

50376  
1989  
239

50376  
1989  
239

N° d'ordre 463

**THÈSE**

présentée à

L'Université des Sciences et Techniques de Lille  
Flandres-Artois

pour obtenir le grade de

**Docteur en Sciences des Matériaux**

par



**Christophe DELERUE**

Ingénieur ISEN

**THEORIE DES IONS DE TRANSITION**

**DANS LES SEMICONDUCTEURS**

Soutenue le 8 décembre 1989, devant la commission d'examen :

Président : MM. FURET  
Rapporteurs : CLERJAUD  
GUILLOT  
Examineurs : LANNOO  
STONEHAM

*A ma famille,*

*A mes amis*

Cette thèse a été préparée  
à l'INSTITUT SUPERIEUR D'ELECTRONIQUE DU NORD  
au sein du Laboratoire Associé 253 au C.N.R.S.

*J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur R.FOURET qui a accepté la présidence de ce Jury.*

*Je remercie Messieurs les Professeurs B.CLERJAUD et G.GUILLOT pour leur participation au Jury ainsi que pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.*

*Je remercie également Monsieur A.M.STONEHAM pour l'intérêt qu'il porte à mon travail en acceptant de participer à ce Jury.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Messieurs M.LANNOO et G.ALLAN qui ont dirigé ces recherches et qui m'ont aidé de leurs conseils et de leur soutien amical et constant.*

*Enfin, que soient remerciés les membres du Laboratoire et le personnel de l'INSTITUT SUPERIEUR D'ELECTRONIQUE DU NORD qui ont tous contribué à rendre agréable l'atmosphère dans laquelle j'ai travaillé.*

## SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
I GENERALITES ET NOMENCLATURE.....	3
I.1 GENERALITES.....	3
I.2 NOMENCLATURE.....	5
II DONNEES EXPERIMENTALES.....	9
II.1 TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	9
II.1.1 Techniques d'étude de défauts dans un état de charge....	9
II.1.2 Techniques d'étude de transitions électroniques.....	13
II.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	15
II.2.1 Transitions internes et énergies d'ionisation.....	15
II.2.2 Autres résultats.....	19
II.3 ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	23
III APPROCHES THEORIQUES DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE.....	27
III.1 THEORIES DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE.....	27
III.1.1 Introduction.....	27
III.1.2 Hartree-Fock.....	28
III.1.3 Gaz d'électrons libres et corrélations.....	31
III.1.4 Méthode de la fonctionnelle de la densité.....	33
III.1.5 Liaisons fortes.....	34
III.1.6 Conclusion et discussion.....	36
III.2 RESULTATS THEORIQUES.....	37
III.2.1 Modèle d'Haldane et Anderson.....	37
III.2.2 Description de l'impureté dans un amas d'atomes.....	40
III.2.2.1 Hemstreet.....	41
III.2.2.2 De Leo, Watkins et Fowler.....	41
III.2.2.3 Autres résultats.....	44
III.2.3 Fonctions de Green.....	46

III.2.3.1 Zunger.....	46
III.2.3.2 Beeler, Andersen et Scheffler.....	50
III.2.3.3 Pêcheur et Toussaint.....	50
III.2.3.4 Vogl et Baranowski.....	53
III.2.4 Conclusion.....	53
<b>IV DEFAUTS SUBSTITUTIONNELS : MODELE MOLECULAIRE.....</b>	<b>59</b>
IV.1 INTRODUCTION.....	59
IV.2 HAMILTONIEN DANS UN MODELE RESTREINT.....	60
IV.2.1 Hamiltonien renormalisé.....	62
IV.2.2 Analyse dans le Silicium.....	68
IV.3 POLARISATION DE SPIN.....	73
IV.3.1 Hartree-Fock.....	73
IV.3.2 Introduction des corrélations.....	75
IV.4 CONCLUSION.....	78
<b>V METHODE DE FONCTIONS DE GREEN EN LIAISONS FORTES.....</b>	<b>81</b>
V.1 INTRODUCTION.....	81
V.2 FORMALISME GENERAL.....	81
V.3 CRISTAL PARFAIT.....	83
V.4 LACUNE.....	87
V.5 ION DE TRANSITION.....	89
<b>VI RESULTATS DES CALCULS EN FONCTIONS DE GREEN.....</b>	<b>95</b>
VI.1 ANALYSE DES NIVEAUX A UN ELECTRON.....	95
VI.1.1 Calcul restreint.	
Comparaison avec les autres théories.....	95
VI.1.1.1 Si.....	96
VI.1.1.2 GaAs.....	101
VI.1.1.3 GaP.....	101
VI.1.1.4 InP.....	105
VI.1.1.5 CdTe et ZnSe.....	105
VI.1.2 Calcul non restreint.....	109
VI.2 ETATS DE CHARGE.....	117
VI.2.1 Résultats.	



IX.4.2.5 Fer.....	177
IX.4.2.6 Cobalt.....	178
IX.4.2.7 Cuivre.....	179
IX.5 CONCLUSION.....	179
X IMPURETES DE TRANSITION ET DISCONTINUITES DE BANDES AUX HETEROJONCTIONS.....	185
X.1 EVIDENCE EXPERIMENTALE.....	185
X.2 MODELES THEORIQUES.....	190
X.3 CONCLUSION.....	203
CONCLUSION.....	207
ANNEXE 1 : Calcul des éléments de couplage optique.....	209
ANNEXE 2 : Structure de bande pour CdTe et ZnSe.....	217
ANNEXE 5 : Influence des orbitales s et p.....	224
ANNEXE 4 : Paramètres.....	229

## INTRODUCTION

Une branche importante de la physique des solides concerne l'étude des défauts ponctuels dans les semiconducteurs. Ces défauts sont souvent responsables de niveaux profonds dont l'effet est de modifier fortement les propriétés intrinsèques des cristaux semiconducteurs qui sont à la base de nombreux dispositifs électroniques. Parmi tous les défauts connus, les ions de transition sont très intéressants de part leurs propriétés électriques et optiques dans la plupart des matériaux III-V et II-VI. Leur présence est souvent accidentelle : l'introduction des ions de transition se fait alors pendant la croissance des semiconducteurs, souvent par diffusion à partir de contacts métalliques. Cette présence peut être également intentionnelle, comme par exemple le chrome dans GaAs et le fer dans InP afin de rendre ces composés semi-isolants.

L'importance technologique des ions de transition dans les semiconducteurs a contribué à accroître de manière importante les études expérimentales concernant ces défauts. Les diverses techniques expérimentales ont permis d'identifier un grand nombre de niveaux corrélés à la présence de ces impuretés. Des défauts tels que le chrome dans GaAs sont à présent assez bien connus et analysés. L'apport de la théorie à ces études est également significatif depuis plusieurs années. Certaines propriétés des impuretés de transition commencent à être clarifiées, en particulier par les techniques théoriques les plus modernes telles que les calculs en densité locale. Néanmoins, la confrontation avec les résultats expérimentaux est encore assez décevante et de nombreux points restent obscurs. La difficulté de l'étude théorique des ions de transition dans les semiconducteurs repose principalement sur une contradiction apparente. D'une part, ces défauts semblent interagir fortement avec leur voisinage, ce qui entraîne une délocalisation spatiale importante des électrons de la couche externe de l'atome de transition. D'autre part, les données spectroscopiques de ces impuretés ont une grande similarité avec celles des ions libres, en particulier en ce qui concerne la structure en multiplets.

Ce manuscrit sera divisé en diverses parties correspondant à plusieurs étapes dans notre démarche théorique. En premier lieu, les propriétés générales des ions de transition dans les semiconducteurs seront examinées. Les techniques expérimentales seront brièvement exposées en insistant plus particulièrement sur leurs apports. Ensuite, un grand nombre de valeurs expérimentales seront analysées, permettant ainsi d'esquisser les principales tendances et propriétés qui devront être confirmées par les

théories. Dans un deuxième temps, nous donnerons un panorama d'ensemble des théories qui ont été jusqu'à maintenant employées par divers auteurs, en insistant à la fois sur leurs apports et sur leurs limites. Le chapitre IV sera consacré à l'étude de la structure électronique du défaut en utilisant un modèle moléculaire renormalisé qui explique en grande partie les aspects physiques essentiels tout en restant très simple au niveau calcul. Les chapitres V et VI présenteront la partie principale de ce travail sur la base d'un calcul autocohérent en liaisons fortes dans un formalisme de fonctions de Green. Les résultats seront confrontés à l'expérience et comparés à ceux des autres théories. Deux lois empiriques seront proposées et justifiées au chapitre VII. Ensuite, toujours dans un formalisme de fonctions de Green, les ions de transition dans le silicium en site interstitiel seront examinés. Au chapitre IX, les sections efficaces de photoionisation des impuretés de transition seront calculées à partir d'une base théorique très complète qui permettra une comparaison directe avec l'expérience. Dans une dernière partie (chapitre X), nous montrerons l'origine de la relation empirique entre les alignements de bandes aux hétérojonctions et les niveaux d'impureté de transition.

## CHAPITRE I

### GENERALITES ET NOMENCLATURE

#### I.1 GENERALITES

Les atomes de transition forment trois séries dans la classification périodique de Mendeleev. Ces séries correspondent respectivement au remplissage des couches 3d, 4d et 5d des atomes. Nous nous intéresserons plus particulièrement dans cet exposé à la première série dont la configuration externe est :

$$3d^n 4s^m \quad (1.1)$$

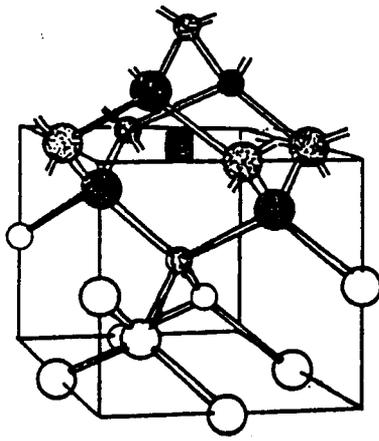
Cependant, l'étude des autres séries conduirait à des résultats similaires. La plupart du temps, l'atome de transition possède un ou deux électrons s (voir table 1.1). Spatialement, la couche 3d est très contractée sur l'atome en comparaison de la couche 4s. La solubilité des impuretés 3d excède rarement  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dans les semiconducteurs III-V et II-VI ( excepté pour Mn:  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  dans GaAs ). Cette solubilité est encore inférieure dans le silicium ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) .

TABLE 1.1

	configuration	terme	potentiel d'ionisation
calcium	$4s^2$	$^1S$	6.11 eV
scandium	$3d 4s^2$	$^2D$	6.54 eV
titane	$3d^2 4s^2$	$^3F$	6.82 eV
vanadium	$3d^3 4s^2$	$^4F$	6.74 eV
chrome	$3d^5 4s$	$^7S$	6.76 eV
manganèse	$3d^5 4s^2$	$^6S$	7.43 eV
fer	$3d^6 4s^2$	$^5D$	7.87 eV
cobalt	$3d^7 4s^2$	$^4F$	7.86 eV
nickel	$3d^9 4s$	$^3D$	7.63 eV
cuivre	$3d^{10} 4s$	$^2S$	7.72 eV
zinc	$3d^{10} 4s^2$	$^1S$	9.39 eV

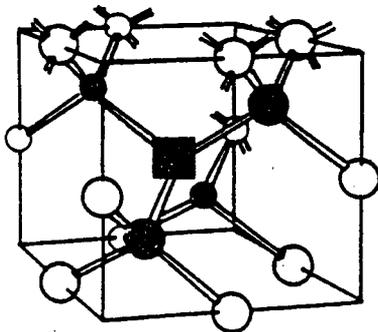
**Figure 1.1** : Défauts en site interstitiel (a) et substitutionnel (b) représentés avec leurs voisins.

### (a) Tetrahedral Interstitial



- Tetrahedral Interstitial
- 4 Tetrahedral Nearest Neighbors
- 6 Octahedral Neighbors

### (b) Tetrahedral Substitutional



- Tetrahedral Substitutional
- 4 Tetrahedral Nearest Neighbors
- 12 Next Nearest Neighbors

Les semiconducteurs étudiés sont tous de structure blende pour les composés III-V et les II-VI et de structure diamant pour le silicium. Dans ces composés, les contraintes de symétrie imposent que principalement trois sites sont possibles pour les défauts simples : les substitutionnels qui correspondent au remplacement d'un atome du cristal par un atome d'impureté (voir figure 1.1), les interstitiels en site tétraédrique (voir figure 1.1) et les interstitiels en site hexagonal. Les résultats expérimentaux (voir chapitre II) montrent que dans Si pratiquement seuls les sites interstitiels tétraédriques sont possibles alors que dans les composés III-V et II-VI, le site substitutionnel cationique est le seul observé. Les interstitiels en sites hexagonaux n'ont jamais été reportés.

## I.2 NOMENCLATURE

Deux notations sont généralement utilisées pour désigner les ions de transition dans les semiconducteurs. La notation adoptée par les physiciens des solides est celle de l'état de charge : par exemple,  $\text{Cr}^0$  désignera le chrome neutre, quel que soit le type du défaut (interstitiel ou substitutionnel). Les niveaux accepteurs seront notés  $(0/-)$  dans cette optique. Une autre notation systématique est utilisée en particulier par les spectroscopistes, précisant l'état d'oxydation :  $\text{Cr}^0$  correspond à  $\text{Cr}^{3+}$  dans GaAs. Cette notation est bien adaptée pour décrire les transitions internes : en effet,  $\text{Cr}^{3+}$  présente un spectre de transitions internes qui souvent peut être déduit de celui de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  libre. Cette dernière analogie repose en fait sur la constatation suivante : dans un composé  $\text{R}^x\text{X}^{8-x}$  ( $x$  variant de 4 à 1), l'ion de transition substitutionnel vient remplacer le cation R et donc doit "donner"  $x$  électrons pour recréer les liaisons avec les anions voisins. Ces  $x$  électrons deviennent "inertes" en reformant les liaisons. Cette approche a longtemps été utilisée pour interpréter les résultats d'expérience : sa validité n'est pourtant que formelle car nous verrons qu'il est difficile de séparer les électrons en électrons "inertes et actifs". Pour le défaut interstitiel, les deux notations sont évidemment équivalentes (voir figure 1.2). Il est également important de noter que ces deux notations ne représentent pas la charge effective localisée sur le défaut (c'est à dire le nombre d'électrons localisés spatialement autour du défaut moins la charge nucléaire).

Les réseaux cubiques diamant et blende ont tous les deux la symétrie  $T_d$ . Le groupe ponctuel  $T_d$  possède 5 représentations irréductibles:  $A_1, A_2, T_2, E, T_1$ . Ainsi, les fonctions propres du système se transforment suivant l'une des symétries. L'ion de transition dans la matrice cristalline verra sa

**Figure 1.2 :** Relation entre l'état d'oxidation et l'état de charge pour diverses impuretés  $d^N$  dans des cristaux binaires. Pour le défaut en site interstitiel ces deux valeurs sont identiques. Le tableau donne l'équivalence entre ces deux notations dans le cas d'une impureté substitutionnelle dans un semiconducteur I-VII, II-VI, III-V ou IV-IV.

