i = 0$$

(A.7.2)

avec :

$$\begin{aligned} r_0 &= -\beta \\ r_1 &= (\alpha_0^A - \alpha_0^B) + (\alpha'_A + \alpha'_B) \left(N + q - 4 - \frac{2}{1 + \lambda^2} \right) \\ r_2 &= 0 \\ r_3 &= (\alpha_0^A - \alpha_0^B) + (\alpha'_A + \alpha'_B) \left(N + q - \frac{2}{1 + \lambda^2} \right) \\ r_4 &= \beta \end{aligned}$$

(A.7.3)

BIBLIOGRAPHIE

1. KLEINMAN L. PHILLIPS J.C.
Phys. Rev. 116 880 - (1959).
2. KLEINMAN L. PHILLIPS J.C.
Phys. Rev. 125 819 - (1962)
3. COHEN M.L. BERGSTRESSER T K
Phys. Rev. 141, 2, 789 -(1966)
4. PHILLIPS J.C.
Rev. of Mod. Phys. 42, 3, 317, (1970)
5. VAN VECHTEN J.A.
Phys. Rev. 182, 3, 891, (1969)
6. VAN VECHTEN J.A.
Phys. Rev. 187, 3, 1007, (1969)
7. WATKINS G.D.
Proc. Int. conf. on crystal Defects.
Conf. Journ. of Phys. Soc. of Japan, 18, Suppl 2, 22 - (1963)
8. WATKINS G.D.
Radiation Damages in semi-conductors, Dunnd, Paris, p. 97-113.
9. THORPE M.F. WEAIRE D.
Phys. Rev. B4, 10, 3518 (1971)
10. FRIEDEL J.
A paraître au Journ. de Phys.
11. COULSON C.A. REDEI L.B. STOCKER D.
Proc. Roy. Soc. 270 352 (1962)
12. LEMAN G., FRIEDEL J.
J. Appl. Phys. (Supp) 33 281, (1962)
13. LANNOO M.
A paraître.
14. DRAHOKOUPIL J.
J. of Phys. C 5, 16, 2259 (1972)

15. MOFFITT W.E.
Proc. Roy. Soc. A 196, 516 (1949)
16. HASS M. HENVIS B.W.
J. Phys. Chem. Sol. 23 1099 (1962)
17. COLELLA R.
Phys. Rev. B3 12, 4308 (1971)
18. WALTER J.P. COHEN M.L.
Phys. Rev. B4 6, 1877 (1971)
19. POLK D.E.
J. Non. Crystal. Solid. 5 365 (1971)
20. NOSKER R.W. MARK P. LEVINE J.D.
Surf. Sc. 19 291 (1970)
21. LANNOO M. LENGART P.
J. Phys. Chem. Sol. 30 2409 (1969)
22. WEMPLE DI DOMENICO
Phys. Rev. B
23. FLIZTZANIS CHR. DUCUING J.
Phys. Rev. 178, 3, 1218, (1969)
24. PHILLIPS J.C., VAN VECHTEN J.A.
Phys. Rev. 183, 3 709 (1969)
25. KLEINMAN D.A.
Phys. Rev. B2 8, 3139 (1970)
26. BRELOT A.
Thèse Université de Paris VII (1972)
27. HIRATA M. SAITO H.
J. Phys. Soc. Japan 27 405 (1969)
28. PENN D.
Phys. Rev. 128 2093 (1962)
29. CONDON et SHORTLEY
"Theory of Atomic Spectra. Cambridge University Press (1963).
30. COULSON C.A., KEARSLEY M.J.
Proc. Roy. Soc. A 241 433 (1957).

15. MOFFITT W.E.
Proc. Roy. Soc. A 196, 516 (1949)
16. HASS M. HENVIS B.W.
J. Phys. Chem. Sol. 23 1099 (1962)
17. COLELLA R.
Phys. Rev. B3 12, 4308 (1971)
18. WALTER J.P. COHEN M.L.
Phys. Rev. B4 6, 1877 (1971)
19. POLK D.E.
J. Non. Crystal. Solid. 5 365 (1971)
20. NOSKER R.W. MARK P. LEVINE J.D.
Surf. Sc. 19 291 (1970)
21. LANNOO M. LENGART P.
J. Phys. Chem. Sol. 30 2409 (1969)
22. WEMPLE DI DOMENICO
Phys. Rev. B
23. FLIZTZANIS CHR. DUCUING J.
Phys. Rev. 178, 3, 1218, (1969)
24. PHILLIPS J.C., VAN VECHTEN J.A.
Phys. Rev. 183, 3 709 (1969)
25. KLEINMAN D.A.
Phys. Rev. B2 8, 3139 (1970)
26. BRELOT A.
Thèse Université de Paris VII (1972)
27. HIRATA M. SAITO H.
J. Phys. Soc. Japan 27 405 (1969)
28. PENN D.
Phys. Rev. 128 2093 (1962)
29. CONDON et SHORTLEY
"Theory of Atomic Spectra. Cambridge University Press (1963).
30. COULSON C.A., KEARSLEY M.J.
Proc. Roy. Soc. A 241 433 (1957).