N	Formal Oxidation States					
	$T^0$	$T^{1+}$	$T^{2+}$	$T^{3+}$	$T^{4+}$	$T^{5+}$
1	$K^0$	$Ca^{2+}$	$Sc^{3+}$	$Ti^{3+}$	$V^{4+}$	$Cr^{3+}$
2	$Ca^0$	$Sc^{1+}$	$Ti^{2+}$	$V^{3+}$	$Cr^{4+}$	$Mn^{3+}$
3	$Sc^0$	$Ti^{1+}$	$V^{2+}$	$Cr^{2+}$	$Mn^{4+}$	$Fe^{3+}$
4	$Ti^0$	$V^{1+}$	$Cr^{1+}$	$Mn^{3+}$	$Fe^{4+}$	$Co^{3+}$
5	$V^0$	$Cr^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$
6	$Cr^0$	$Mn^{1+}$	$Fe^{1+}$	$Co^{1+}$	$Ni^{1+}$	$Cu^{1+}$
7	$Mn^0$	$Fe^{1+}$	$Co^{1+}$	$Ni^{1+}$	$Cu^{1+}$	$Zn^{2+}$
8	$Fe^0$	$Co^{1+}$	$Ni^{1+}$	$Cu^{1+}$	$Zn^{2+}$	$Ga^{3+}$
9	$Co^0$	$Ni^{1+}$	$Cu^{1+}$	$Zn^{2+}$	$Ga^{3+}$	
10	$Ni^0$	$Cu^{1+}$	$Zn^{2+}$	$Ga^{3+}$		
11	$Cu^0$	$Zn^{1+}$	$Ga^{2+}$			
12	$Zn^0$	$Ga^{1+}$				
13	$Ga^0$					

Site	Formal Charge States q					
Interstitial	$A^0$	$A^+$	$A^{2+}$	$A^{3+}$	$A^{4+}$	$A^{5+}$
$R^I X^{VII}$	$A^-$	$A^0$	$A^+$	$A^{2+}$	$A^{3+}$	$A^{4+}$
$R^{II} X^{VI}$	$A^{2-}$	$A^-$	$A^0$	$A^+$	$A^{2+}$	$A^{3+}$
$R^{III} X^V$	$A^{3-}$	$A^{2-}$	$A^-$	$A^0$	$A^+$	$A^{2+}$
$R^{IV} X^{IV}$	$A^{4-}$	$A^{3-}$	$A^{2-}$	$A^-$	$A^0$	$A^+$

symétrie abaissée par rapport à sa situation d'atome libre, et la théorie des groupes prédit les levées de dégénérescence suivantes pour les orbitales de l'atome:

Type d'orbitale	Valeur de L	Dégénérescence	Représentation $T_d$
S	0	1	$A_1$
P	1	3	$T_2$
D	2	5	$E+T_2$
F	3	7	$A_1+T_1+T_2$

Les états de spin ne sont pas affectés par la symétrie du cristal si bien que les états du défaut pourront être repérés par le spin total comme pour l'atome libre (en négligeant le couplage spin-orbite). Un état possible sera noté:

$$2S+1M \quad (1.2)$$

où S est le spin total et M la représentation ( $A_1, A_2, \dots$ ). De même, la théorie des groupes permet par exemple dans une description en liaisons fortes (voir chapitre IV et V) de passer d'une base d'orbitales atomiques à une base de fonctions se transformant selon chaque représentation ce qui revient à mettre l'Hamiltonien du système sous forme de blocs indépendants et simplifie notablement les calculs. La théorie des groupes joue également un rôle très important pour la description en multiplets. Elle permet de décomposer les produits de représentations irréductibles et donc de "classer" les fonctions d'onde à plusieurs électrons. Le tableau 1.2 donne cette décomposition.

	$A_2$	E	$T_1$	$T_2$
$A_2$	$A_1$	E	$T_2$	$T_1$
E	E	$A_1+A_2+E$	$T_1+T_2$	$T_1+T_2$
$T_1$	$T_2$	$T_1+T_2$	$A_1+E+T_1+T_2$	$A_2+E+T_1+T_2$
$T_2$	$T_1$	$T_1+T_2$	$A_2+E+T_1+T_2$	$A_1+E+T_1+T_2$

TABLE 1.2  
Décomposition des produits de représentations pour 0

Le groupe  $T_d$  représente la symétrie du défaut lorsque les atomes voisins de l'impureté restent à leur position du cristal parfait. En réalité la symétrie locale est bien souvent abaissée car le système se distord et(ou) se relaxe dans une position plus stable (effet Jahn-Teller) [1,2,3]. Cet aspect sera particulièrement examiné au chapitre IX concernant les sections efficaces de photoionisation.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] A.M.Stoneham  
"Theory of defects in Solids"  
Clarendon Press, Oxford (1975)
  
- [2] M.Lannoo and J.Bourgoin  
"Point Defects in Semiconductors I : Theoretical Aspects"  
Springer Series in Solid State Science n°22 - Berlin
  
- [3] A.Jahn and E.Teller  
Proc.Roy.Soc. - London A161, 220 (1937)

## CHAPITRE II

### DONNEES EXPERIMENTALES

De très nombreuses expériences ont été menées dans les semiconducteurs III-V et II-VI en utilisant un grand nombre de techniques. Le but de ce chapitre n'est pas évidemment de décrire tous les résultats obtenus ce qui serait impossible et d'ailleurs inutile. L'étude du chrome dans GaAs a par exemple déjà fait l'objet de plusieurs thèses et de nombreuses publications. De ce fait, la première partie de ce chapitre sera consacrée à une description sommaire des techniques expérimentales. Ensuite nous passerons à un examen d'ensemble des résultats.

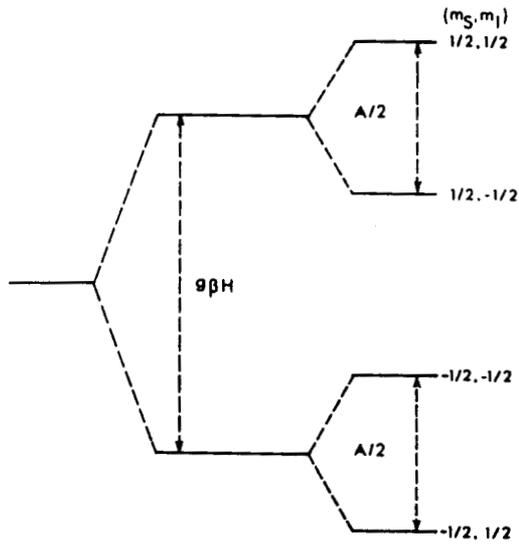
#### II.1 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Pratiquement toutes les techniques d'étude des défauts profonds ont été utilisées pour les impuretés de transition dans les semiconducteurs. Ces techniques sont en général regroupées en deux catégories distinctes: celles qui mesurent des transitions entre deux états différents (états de charge ou transitions internes) et celles qui révèlent les propriétés des défauts dans un état de charge fixé. Pour plus de renseignements, le lecteur pourra se référer à des ouvrages spécialisés [1,2].

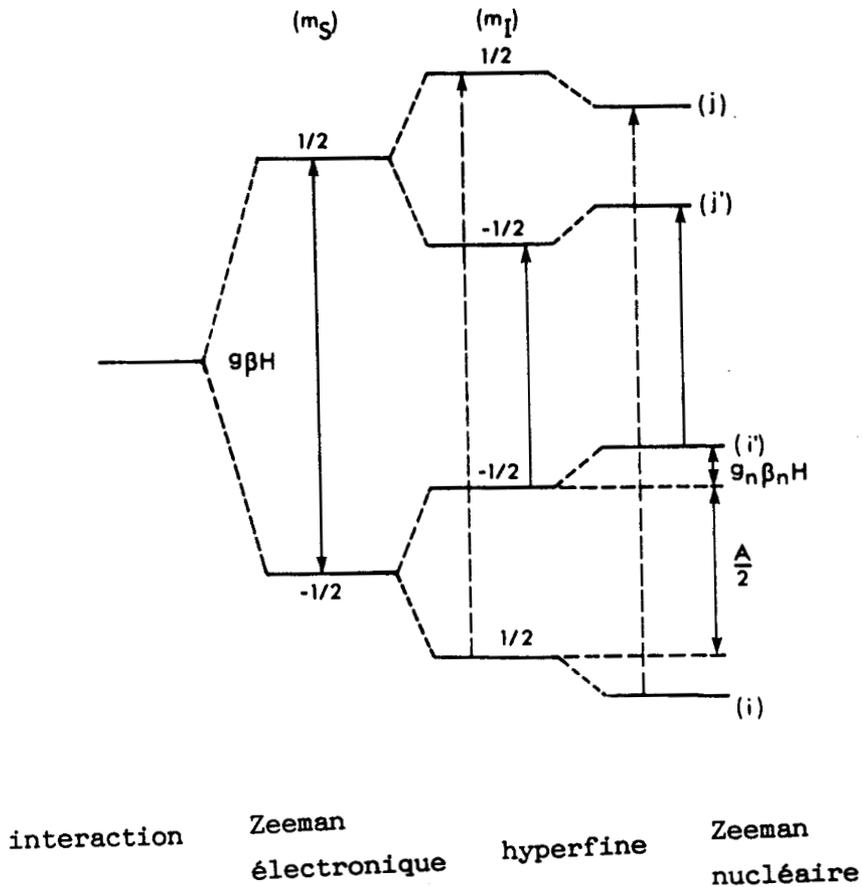
##### II.1.1 TECHNIQUE D'ETUDE DE DEFAUTS DANS UN ETAT DE CHARGE

Dans cette catégorie se trouvent principalement la résonance paramagnétique électronique (RPE), la double résonance nucléaire électronique (electron nuclear double resonance, ENDOR), la spectroscopie Mössbauer et l'étude de la structure fine d'absorption X (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS). Le RPE [5] est l'une des techniques qui a été très abondamment utilisée pour l'étude des impuretés de transition, en particulier par Ludwig et Woodbury [3,4]. Elle consiste en l'absorption d'une onde électromagnétique par un système placé dans un champ magnétique. La condition nécessaire pour cette détection est la présence d'électrons non-appariés (paramagnétisme) créant un moment de spin non nul : les ions de transition sont de bons "candidats" car la couche d est partiellement remplie. Nous verrons aux chapitres IV et V que ces défauts possèdent un

**Figure 2.1 :** Levée de dégénérescence de niveaux d'énergie par interaction de Zeeman ( $g\beta H$ ) et par interaction hyperfine ( $A/2$ ).



**Figure 2.2 :** Levée de dégénérescence de niveaux d'énergie due aux différentes interactions.



moment magnétique non nul. Le champ magnétique  $\vec{H}$  lève la dégénérescence d'un niveau d'un atome de moment total  $\vec{J}$  avec l'Hamiltonien de Zeeman suivant :

$$H_{Ze} = g \beta \vec{H} \cdot \vec{J} \quad (2.1)$$

où  $g$  est le facteur de Landé [6] et  $\beta$  le magnéton de Bohr. Dans un solide,  $g$  devient un tenseur qui permet d'obtenir des informations sur la symétrie du défaut. Le spin de l'électron d'un défaut interagit également avec par exemple les dipôles magnétiques de noyaux, menant à l'interaction hyperfine. (voir figure 2.1). La structure hyperfine permet d'identifier la nature de l'impureté et donne le caractère de la fonction d'onde. Le nombre de raies est caractéristique du spin total. L'interaction hyperfine est donnée par l'Hamiltonien :

$$H_{HF} = \vec{S} \cdot \tilde{A} \cdot \vec{I} \quad (2.2)$$

où  $\vec{I}$  est le spin du noyau et  $\tilde{A}$  est le tenseur hyperfin.  $\tilde{A}$  permet d'accéder à la fonction d'onde en donnant non seulement la densité électronique de spin au noyau, mais également sur les voisins. La RPE peut être couplée avec succès avec des expériences optiques [7].

L'ENDOR [8] utilise l'interaction du champ magnétique avec le moment magnétique nucléaire (voir figure 2.2). L'Hamiltonien d'interaction peut s'écrire:

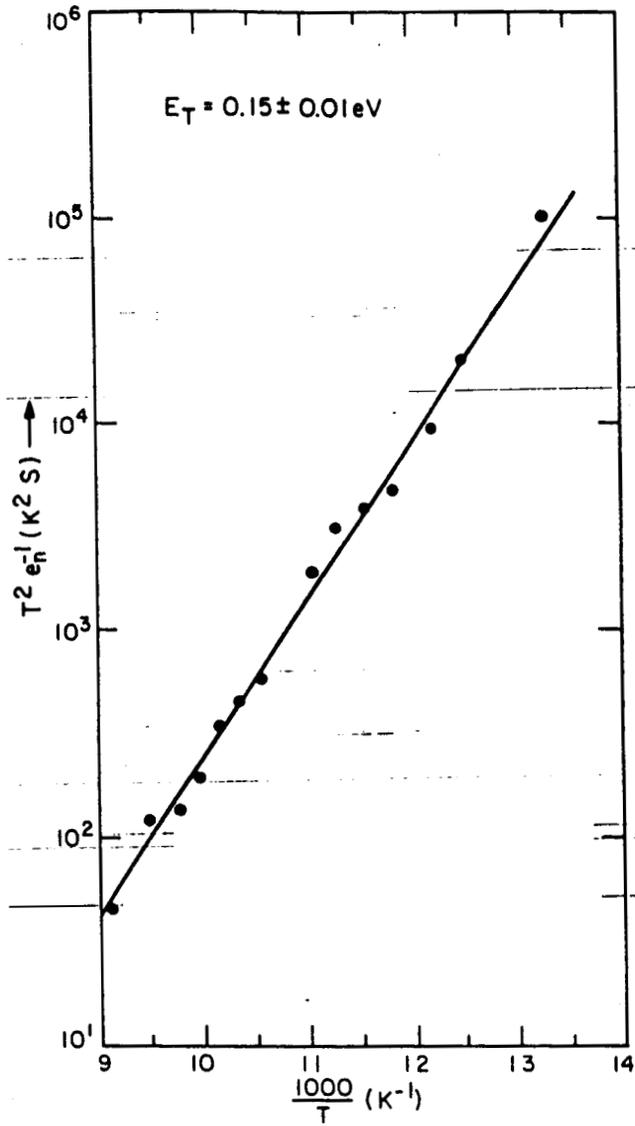
$$H_{Zn} = -g_n \beta_n \vec{H} \cdot \vec{I} \quad (2.3)$$

Les expériences d'ENDOR donnent des renseignements sur les densités de spin et sur les symétries autour des défauts. Elles sont également très utiles pour la détermination des facteurs de localisation des fonctions d'onde sur les sites des défauts. Par une autre technique, la spectroscopie Mössbauer, une mesure de la densité de charge au noyau peut être obtenue par l'intermédiaire du déplacement isomérique :

$$\Delta_{1s} = \frac{2\pi e^2 Zc}{3E_\gamma} [\Delta\rho_a(0) - \Delta\rho_s(0)] \Delta \langle r_n^2 \rangle \quad (2.4)$$

où  $\Delta\rho_a(0)$  et  $\Delta\rho_s(0)$  sont les charges électroniques respectives de caractère  $s$  au noyau de l'absorbant et de la source. Enfin, l'EXAFS (analyse fine des raies d'absorption X), encore peu développée dans ce domaine, peut fournir

**Figure 2.3 :** Représentation du taux d'émission DLTS  $T^2 e_n^{-1}$  en fonction de  $1000/T$  pour un piège à électrons lié au vanadium dans GaAs (T température).



des informations sur les distorsions des atomes autour du défaut en caractérisant les distances interatomiques.

### II.1.2 TECHNIQUES D'ETUDE DES TRANSITIONS ELECTRONIQUES

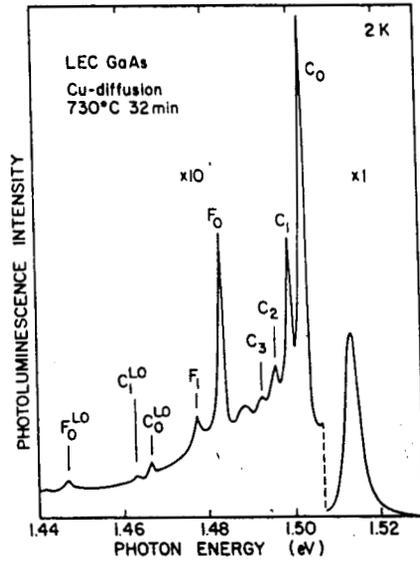
Ces transitions peuvent être entre deux états de charge différents (ionisation) ou peuvent apparaître entre deux états excités d'un même défaut. Les principales expériences utilisées pour les ions de transition sont la spectroscopie de transitoire de niveaux profonds (deep-level transient spectroscopy, DLTS), l'absorption, la luminescence, la photoconductivité et la spectroscopie optique de défauts profonds (deep-level optical spectroscopy, DLOS).

Parmi ces expériences, la DLTS a connu un développement important [9]. Elle est basée sur la détection d'un transitoire de capacité correspondant à l'émission de porteurs préalablement piégés sur les défauts. Chaque défaut est caractérisé par une "signature" (voir figure 2.3), c'est à dire la courbe  $\ln(e_n/T^2)$  en fonction de  $T^{-1}$  ( $T$  température) où  $e_n$  est la probabilité d'émission d'un électron. Cette signature donne une énergie d'ionisation apparente qui n'est pas l'énergie thermique d'ionisation réelle car elle inclue une énergie d'activation thermique de la section de capture. De plus, la DLTS ne donne aucun renseignement direct sur la nature du défaut.

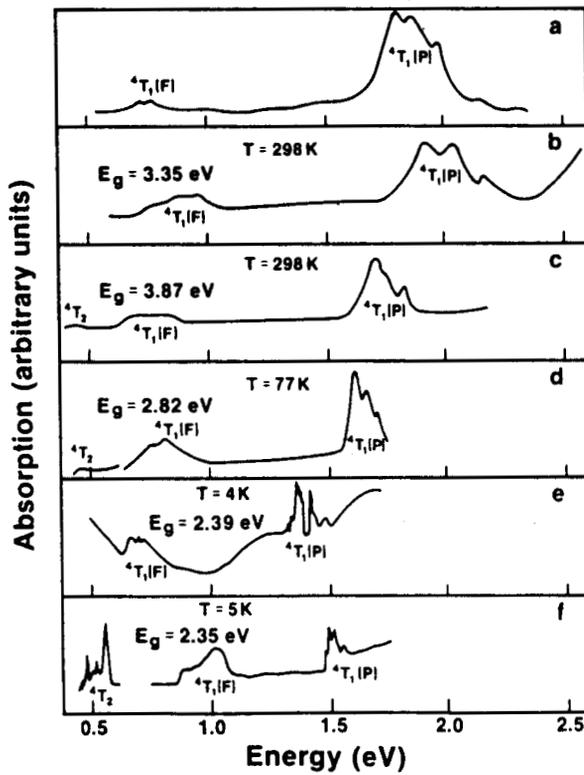
La DLOS [10] est une version optique de la DLTS, discutée au chapitre X.2. Elle fournit entre autres les sections efficaces de photoionisation  $\sigma_n^0$  et  $\sigma_p^0$  qui permettent d'accéder aux énergies d'ionisation optiques, ainsi qu'aux états excités (les énergies moyennes d'ionisation optique ne tiennent pas compte de la relaxation du réseau dans l'état final : les énergies thermiques leur sont parfois inférieures de 0.4 eV). Les expériences de photoconductivité permettent également d'obtenir un certain nombre de renseignements sur les énergies d'ionisation.

Les expériences optiques telles que l'absorption, la luminescence donnent la spectroscopie du défaut dans un état de charge donné (transitions internes). Parfois les raies sans phonon sont observées ce qui facilite la détermination de la nature du défaut (figures 2.4 et 2.5), lorsqu'on peut étudier leur décomposition, sous contrainte uniaxiale par exemple.

**Figure 2.4 :** Spectre de photoluminescence d'un échantillon de GaAs dopé au cuivre.



**Figure 2.5 :** Transitions internes de  $\text{Co}^{2+}$  observées par absorption optique dans divers systèmes. (a)  $(\text{CoCl})^{2-}$ ; (b) ZnO; (c) ZnS; (d) ZnSe; (e) ZnTe; (f) GaP.



## II.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

### II.2.1 TRANSITIONS INTERNES ET ENERGIES D'IONISATION

La plupart des résultats expérimentaux connus à ce jour dans GaAs, GaP, InP, CdTe et ZnSe sont présentés sur les figures 2.6 à 2.10. Ces figures regroupent sur un même diagramme les transitions internes et les niveaux accepteurs et donneurs (si le niveau d'ionisation n'est pas connu, les transitions internes n'ont pas été reportées). Toutes ces données ont pour la plupart été tirées des compilations de Clerjaud [11] et Zunger [12]. Pour les transitions internes, les états indiqués (spin total + symétrie) proviennent pour beaucoup de l'analyse de Fazzio, Caldas et Zunger [13]. La symétrie et le spin des états fondamentaux sont en général déduits de l'expérience. Sur ces figures, les énergies d'ionisation des défauts sont représentées par des niveaux dans la bande interdite. Par exemple, un niveau d'ionisation  $E(-/0)$  (accepteur) par rapport à la bande de valence est défini comme la différence des énergies  $E_T$  du système après et avant l'ionisation. Nous avons:

$$E(-/0) = E_T(X^-, (VB)^{n-1}) - E_T(X^0, (VB)^n) \quad (2.5)$$

où (VB) représente la bande de valence et X le défaut. Dans ce cas, un électron de la bande de valence est ionisé vers un niveau du défaut. De même, un niveau d'ionisation  $E(0/+)$  (donneur) par rapport à la bande de conduction (CB) est égal à:

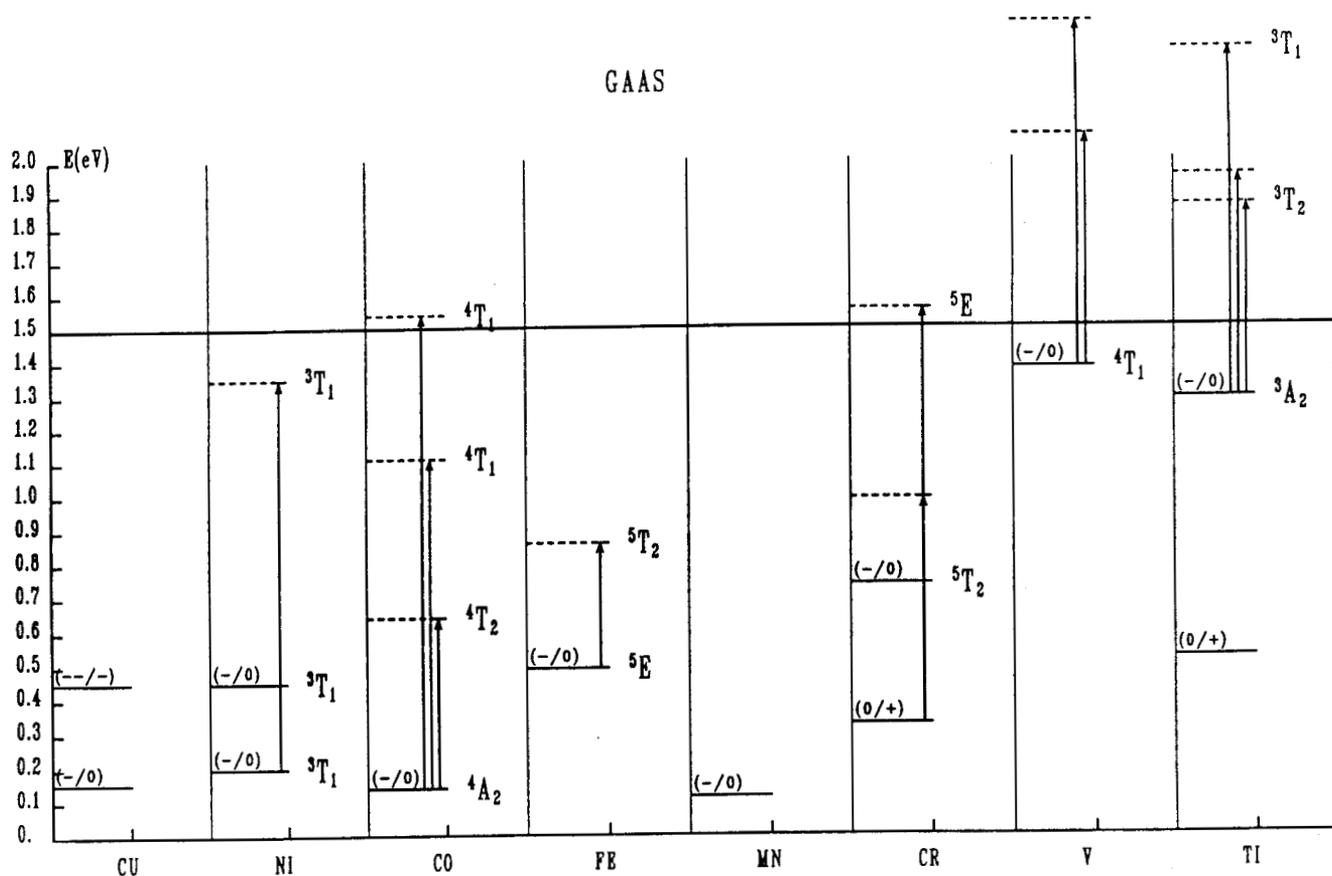
$$E(0/+) = E_T(X^+, (CB)^1) - E_T(X^0, (CB)^0) \quad (2.6)$$

La connaissance de ces niveaux accepteurs, donneurs (ou accepteurs doubles) ainsi que le niveau de Fermi permet de déterminer l'état de charge du défaut. Ces niveaux jouent un rôle de frontières entre plusieurs domaines de charge (figure 2.11). En effet, les concentrations à l'équilibre  $c(n)$  et  $c(n+1)$  de défauts dans l'état de charge  $n$  et  $n+1$  sont données par une formule du type:

$$\frac{c(n)}{c(n+1)} \propto \exp\left(-\frac{E(n, n+1) - E_F}{kT}\right) \quad (2.7)$$

où  $E_F$  est le niveau de Fermi.

**Figure 2.6 :** Niveaux d'ionisation et de transitions internes expérimentaux dans GaAs. Les niveaux de transition interne sont repérés par rapport aux niveaux d'ionisation correspondants. Ces énergies proviennent plus particulièrement des compilations des références [11] et [12]. Les symétries et spins indiqués pour certains niveaux correspondent aux interprétations les plus courantes dans la littérature.



**Figure 2.7 :** Même légende que la figure 2.6 mais pour GaP.

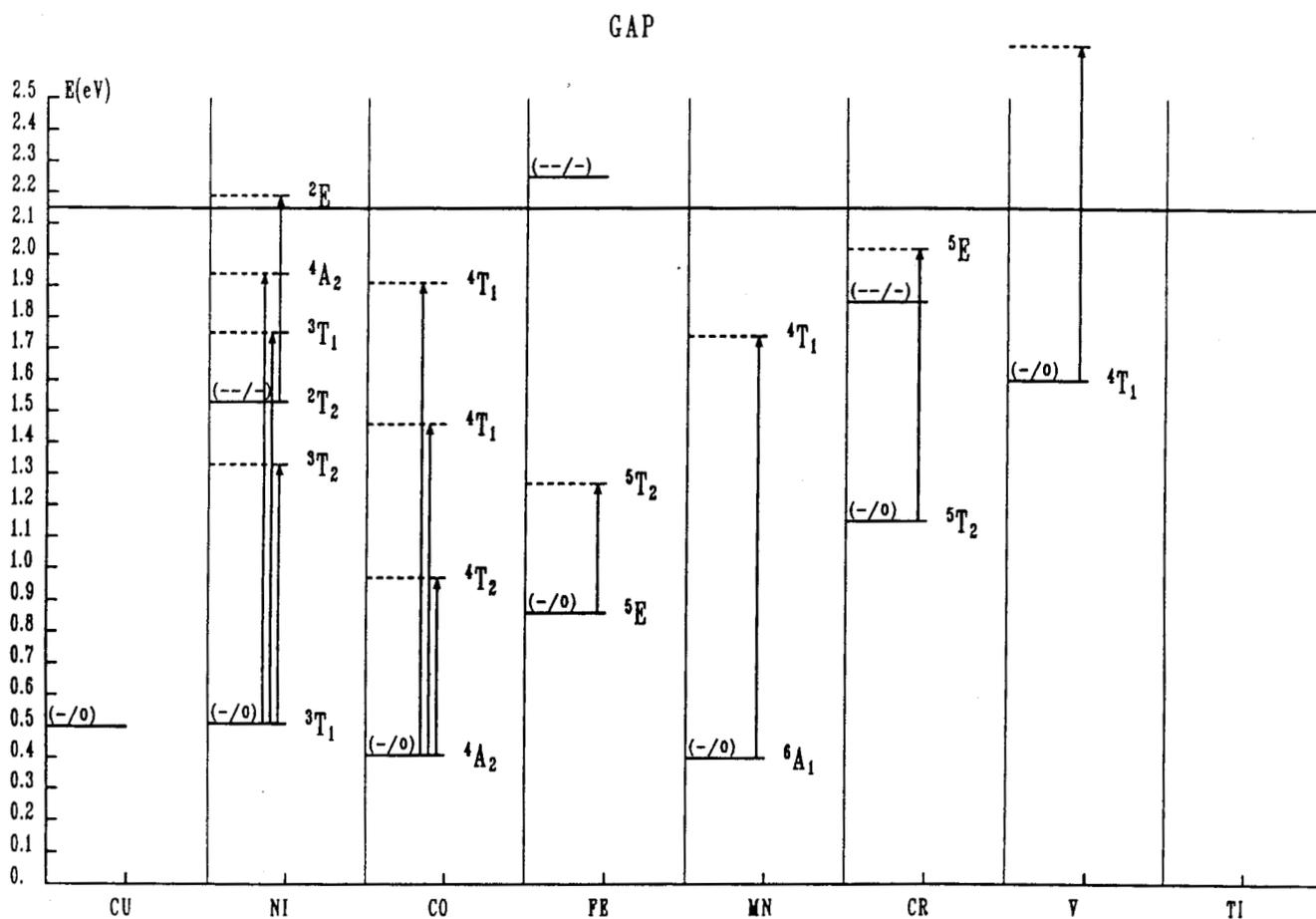


Figure 2.8 : Même légende que la figure 2.6 mais pour InP.

INP

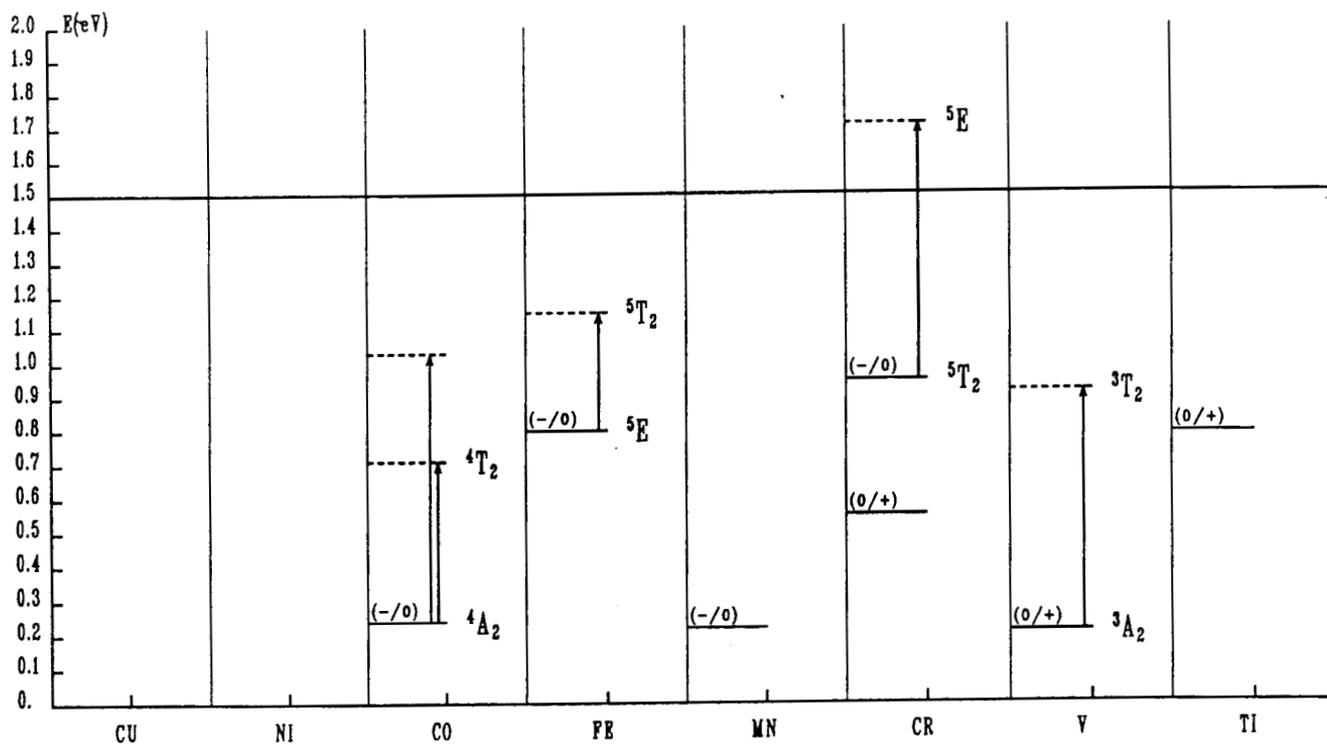


Figure 2.9 : Même légende que la figure 2.6 mais pour CdTe.

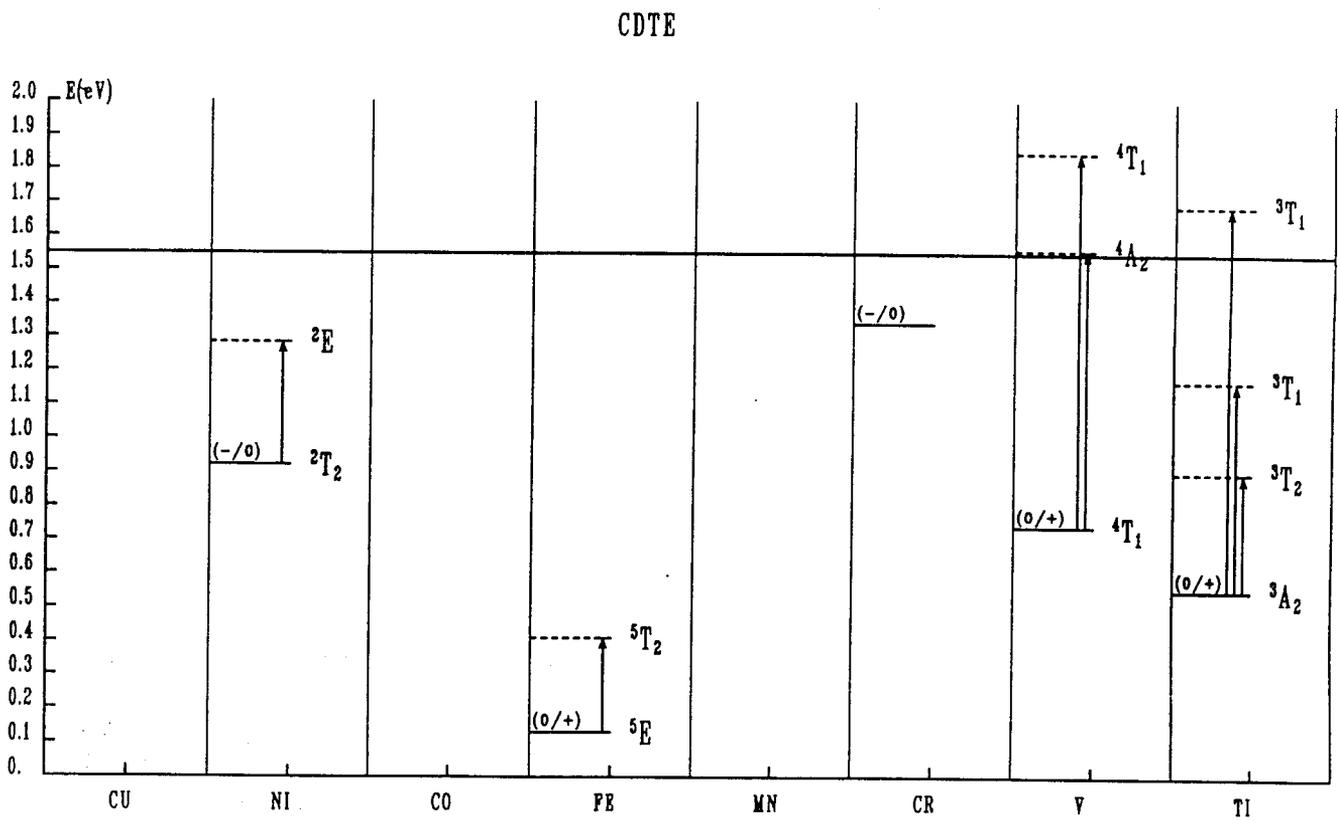
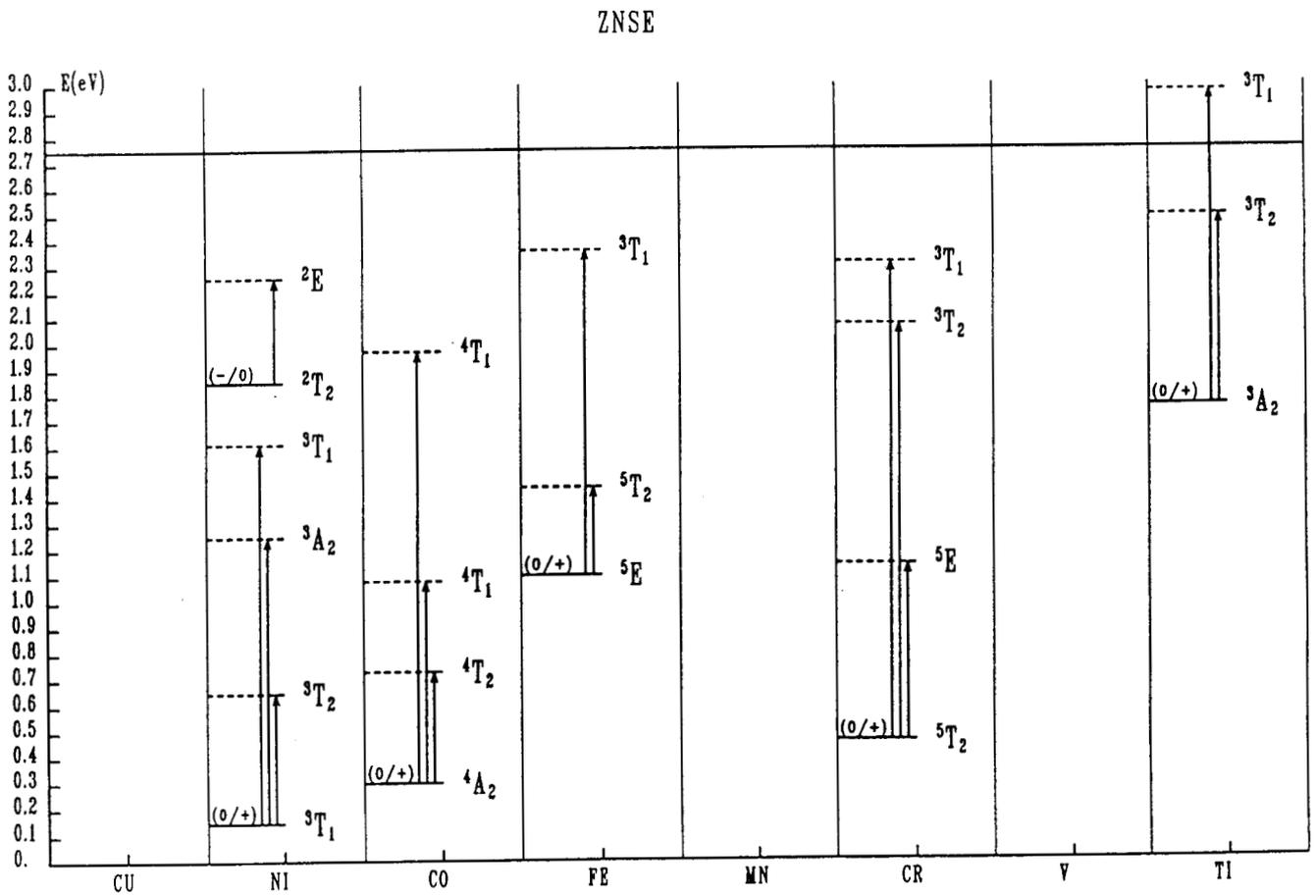


Figure 2.10 : Même légende que la figure 2.6 mais pour ZnSe.



Sur les figures 2.6 à 2.10, les transitions internes sont écrites à partir des niveaux d'ionisation. Par exemple, pour une transition  $^S\Gamma \rightarrow ^{S'}\Gamma'$  d'un défaut dans l'état de charge  $n+1$  (S spin,  $\Gamma$  symétrie), nous écrivons:

$$E(^S\Gamma') = E(n,n+1) + E(^S\Gamma \rightarrow ^{S'}\Gamma') \quad (2.8)$$

où  $E(^S\Gamma \rightarrow ^{S'}\Gamma')$  est l'énergie de la transition interne. L'observation des figures permet dès à présent de tirer un certain nombre de conclusions. En premier lieu, les niveaux accepteurs sont toujours au dessus des niveaux donneurs pour ces données expérimentales. Néanmoins, des cas d'impuretés à "U négatif" ont été prédits par Katayama-Yoshida et A.Zunger [14]. Ce phénomène pourrait expliquer le fait que certains états de charge de défauts n'aient pas encore été observés. Néanmoins, aucune situation de ce type n'a été relevée expérimentalement à ce jour pour les impuretés de transition.

A quelques rares exceptions près, les transitions internes ne sont observées que pour un seul état de charge du défaut, en particulier pour l'état  $(2+)$  (correspondant à l'état de charge 0 dans les II-VI et -1 dans les III-V). Le manque de régularité dans les résultats en passant d'un ion de transition à son voisin est également tout à fait remarquable. Dans GaAs par exemple, le niveau accepteur se situe dans le bas de la bande interdite pour Mn, Co, Ni et Cu, dans le haut pour Ti, V et au milieu pour Cr et Fe. Ce point devra être confirmé et expliqué par la théorie.

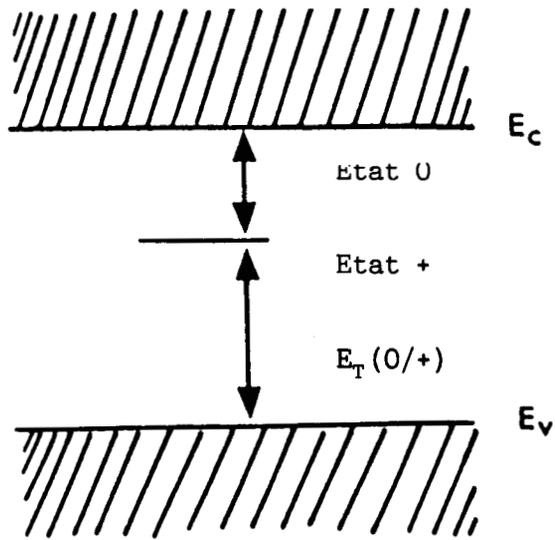
### II.2.2 AUTRES RESULTATS

Des résultats autres que les niveaux énergétiques sont disponibles à partir d'expériences plus récentes. Des données provenant d'expériences d'ENDOR donnent une estimation de la localisation de la densité de spin. Récemment, l'interprétation de ces données démontre une délocalisation de 25% de la densité de spin pour le fer dans le silicium (interstitiel) [15]. De même, pour GaAs: $V^{3+}$ , 70% de la densité de spin est localisée sur l'impureté [16]. Un certain nombre de travaux en spectroscopie Mössbauer ont été effectués [17,18] mais leur interprétation est parfois difficile. Néanmoins, il semble que le déplacement isomérique subisse peu de variations suivant l'état de charge. On obtient par exemple:

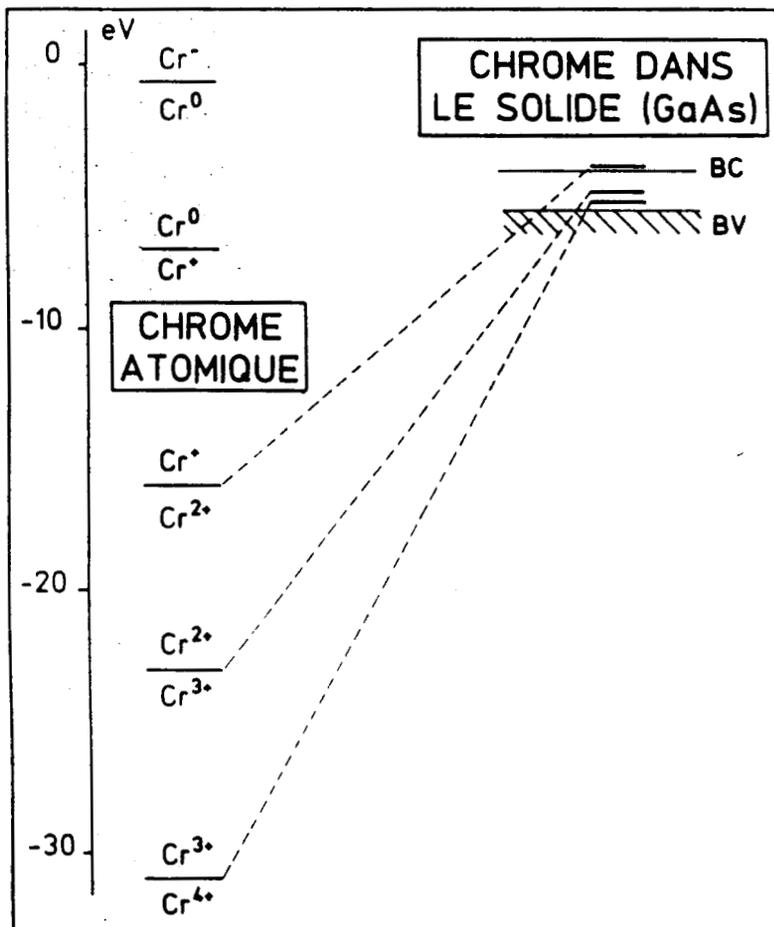
$$\Delta_{IS}(\text{GaAs:Fe}^{2+}) - \Delta_{IS}(\text{GaAs:Fe}^{3+}) = 0.37\text{mm/s} \quad (2.9)$$

valeur qui est beaucoup plus faible que pour l'ion libre. Des mesures d'EXAFS ont été appliquées à Si:Fe et ZnSe:Cu [19,20]. Les premiers voisins

**Figure 2.11 :** Niveau d'ionisation (0/+) dans la bande interdite. La position du niveau de Fermi par rapport à ce niveau détermine l'état de charge du défaut.



**Figure 2.12 :** Energies d'ionisation comparées entre le chrome atomique et le chrome dans GaAs.



du défaut Cu dans ZnSe ont été observés à  $2.32 \pm 0.06$  Å du site central, ce qui doit être comparé à 2.45 Å pour le cristal parfait (toutefois, la nature du site est encore mal connue). D'autres résultats proviennent également de RPE, en particulier avec les constantes hyperfines A et les valeurs de g. Il faut noter une large réduction de A par rapport aux ions libres.

### II.3 ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'analyse de l'ensemble des résultats expérimentaux met en évidence un certain nombre de traits caractéristiques des ions de transition dans les semiconducteurs. En particulier, nous verrons que la théorie doit résoudre de nombreux problèmes et des situations a priori paradoxales. Les figures 2.6 à 2.10 ont toutes une caractéristique en commun, le nombre important de niveaux d'ionisation possibles dans la bande interdite. En effet, il est tout à fait surprenant par exemple que trois niveaux aient été observés dans GaAs pour le chrome (le niveau  $Cr^{2+}/Cr^{3+}$  est résonant dans la bande de conduction et il n'est observé que dans certaines conditions), alors que les énergies d'ionisation pour l'atome libre sont de l'ordre de 10 eV (voir figure 2.12).

Cette réduction d'un ordre de grandeur est significative d'une forte interaction entre l'ion et la matrice cristalline. Cette conclusion est de plus confirmée par la diminution importante de la constante hyperfine A par rapport à l'ion libre et par la quasi disparition de la partie angulaire de g (g peut être séparée en une contribution de spin et une contribution angulaire: voir II.1). Les délocalisations obtenues en ENDOR sont également caractéristiques d'une forte influence du cristal sur l'ion de transition. La constance du déplacement isomérique en spectroscopie Mössbauer peut être interprétée dans le même sens. Tous ces points semblent montrer que les effets de covalence sont essentiels. Ces conclusions vont à l'encontre des modèles qui étaient largement admis (en particulier la théorie de Ludwig et Woodbury [3]) et qui considéraient une forte localisation des états du défaut sur le site central.

Néanmoins, d'autres résultats mènent à des interprétations fort différentes. En effet, les impuretés de transition semblent parfois se comporter comme des ions libres. Toutes les expériences menées suggèrent que l'état fondamental de chaque espèce (pour chaque état de charge) suit la règle de Hund qui est vérifiée pour les atomes libres: l'état fondamental est toujours de spin maximum. De plus, les transitions internes (voir figures 2.6 à 2.10) semblent de même nature que dans les multiplets

atomiques : les théories qui ont permis d'expliquer les spectres des ions de transition dans les solides ioniques (dans lesquels les fonctions d'onde sont très localisées sur le site du défaut) conviennent souvent comme point de départ à une théorie plus complète.

Ces deux conclusions a priori contradictoires ont fait l'objet de plusieurs études théoriques qui seront exposées dans le chapitre suivant. Nous verrons que cette dualité de comportement peut se comprendre au sein d'une même théorie. Cependant, d'après une première étude des résultats expérimentaux, il est certain que cette théorie devra en même temps décrire d'une manière suffisamment correcte l'atome libre et prendre en compte l'influence de la matrice cristalline sur l'ion. Il apparaît dès à présent que deux démarches sont possibles dans cette entreprise. La première possibilité est de considérer dans un premier temps l'ion libre dans un modèle développé (modèle à  $N$  électrons) et de prendre en perturbation l'influence du cristal. La seconde solution consiste à étudier les effets de covalence dans un modèle (ici à un électron) où l'atome de transition est grossièrement décrit et ensuite à ajouter les effets intraatomiques. Nous avons adopté la deuxième approche.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] U.Kaufmann et J.Schneider  
Adv.Electron. Electron Phys. 58, 81 (1983)
- [2] J.Bourgoin et M.Lannoo  
"Point defects in semiconductors : experimental aspects"  
Springer-Verlag, Berlin, 1983
- [3] G.W.Ludwig et H.H.Woodbury  
Solid State Phys. 13, 223 (1962)
- [4] H.H.Woodbury et G.W.Ludwig  
Phys.Rev.B 117, 102 (1960)
- [5] G.D.Watkins  
"Point defects in solids", vol 2,  
ed. by J.H.Crawford and L.M.Slifkin  
(Plenum, New York 1975)
- [6] L.D.Landau et E.M.Lifshitz  
"Quantum mechanics"  
Pergamon, London 1968
- [7] H.J.Von Bardeleben, A.Goltzene et G.Schwab  
J.Appl.Phys. 52, 5037 (1981)
- [8] G.Feher  
Phys.Rev.B 114, 1219 (1952)
- [9] D.V.Lang  
J.Appl.Phys.B 45, 3023 (1974)
- [10] A.Chantre, G.Vincent et D.Bois  
Phys.Rev.B 23, 5335 (1981)
- [11] B.Clerjaud  
J.Phys.C: Solid State Phys. 18, 3615 (1985)

- [12] A.Zunger  
"3d transition-atom impurities in semiconductors"  
Solid State Physics, Vol 39, 1986
- [13] A.Fazzio, M.J.Caldas et A.Zunger  
Phys.Rev.B 30, 3430 (1984)
- [14] H.Katayama-Yoshida et A.Zunger  
Phys.Rev.Lett. 55, 1618 (1985)
- [15] D.A.Van Wezep, T.Gregorkiewicz, E.G.Sieverts et C.A.J.Ammerlaan  
Phys.Rev.B 34, 4511 (1986)
- [16] J.Hage, J.R.Niklas et J.B.Spaeth  
J.Electron.Mater 14a, 1051 (1985)
- [17] A.R.Regel et P.P.Seregin  
Sov.Phys.Semicond. 18, 723 (1984)
- [18] P.Bonville, C.Garcin, A.Gerard, P.Imbert et G.Jlhanno  
Phys.Rev.B 23, 4293 (1981)
- [19] P.Pathikrit et B.A.Banker  
Bull.Am.Phys.Soc. 30, 276 (Abst B02) (1985)
- [20] A.J.Goldman, E.Canova, Y.H.Kao, B.J.Fitzpatrick, R.N.Bhargava  
et J.C.Phillips  
Appl.Phys.Lett. 43, 836 (1983)

## CHAPITRE III

### APPROCHES THEORIQUES DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE

Le vif intérêt scientifique que suscitent les impuretés de transition dans les semiconducteurs explique le nombre important d'études théoriques effectuées. Pratiquement toutes les approches théoriques couramment employées pour le calcul des structures électroniques ont été utilisées : il est donc intéressant d'en faire une rapide description avant d'en présenter les résultats majeurs.

#### III.1 THEORIES DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE

##### III.1.1 INTRODUCTION

Dans cette partie, nous nous intéresserons uniquement à la structure électronique, en considérant les noyaux fixes. L'Hamiltonien d'un système quelconque à N électrons peut s'écrire sous la forme suivante:

$$H = \sum_k \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + \sum_k V(\mathbf{r}_k) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k \neq k'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}|} \quad (3.1)$$

où les sommes sont étendues aux N électrons.  $V(\mathbf{r}_k)$  représente l'interaction de l'électron k avec les noyaux et  $\frac{e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}|}$  l'interaction coulombienne de deux électrons k et k'. Nous avons:

$$V(\mathbf{r}_k) = \sum_i V(\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_i) \quad (3.2)$$

$$H = \sum_k H_k + \sum_{kk'} H_{kk'} \quad (3.3)$$

L'Hamiltonien (3.3) est divisé en un Hamiltonien monoélectronique et un Hamiltonien à plusieurs électrons. La connaissance du problème passe par la résolution de l'équation de Schrödinger:

$$H\Phi = E\Phi \quad (3.4)$$

La partie monoélectronique est facilement résolue en séparant les variables électroniques. La fonction d'onde totale s'écrira sous la forme:

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\dots\varphi_N(\mathbf{r}_N) \quad (3.5)$$

L'Hamiltonien  $H_{kk}$ , d'interaction électronique n'étant pas, de très loin, négligeable, sa prise en compte est très difficile. La résolution de l'équation de Schrödinger (3.4) est impossible dans la majorité des cas: elle nécessite des approximations qui sont à la base des théories existantes.

### III.1.2 HARTREE-FOCK

Une des méthodes de résolution de l'équation (3.4) est de considérer que la fonction d'onde totale  $\Phi$  peut s'écrire sous la forme d'un produit simple de fonctions d'onde monoélectroniques (3.5). Dans ce cas, un calcul variationnel assure que les meilleures fonctions d'onde sont données par :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k(\neq j)} \int \frac{|\varphi_k(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' \right] \varphi_j(\mathbf{r}) = E_j \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

C'est l'équation de Hartree dans laquelle  $E_j$  peut être interprétée comme une énergie monoélectronique. Le terme

$$\sum_{k(\neq j)} \int \frac{|\varphi_k(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' \quad (3.7)$$

représente l'interaction coulombienne moyenne d'un électron avec tous les autres. L'approximation de Hartree ne tient pas compte du principe de Pauli et de l'antisymétrie des fonctions d'onde. Il faut, pour remédier à cet oubli, prendre le spin des électrons en considération. Dans cette optique, la fonction d'onde la plus simple construite à partir de fonctions monoélectroniques est celle obtenue par un déterminant de Slater:

$$\Phi = (N)^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{q}_1) & \dots & \varphi_N(\mathbf{q}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{q}_N) & \dots & \varphi_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix} \quad (3.8)$$

où  $\mathbf{q}_k$  sous-entend les coordonnées d'espace  $\mathbf{r}_k$  et de spin. La méthode variationnelle mène à l'équation de Hartree-Fock:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \varphi_j(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k(\neq j)} \int \frac{|\varphi_k(r')|^2}{|r-r'|} d\tau' \varphi_j(r) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{k(\neq j) \\ \text{spin} \neq}} \int \frac{\varphi_k^*(r') \varphi_j(r')}{|r-r'|} d\tau' \varphi_k(r) = E_j \varphi_j(r) \quad (3.9)$$

qui introduit un terme supplémentaire par rapport à l'équation de Hartree, l'interaction d'échange. L'énergie totale  $E$  peut s'écrire:

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_k \int \varphi_k^*(q_1) H_k \varphi_k(q_1) d\tau_1 + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k \neq k'} \int \frac{|\varphi_k(q_1)|^2 |\varphi_{k'}(q_2)|^2}{|r_1 - r_2|} d\tau_1 d\tau_2 - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k \neq k'} \int \frac{\varphi_k^*(q_1) \varphi_{k'}(q_2) \varphi_{k'}^*(q_2) \varphi_k(q_1)}{|r_1 - r_2|} d\tau_1 d\tau_2 \quad (3.10)$$

L'équation de Hartree-Fock (3.9) peut aussi s'exprimer de la manière suivante:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) - \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r') - \rho_j^{\text{HF}}(r, r')}{|r-r'|} d\tau' \right] \varphi_j(r) = E_j \varphi_j(r) \quad (3.11)$$

$$\rho(r) = e \sum_k |\varphi_k(r)|^2 \quad (3.12)$$

$$\rho_j^{\text{HF}}(r, r') = -e \sum_{\substack{k \\ \text{spin} \neq}} \frac{\varphi_k^*(r') \varphi_j(r') \varphi_j^*(r) \varphi_k(r)}{\varphi_j^*(r) \varphi_j(r)} \quad (3.13)$$

$\rho(r)$  représente la densité de charge électronique en  $r$  et  $\rho_j^{\text{HF}}$  la densité de charge d'échange. Nous voyons que dans le formalisme de Hartree-Fock, l'électron interagit avec une densité de charge  $\rho_j^{\text{HF}}$  qui dépend de sa position ( $\rho_j^{\text{HF}}$  dépend de  $r$ ).

Les énergies monoélectroniques de l'équation (3.11) peuvent être interprétées en considérant le même système électronique auquel on enlève un électron (cela revient à enlever une colonne et une ligne dans le déterminant (3.8)). Si  $\Phi'$  est la nouvelle fonction d'onde, nous pouvons calculer la variation d'énergie totale:

$$\Delta E = \langle \Phi' | H | \Phi' \rangle - \langle \Phi | H | \Phi \rangle \quad (3.13)$$

Par (3.10),  $\Delta E$  devient:

$$\Delta E = - E_i \quad (3.14)$$

si  $i$  est l'électron enlevé. Donc  $-E_i$  est l'énergie qu'il faut fournir pour enlever un électron du système. De même,  $E_k - E_i$  est l'énergie nécessaire au transfert d'un électron de l'état  $i$  à l'état  $k$ . Néanmoins, ces énergies ne tiennent pas compte de la relaxation électronique du système entre l'état initial et l'état final. En effet, dans la formule (3.13), nous avons supposé que les fonctions  $\phi_k$  pour  $k \neq i$  dans  $\Phi'$  étaient identiques à celles de  $\Phi$ : cela revient à négliger l'effet de l'autocohérence du système qui apparaît dans la dépendance de l'Hamiltonien de Hartree-Fock (3.9) par rapport aux fonctions d'onde. Il faudrait donc calculer une différence d'énergies totales pour obtenir cette énergie d'ionisation. Malheureusement, les énergies totales sont souvent très difficiles à calculer si bien qu'il est souvent pratique d'utiliser une approximation appelée théorie de l'état de transition de Slater [1].

Soit à calculer l'énergie d'ionisation  $E_I$ . Nous avons, à partir de la théorie de Hartree-Fock (si l'électron est ionisé au zéro d'énergie) :

$$E_I = E_{HF}(n-1) - E_{HF}(n) \quad (3.15)$$

où  $n$  est l'occupation d'une orbitale. En supposant que l'énergie de Hartree-Fock soit une fonction continue de l'occupation  $n$  (voir figure 3.1), nous pouvons développer  $E_{HF}(n-1)$  et  $E_{HF}(n)$  au voisinage de  $n - \frac{1}{2}$ .

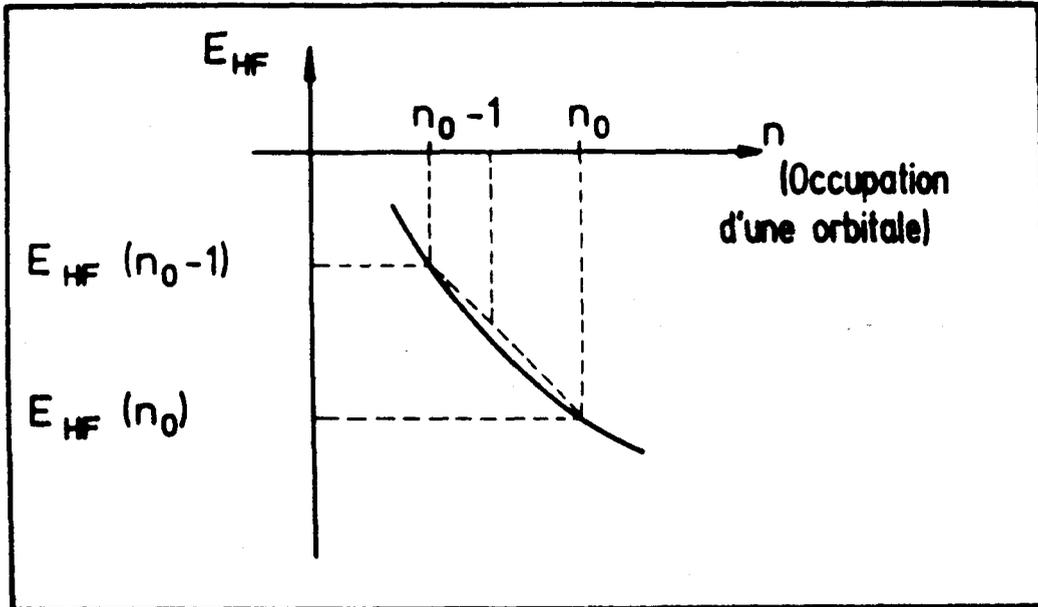
$$E_{HF}(n) = E_{HF}\left(n - \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} \frac{dE_{HF}}{dn} + \frac{1}{8} \frac{d^2E_{HF}}{dn^2} + \frac{1}{48} \frac{d^3E_{HF}}{dn^3} \quad (3.16)$$

$$E_{HF}(n-1) = E_{HF}\left(n - \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2} \frac{dE_{HF}}{dn} + \frac{1}{8} \frac{d^2E_{HF}}{dn^2} - \frac{1}{48} \frac{d^3E_{HF}}{dn^3}$$

ce qui donne:

$$E_I = - \frac{dE_{HF}}{dn} - \frac{1}{24} \frac{d^3E_{HF}}{dn^3} \quad (3.17)$$

Dans tous les cas (voir chapitre VII), le terme du premier ordre sera



**Figure 3.1 :** Energie de Hartree-Fock en fonction de l'occupation continue d'une orbitale.

suffisant. De plus, on démontre facilement que (théorème de Koopmans):

$$\frac{dE_{\text{HF}}}{dn} = E_i \left( n - \frac{1}{2} \right) \quad (3.18)$$

où  $E_i \left( n - \frac{1}{2} \right)$  est l'énergie monoélectronique de l'orbitale  $i$  calculée pour l'occupation  $n - \frac{1}{2}$ . Finalement, nous avons donc :

$$E_I = E_i \left( n - \frac{1}{2} \right) \quad (3.19)$$

ce qui évite de calculer deux fois l'énergie totale.

### III.1.3 GAZ D'ELECTRONS LIBRES ET CORRELATIONS

L'étude du gaz d'électrons libres ne peut évidemment pas rendre compte de phénomènes tels que ceux qui apparaissent dans les impuretés de transition, mais elle permet d'entrevoir les difficultés propres à la description des interactions électroniques. Il est naturel de prendre des ondes planes comme fonction d'onde des électrons libres.

$$\varphi(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (3.20)$$

Les énergies permises d'un gaz d'électrons libres quand les interactions électron-électron sont négligées sont:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.21)$$

Il est important de noter que la densité électronique est toujours constante. Une étape peut être franchie pour une description des interactions électroniques en utilisant les ondes planes (3.20) dans l'équation de Hartree (3.6). Dans ce cas, les énergies  $E(k)$  sont inchangées et la densité est encore une constante : ce résultat est normal puisque la théorie de Hartree ne prend en compte qu'une interaction électronique avec une densité moyenne. L'introduction des ondes planes dans l'équation de Hartree-Fock est plus intéressante. Les énergies deviennent :

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{8\pi^2 \epsilon_0} \left( 2 + \frac{k_F^2 - k^2}{k k_F} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| \right) \quad (3.22)$$

où  $k_F$  est le vecteur  $k$  pour l'énergie de Fermi. Dans ce même formalisme et d'après (3.13), la charge d'échange est:

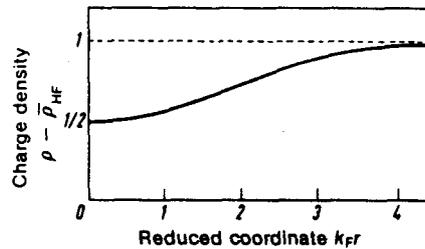
$$\rho_j^{\text{HF}}(r) = \frac{3eN}{2V_g} \exp(ik_j r) \frac{1}{(k_F r)^3} (k_F r \cos(k_F r) - \sin(k_F r)) \quad (3.23)$$

où  $N$  est le nombre d'électrons dans le volume  $V_g$ . Cette charge d'échange peut être moyennée sur tous les vecteurs  $k$ :

$$\overline{\rho}_{\text{HF}}(r) = \frac{9}{2} \frac{eN}{V_g} \frac{(k_F r \cos(k_F r) - \sin(k_F r))^2}{(k_F r)^6} \quad (3.24)$$

Cette charge est représentée sur la figure 3.2. Nous voyons que, dans la théorie de Hartree-Fock, l'électron crée un "trou" d'échange qui interdit à un autre électron de se trouver au même endroit. Par contre, la densité d'électrons de spin opposé est toujours constante alors qu'en réalité, l'interaction coulombienne empêche deux électrons de se trouver en un même endroit quelque soit leur spin. La différence entre l'énergie réelle et l'énergie de Hartree-Fock est appelée énergie de corrélation. En fait, la théorie de Hartree-Fock prend en compte les corrélations des électrons de même spin, mais néglige les corrélations de Coulomb. La prise en compte des corrélations de Coulomb modifie la densité électronique et l'énergie du système. Certaines théories permettent une approche plus rigoureuse des

corrélations. Nous pouvons citer par exemple les méthodes de fonctions de Green [2,3]. Mais celles-ci sont pour l'instant inapplicables pour les défauts dans les semiconducteurs. Néanmoins d'autres approximations telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité apportent des améliorations par rapport à Hartree-Fock tout en restant utilisables.



**Figure 3.2 :** Trou d'échange induit par l'interaction d'échange. La densité  $\rho - \rho_{HF}$  est représentée en fonction de la coordonnée réduite  $k_F r$ .

### III.1.4 METHODE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

Les méthodes utilisant la fonctionnelle de la densité [5] sont très utilisées grâce à leur simplicité mathématique. Elles sont basées sur le théorème établi par Hohenberg et Kohn [4]:

- a) L'énergie de l'état fondamental d'un système de fermions est une fonctionnelle unique de la densité.
- b) Cette fonctionnelle atteint son minimum par rapport à la densité quand celle-ci atteint sa valeur correcte.

A partir de ce théorème, Kohn et Sham [6] ont déduit une équation monoélectronique de type Schrödinger:

$$\left[ -\nabla^2 + v(r) + e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' + V_{xc}(r) \right] u_i(r) = \epsilon_i u_i(r) \quad (3.26)$$

$$\text{où } \rho(r) = \sum_{i=1}^N |u_i(r)|^2 \quad \text{et } V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (3.27)$$

Le potentiel  $V_{xc}$  est un potentiel effectif d'échange et de corrélation.

$E_{XC}[\rho]$  est une fonctionnelle de la densité qui est inconnue. Le calcul numérique nécessite donc des approximations. Dans un premier temps,  $V_{XC}$  est souvent écrit sous une forme locale:

$$E_{XC} = \int \rho \epsilon_{XC}(\rho(r)) d^3r \quad (3.28)$$

où  $\epsilon_{XC}$  est l'énergie d'échange et de corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité  $\rho$  au point  $r$  considéré. Le potentiel  $X\alpha$  est une des formes courantes de potentiel d'échange et de corrélation:

$$V_{X\alpha} = - \frac{3}{2\pi} \alpha [3\pi^2 n(r)]^{1/3} \quad (3.29)$$

où  $\alpha$  est variable suivant l'atome considéré. L'approximation de la densité locale a donné de nombreux résultats satisfaisants, en particulier pour l'état fondamental. Néanmoins, les bandes interdites de nombreux semiconducteurs sont souvent mal données par la densité locale et récemment M.Lannoo [7] a estimé l'erreur sur la position des niveaux d'impureté à quelques dixièmes d'eV.

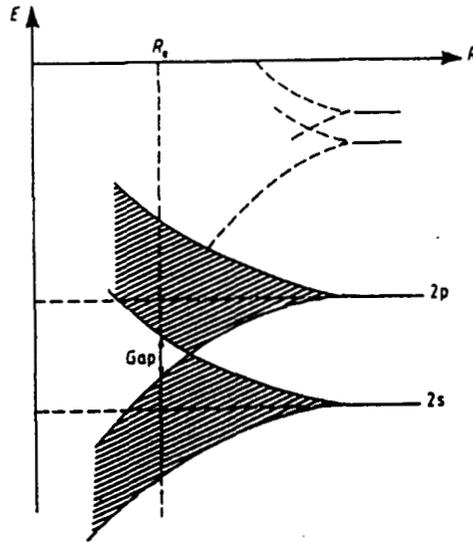
Une autre méthode théorique utilisant l'approximation de la densité locale est la technique L.M.T.O. (linear muffin-tin orbital method) développée par Andersen. Dans ce formalisme, le potentiel est à symétrie sphérique autour de chaque atome. L'intérêt de cette méthode est qu'elle se ramène à un ensemble d'équations linéaires tout en restant très précise. Le lecteur trouvera des renseignements précis sur ce sujet dans les références [16,17].

### III.1.5 LIAISONS FORTES

L'approximation des liaisons fortes est une méthode qui a été très utilisée dans de nombreux domaines. Elle est basée en premier lieu sur la méthode C.L.O.A. (combinaison linéaire d'orbitales atomiques) qui consiste à prendre pour fonction d'onde  $\psi$  une combinaison de fonctions atomiques:

$$\psi = \sum_{i,\alpha} c_{i,\alpha} \varphi_{i,\alpha} \quad (3.30)$$

où  $\varphi_{i,\alpha}$  est l'orbitale  $\alpha$  de l'atome  $i$  en position  $R_i$ . En principe, la sommation devrait se faire sur toutes les fonctions atomiques, mais en pratique une base minimale est employée (voir figure 3.3). Cette base minimale est supposée suffisante pour décrire les électrons de valence et



**Figure 3.3 :** Formation des bandes à partir de la limite atomique dans le diamant.  $R_0$  est la distance interatomique d'équilibre.

de conduction. Les énergies du système sont dans ce formalisme données par l'équation séculaire :

$$\det |H - ES| = 0 \quad (3.31)$$

où  $H$  est l'Hamiltonien dans la base des fonctions atomiques  $\varphi_{i,\alpha}$  :

$$H_{i\alpha, j\beta} = \langle \varphi_{i,\alpha} | H | \varphi_{j,\beta} \rangle$$

et  $S$  est la matrice de recouvrement:

$$S_{i\alpha, j\beta} = \langle \varphi_{i,\alpha} | \varphi_{j,\beta} \rangle \quad (3.32)$$

L'approximation des liaisons fortes consiste à négliger les recouvrements entre orbitales:

$$\langle \varphi_{i,\alpha} | \varphi_{j,\beta} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\alpha,\beta} \quad (3.33)$$

Néanmoins, comme l'a montré Lannoo [7], l'application directe de cette définition mène souvent à des erreurs sur la position des niveaux. En pratique, la méthode des liaisons fortes est souvent utilisée sous forme empirique ou semiempirique. Dans cette optique, les éléments  $H_{i\alpha, j\beta}$  de l'Hamiltonien sont souvent exprimés dans le cadre de l'approximation à deux centres [9] dans laquelle les  $H_{i\alpha, j\beta}$  ne dépendent que de  $i\alpha$  et  $j\beta$ , comme pour une molécule diatomique. Les orbitales  $\varphi_{i\alpha}$  et  $\varphi_{j\beta}$  peuvent être décomposées dans un repère lié à l'axe passant par les deux atomes de la molécule si bien que  $H_{i\alpha, j\beta}$  s'exprime en fonction d'un nombre limité de termes indépendants non nuls. Dans une base d'orbitales s ( $\varphi_{is}$ ) et p ( $\varphi_{ip}$ ) par exemple, quatre termes suffisent :  $H_{ss}(ij)$ ,  $H_{sp\sigma}(ij)$ ,  $H_{p\sigma p\sigma}(ij)$ ,  $H_{p\pi p\pi}(ij)$  où  $p\sigma$  dénote l'orbitale p le long de l'axe et  $p\pi$  une orbitale p perpendiculaire à cet axe. De même, les interactions d'une orbitale d avec des orbitales s et p s'écrivent en fonction de trois termes  $H_{sd\sigma}(ij)$ ,  $H_{p\sigma d\sigma}(ij)$  et  $H_{p\pi d\pi}(ij)$ . Harrison [8] a déduit à partir de structures de bandes connues des règles empiriques pour ces éléments de l'Hamiltonien H. Selon ces lois, et suivant les notations de Slater et Koster [9], nous avons:

$$H_{11'm} = \eta_{11'm} \frac{\hbar^2}{md^2} \quad \text{et} \quad \eta_{ss\sigma} = -1.40 \quad (3.34)$$

$$\eta_{sp\sigma} = 1.84$$

$$\eta_{p\sigma p\sigma} = 3.24$$

$$\eta_{p\pi p\pi} = -0.81$$

$$\text{et} \quad H_{1dm} = \eta_{1dm} \frac{\hbar^2 r_d^{3/2}}{md^{7/2}} \quad \text{et} \quad \eta_{sd\sigma} = -3.16$$

$$\eta_{p\sigma d\sigma} = -2.95$$

$$\eta_{p\pi d\pi} = 1.36$$

### III.1.7 CONCLUSION ET DISCUSSION

Les diverses techniques présentées dans ce chapitre ont toutes été utilisées pour l'étude des ions de transition dans les semiconducteurs. Nous verrons qu'en particulier l'approximation de la densité locale a fait l'objet de nombreux travaux. Néanmoins, l'utilisation de la densité locale entraîne souvent des calculs importants (particulièrement en fonctions de Green), si bien que très peu d'études ont été menées suffisamment loin pour permettre une comparaison directe avec l'expérience. Les calculs en densité locale ont l'avantage sur ceux en liaisons fortes de ne nécessiter a priori aucun paramétrage mais par contre sont moins "parlants" quant à la physique d'un phénomène et restent entachés d'erreurs possibles liées à la méthode.

## III.2 RESULTATS THEORIQUES

### III.2.1 MODELE DE HALDANE ET ANDERSON

Le modèle de Haldane et Anderson [10] est un modèle phénoménologique dont le but n'est pas de calculer la position des niveaux dans la bande interdite mais d'éclaircir les propriétés paradoxales des ions de transition dans les semiconducteurs. Il explique en particulier la présence de plusieurs états de charge de ces impuretés alors que les énergies d'ionisation des ions libres sont de l'ordre de 10 eV. Haldane et Anderson partent de l'Hamiltonien d'Anderson [11] exprimé dans la représentation d'occupation (seconde quantification).

$$\begin{aligned}
 H = E_d \sum_{m\sigma} n_{m\sigma} + \frac{1}{2} U \sum_{m\sigma \neq m'\sigma'} n_{m\sigma} n_{m'\sigma'} + \sum_{k\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} \\
 + \sum_{km\sigma} V_{mk} c_{m\sigma}^+ c_{k\sigma} + V_{km} c_{k\sigma}^+ c_{m\sigma}
 \end{aligned} \quad (3.35)$$

$$\text{avec } n = c^+c$$

Les  $\epsilon_k$  et  $n_{k\sigma}$  sont respectivement les énergies et les occupations des états du substrat semiconducteur (de type électrons libres).  $U$  représente l'interaction coulombienne intraatomique (elle est négligée dans le substrat) tandis que  $E_d$  et  $n_{m\sigma}$  caractérisent l'ion de transition. Le couplage entre l'ion de transition et la matrice cristalline est réalisé par les paramètres  $V_{mk}$  (pour simplifier, Haldane et Anderson prennent un  $V$  unique). Le semiconducteur est représenté par une densité d'états  $\rho_k$  constante séparée par une bande interdite entre  $\epsilon_v$  et  $\epsilon_c$ . Le modèle est donc caractérisé par 4 paramètres :  $E_d$ ,  $V$ ,  $\epsilon_c - \epsilon_v$  et  $\Delta$ .

$$\Delta = \pi |V_{kd}|^2 \rho_k \quad (3.36)$$

Haldane et Anderson réduisent ensuite l'Hamiltonien (3.35) à un Hamiltonien effectif à un électron et résolvent le problème par une technique de fonctions de Green. Ils effectuent le calcul pour divers états de charge représentés par la variable  $n_v$  (voir figure 3.4).

La figure 3.5 représente les états liés dans la bande interdite pour diverses occupations (atome neutre à 7 électrons) pour des valeurs croissantes de  $\Delta$  (couplage). Haldane et Anderson mettent en évidence 2

Figure 3.4 : Peuplement des états dans le modèle de Haldane et Anderson [10].

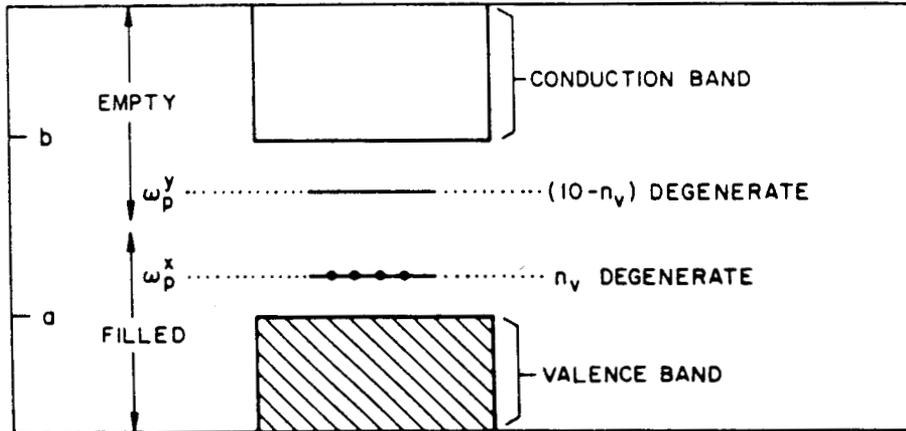
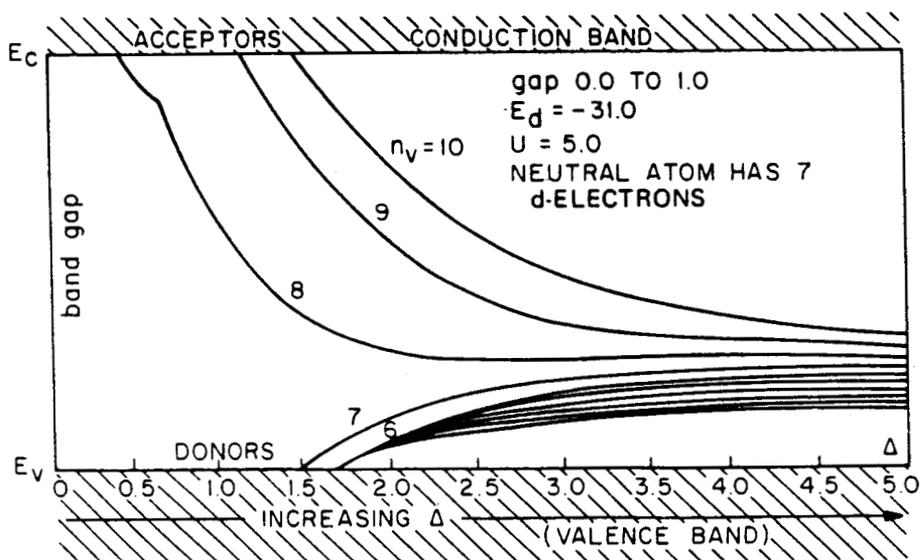
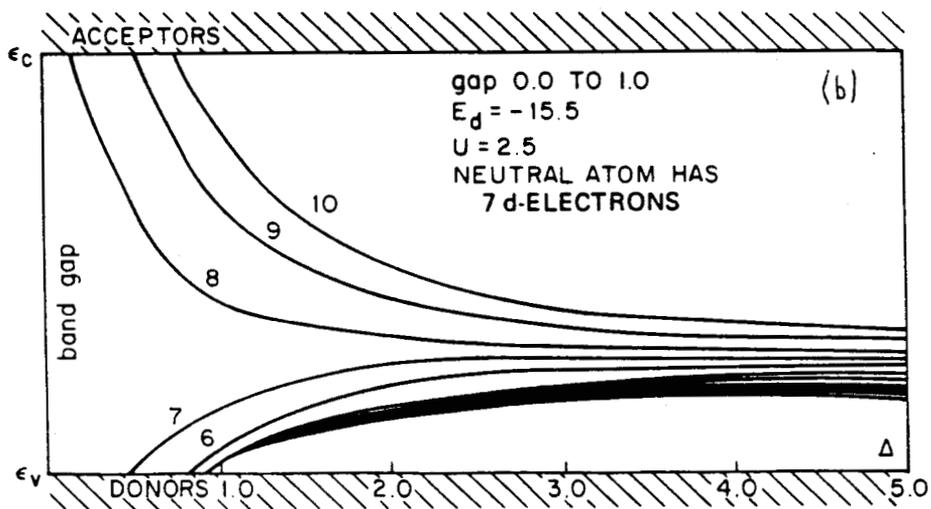
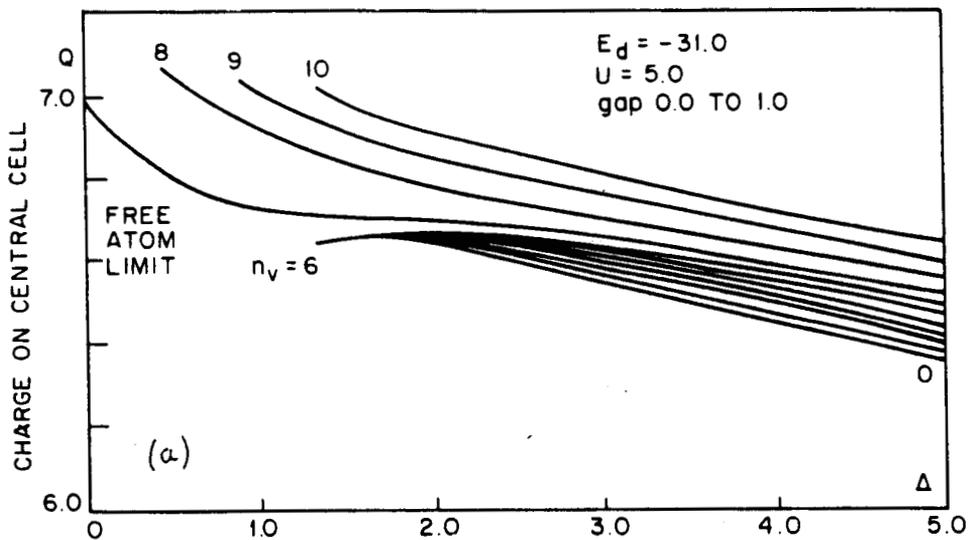


Figure 3.5 : Etats liés dans la bande interdite obtenus par Haldane et Anderson [10] pour divers états de charge du défaut ( $n_v$ ) en fonction du paramètre de couplage  $\Delta$ .



**Figure 3.6 :** a) Variation de la charge totale  $Q$  en fonction de  $\Delta$  dans le modèle de Haldane et Anderson [10]. b) Même schéma que la figure 3.5 mais pour un paramètre Coulombien moyen  $U$  divisé par 2.



zones, de couplage fort ( $\Delta > 1.5$ ) ou faible. Il apparaît clairement que, dès que  $\Delta > 1$  plusieurs états de charges sont possibles dans la bande interdite. Sur la figure 3.6, il est très intéressant de noter que dans le cas d'un couplage suffisamment fort la charge sur les orbitales d est très proche de la neutralité, quelque soit l'état de charge. Ce phénomène est expliqué par Haldane et Anderson par la modification de l'hybridation des états de valence quand une charge additionnelle est rajoutée sur les états liés. L'hybridation est donc un trait essentiel qui explique la multiplicité des niveaux dans la bande interdite. Récemment, Beall Fowler et Elliot [12] ont généralisé l'Hamiltonien de Haldane et Anderson dans l'optique d'inclure la polarisation du substrat en se basant sur une étude de Stoneham et Sangster [13]. En effet, ces derniers ont démontré que les effets de polarisation sont responsables du nombre important de niveaux des impuretés de transition dans des composés comme MgO et CaO alors que l'hybridation semble négligeable. Beall Fowler et Elliot [12] montrent que la polarisation du milieu est "pour moitié" dans la présence de nombreux états de charge. En particulier, l'énergie coulombienne U est réduite par la polarisation:

$$U^* = U - 2K \quad (3.41)$$

Les influences respectives de la polarisation et de l'hybridation seront analysées au chapitre IV.

### III.2.2 DESCRIPTION DE L'IMPURETE DANS UN AMAS D'ATOMES

Parmi toutes les techniques utilisées pour déterminer la structure électronique des ions de transition, les techniques de description de l'impureté dans un amas d'atomes centré sur l'impureté sont les plus nombreuses en particulier de part leur simplicité de mise en oeuvre. En effet, les impuretés de transition sont des défauts profonds : les états créés sont très localisés dans le voisinage de l'atome de transition. Par conséquent, la structure électronique d'une grosse molécule (amas) composée d'un ion de transition entouré des premiers et parfois seconds voisins (dans le cristal parfait) doit être proche de la structure réelle pour les états localisés. Ce point de vue simplifie évidemment fortement les algorithmes de calcul. Cette approche, comme le prouvent les résultats obtenus (voir suite), présente de nombreux désavantages. Tout d'abord, il est très difficile de localiser les niveaux de l'impureté par rapport aux bandes puisque celles-ci n'existent pas. Ensuite, le fait d'utiliser un amas introduit des effets de surface qui modifient fortement la structure électronique. De ce fait, les méthodes existantes diffèrent surtout par la

description de cette surface afin d'en atténuer les effets.

### III.2.2.1 HEMSTREET

Hemstreet a étudié les ions de transition en substitution dans Si [14] et GaAs [15]. Il utilise un amas de 5 atomes (ion de transition en site substitutionnel + 4 voisins). En surface, l'amas est terminé par 12 atomes d'hydrogène saturateurs censés simuler les liaisons avec le reste du cristal. L'ensemble est résolu dans le cadre du modèle  $X\alpha$  et le potentiel est pris à symétrie sphérique autour de chaque atome (approximation muffin-tin).

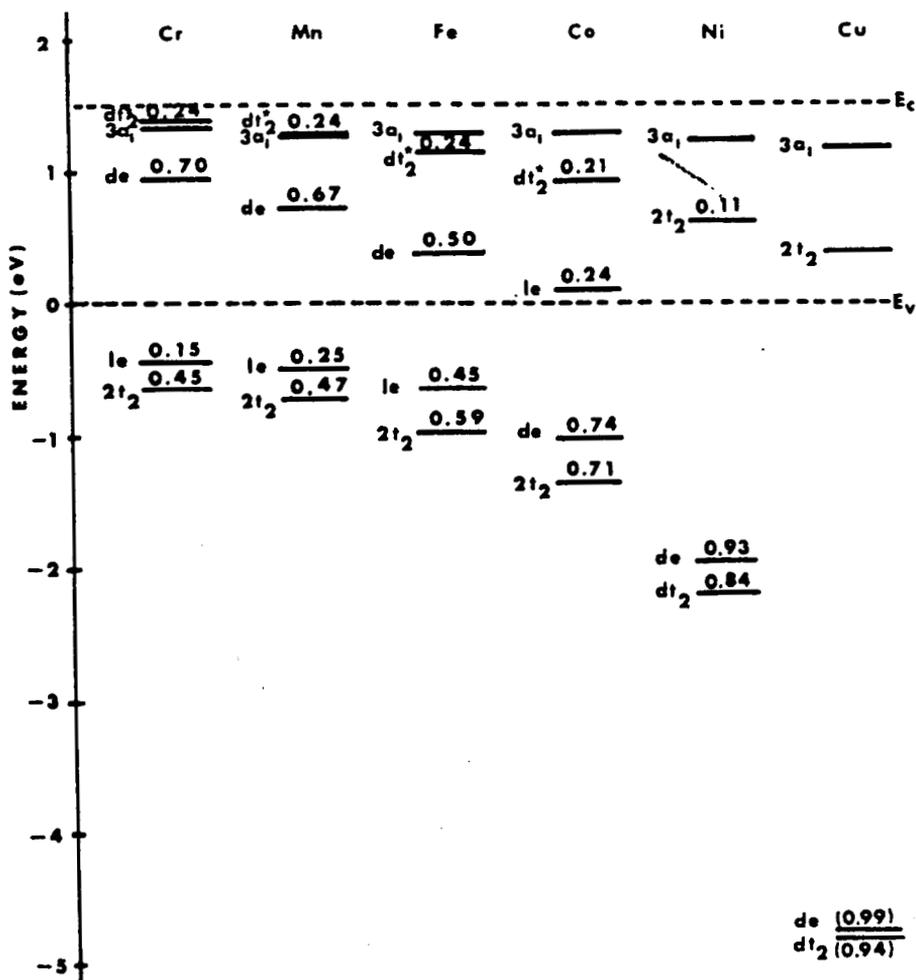
Les résultats obtenus sont comparables dans Si et GaAs (voir figure 3.7). A travers toute la série des ions de transition, Hemstreet trouve toujours plusieurs états liés dans la bande interdite ainsi que des états résonants dans la bande de valence. De Cr jusqu'à Co un état  $e$  apparaît dans la bande interdite avec une localisation variable de 70% à 24% sur les orbitales  $d$ . Un autre état  $e$  est résonant dans la bande de valence. Pour tout les éléments, un état  $t_2$  se situe dans la bande interdite : il provient d'une interaction forte entre les orbitales  $d$  de l'impureté et les voisins. Pour Ni et Cu, cet état correspond pratiquement aux orbitales lacunaires. Un autre état  $t_2$  est résonant dans la bande de valence. En réalité, le calcul d'Hemstreet a permis de démontrer que les électrons  $d$  interagissaient fortement avec le voisinage. Néanmoins, comme d'autres résultats le montreront par la suite, les localisations sur les fonctions  $d$  en particulier pour l'état  $e$  sont trop faibles. De plus, des niveaux qui n'apparaissent pas dans d'autres résultats sont obtenus (le niveau  $e$  dans la bande de valence par exemple).

Fazio et Leite [18] ont réalisé le même calcul avec d'autres conditions aux limites. Les mêmes niveaux sont obtenus mais leur positions sont différentes et des niveaux supplémentaires existent toujours.

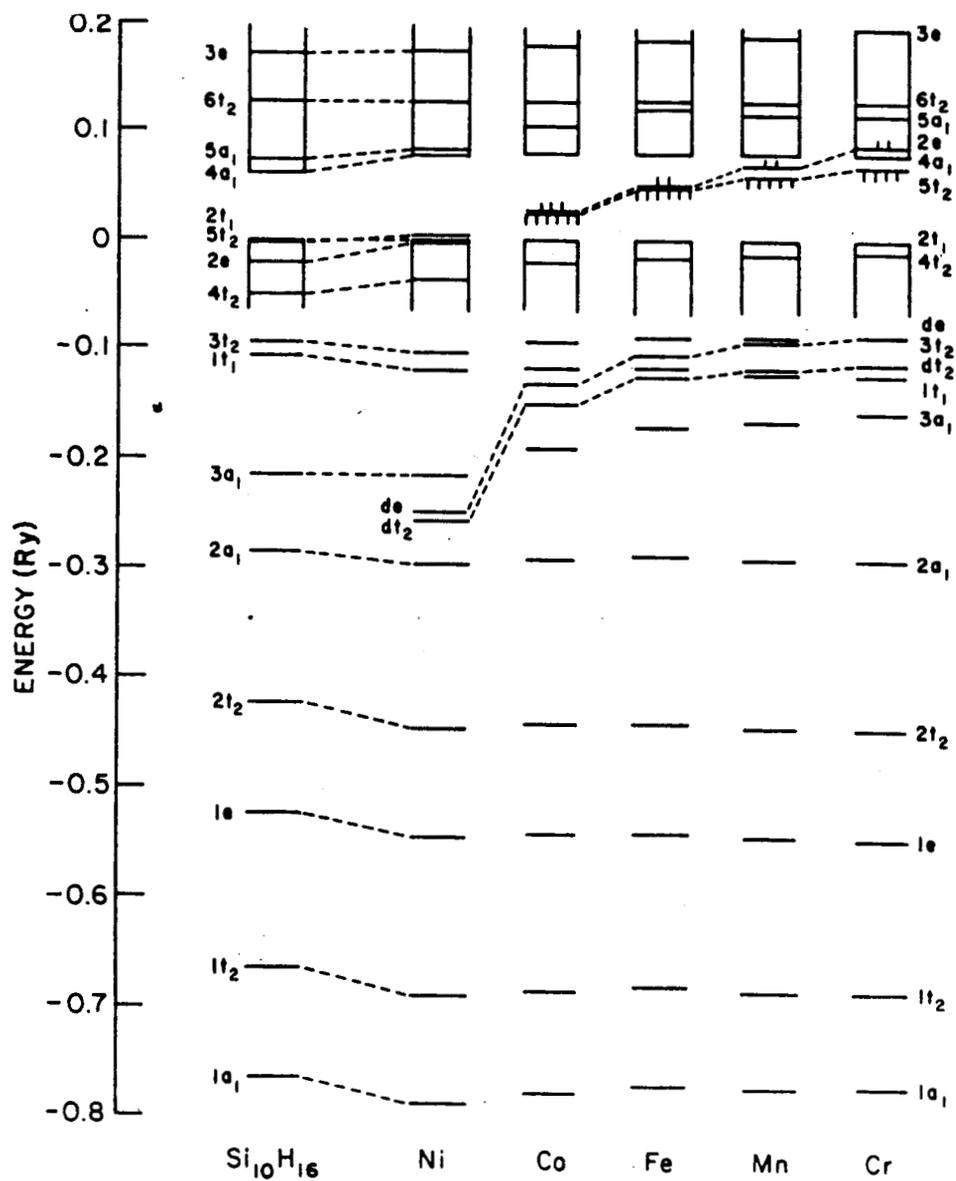
### III.2.2.2 DE LEO, WATKINS ET FOWLER

Ces auteurs ont entrepris le même calcul que Hemstreet [19,20] mais pour les ions de transition en position interstitielle dans Si. L'amas utilisé comporte 10 atomes de silicium et 16 atomes d'hydrogène saturateurs. Deux états sont présents dans la bande interdite, de symétrie  $t_2$  et  $e$  (l'ordre des états est inversé par rapport au substitutionnel et leur population est différente, voir chapitre VIII). Il faut noter que l'écart entre  $e$  et  $t_2$  est très faible et que le caractère  $d$  de ces niveaux est compris entre 20% et

Figure 3.7 : Niveaux à un électron obtenus par Hemstreet [14,15] pour des impuretés de la série 3d de transition en substitution dans GaAs. La fraction de caractère d est inscrite au dessus de chaque niveau.



**Figure 3.8 :** Niveaux à un électron obtenus par DeLeo, Watkins et Fowler [19,20] pour des impuretés de la série 3d de transition en interstice dans Si.



40% (voir figure 3.8). Dans la bande de valence, deux états  $e$  et  $t_2$  sont très localisés sur les orbitales  $d$ , en particulier pour les ions lourds. Ces auteurs ont également développé [20] un calcul non restreint (l'énergie d'un électron dépendant de son spin) pour un amas où les distances ont été réduites de 25% (le calcul non restreint pour les distances réelles ne converge pas). Dans ce cas, De Leo, Watkins et Fowler obtiennent pour tous les éléments de transition un spin maximum (règle de Hund). Les niveaux donneurs et accepteurs sont encore relativement loin des données expérimentales.

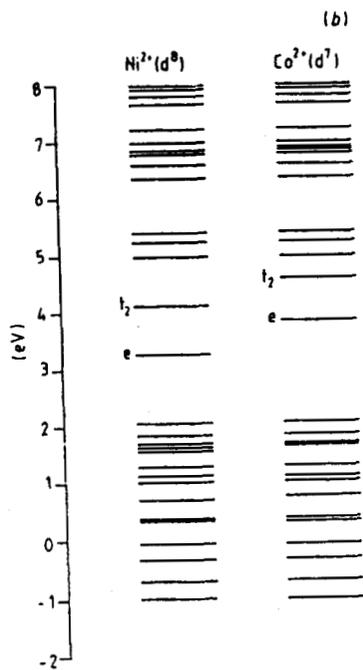
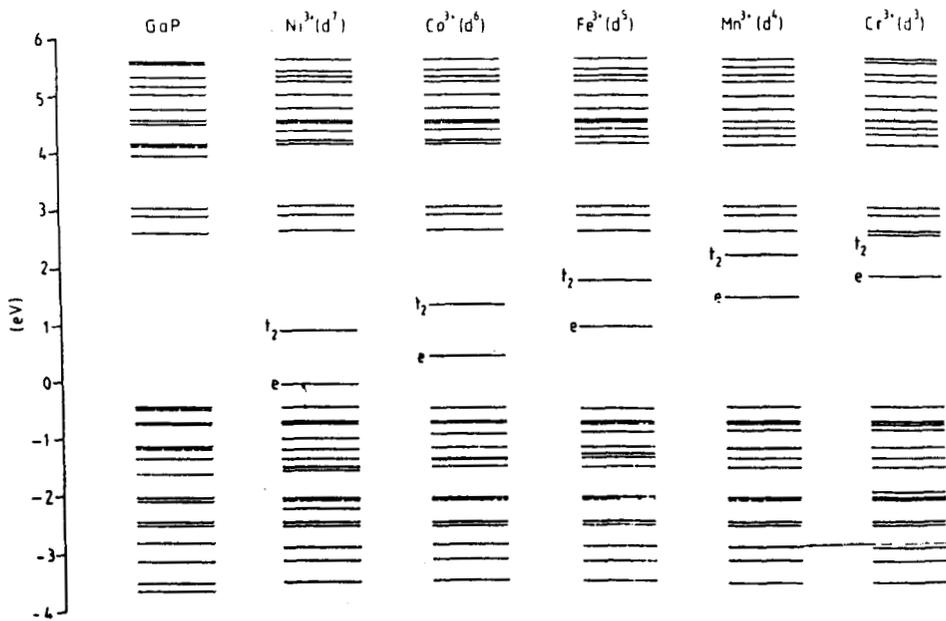
### III.2.2.3 AUTRES RESULTATS

Récemment Khowash, Khan et Singh [21] ont employé à nouveau la technique  $X\alpha$  pour les impuretés substitutionnelles dans InP (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Une sphère de Watson est utilisée pour maintenir la neutralité du système. Les principales caractéristiques trouvées dans GaAs sont conservées. Il est à noter que pour les ions lourds (Ni, Cu), l'état  $t_2$  dans la bande de valence est repoussé très bas (-17 eV) (c'est un trait caractéristique des calculs employant une sphère de Watson). De plus, l'état  $e$  semble contraint à rester au sommet de la bande de valence, aspect qui est en contradiction avec les résultats précédents.

Gemma [22] a proposé une nouvelle technique d'amas en densité locale où les atomes de surface ne possèdent que les orbitales  $sp^3$  pointant vers l'intérieur. Il décrit également le potentiel extérieur à l'amas sous forme de somme de Madelung autocohérente. L'amas est de plus étendu jusqu'aux sixièmes voisins. Le calcul a été appliqué aux défauts dans GaP (III-V), ZnO et ZnS (II-VI). En général, Gemma trouve une localisation sur les fonctions  $d$  des états liés plus importante que les auteurs précédents. Cette localisation s'accroît dans les composés II-VI. Il relève également que l'écart entre les états  $e$  et  $t_2$  s'accroît avec la covalence du système : il explique cette tendance par l'augmentation du caractère  $p$  des liaisons pendantes de la lacune. Là encore, l'état  $e$  ne pénètre pas profondément dans la bande de valence pour les ions lourds.

Majewski [23] a appliqué une technique non autocohérente pour les impuretés dans ZnSe : l'approximation muffin-tin est employée pour les potentiels. Les tendances générales des données expérimentales sont approximativement retrouvées.

**Figure 3.9 :** Niveaux monoélectroniques calculés par Gemma [22] dans GaP. Les états trivalents et divalents sont reportés respectivement en a) et b).



### III.2.3 FONCTIONS DE GREEN

L'emploi de techniques d'amas pour décrire la structure électronique des ions de transition dans les semiconducteurs révèle un certain nombre de défauts et de difficultés pour analyser les résultats. Les fonctions de Green (voir chapitre V) permettent d'inclure le calcul des niveaux des défauts dans une description du cristal parfait infini. Cependant, les fonctions de Green nécessitent des algorithmes lourds et coûteux en temps de calcul, en particulier quand elles sont associées à la méthode de la densité locale.

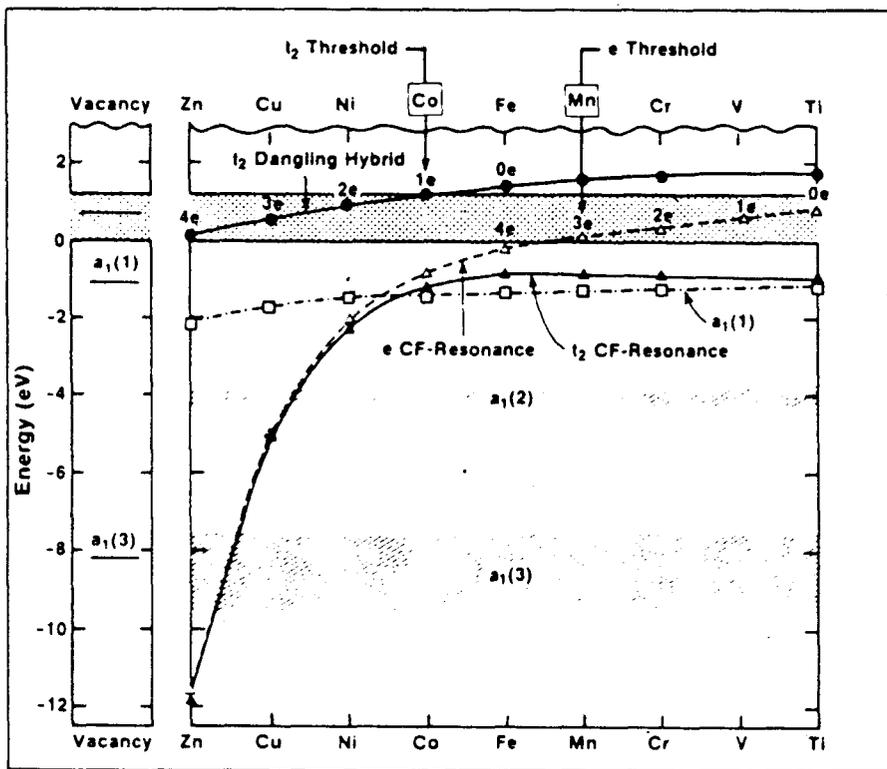
#### III.2.3.1 ZUNGER

Zunger a largement contribué à éclaircir le problème des impuretés de transition dans les semiconducteurs en effectuant pour le silicium (substitutionnel et interstitiel) et GaP les calculs les plus poussés. L'ensemble de ses résultats est résumé en référence [24]. Zunger et Lindefelt [25] ont d'abord entrepris une étude générale des impuretés de transition dans Si en substitution. Le cristal parfait est décrit par des pseudopotentiels locaux empiriques. Le formalisme de la densité locale est utilisé à travers un potentiel  $X\alpha$  ( $\alpha=1$ ). Zunger ne prend pas l'approximation de la moyenne sphérique du potentiel (muffin-tin). La figure 3.10 résume l'ensemble des niveaux monoélectroniques obtenus. A l'exception du fer, un état lié apparaît à chaque fois dans la bande interdite. L'état de symétrie  $e$  réside dans la bande interdite pour Ti jusqu'à Mn et "plonge" ensuite vers -12 eV pour le zinc, se confondant avec l'état  $t_2$  résonant dans la bande de valence. Cet état  $e$  garde son caractère atomique  $d$ . L'état  $t_2$  en résonance dans la bande de valence est fortement concentré sur l'atome d'impureté alors que l'état  $t_2^*$  de la bande de conduction est fortement délocalisé, en particulier pour les ions lourds pour lesquels cet état est pratiquement celui de la lacune. L'ensemble des niveaux suit une variation monotone en fonction des composés.

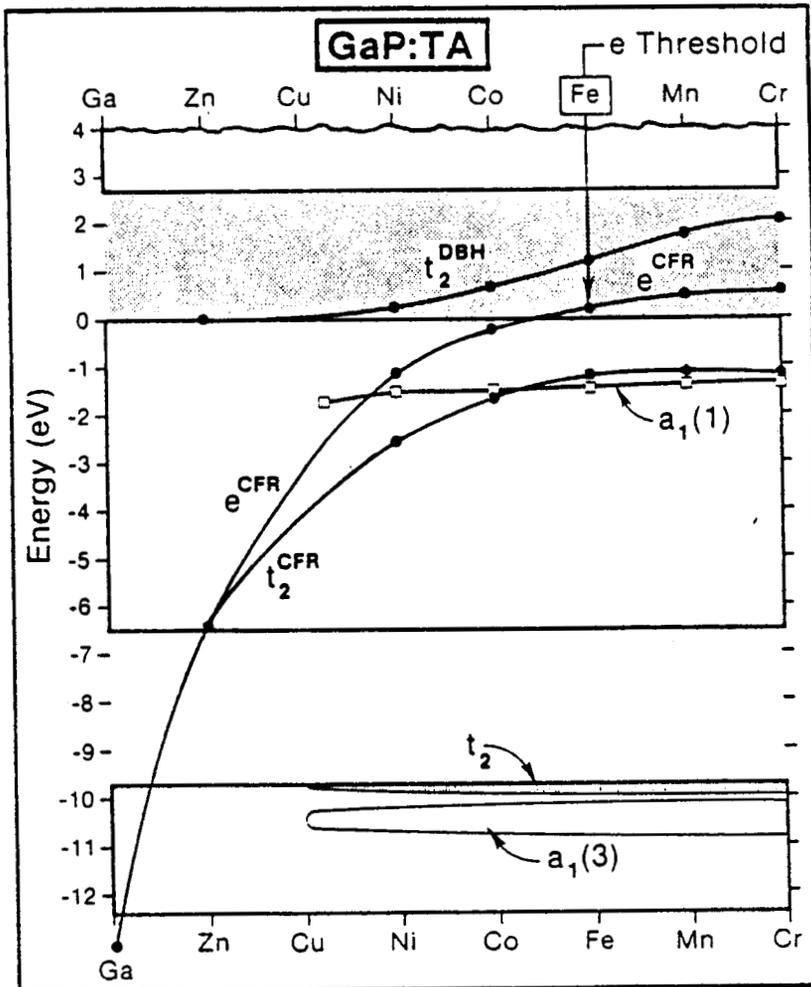
Singh et Zunger [35] ont développé le même calcul pour les impuretés substitutionnelles dans GaP. Les conclusions générales sont les mêmes que pour le silicium (voir figure 3.11), à la différence que la bande interdite de GaP est beaucoup plus grande et que par conséquent les états  $e$  et  $t_2$  peuvent y résider ensemble. Les niveaux accepteurs calculés sont très loin des niveaux expérimentaux : Zunger explique ce fait par les effets d'échange et de corrélation.

Katayama-Yoshida et Zunger [26] ont prédit à travers la même technique non

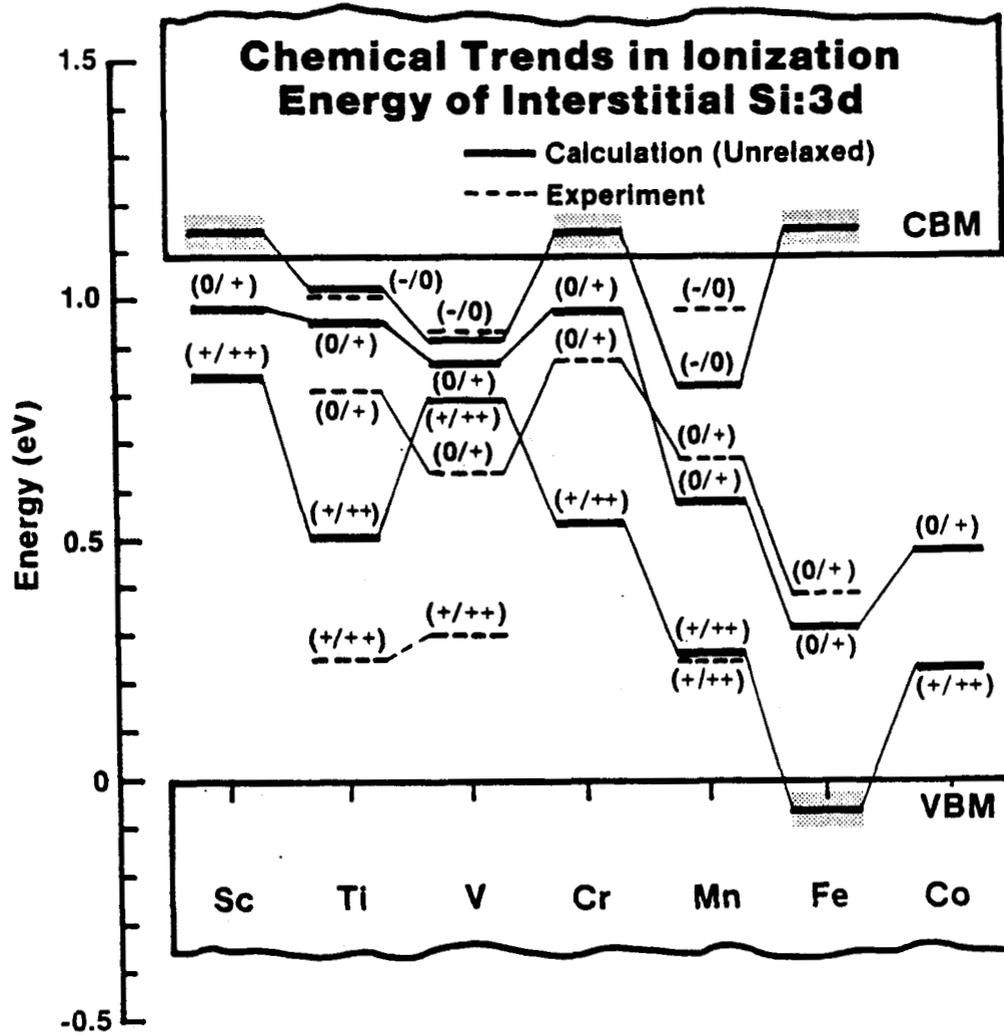
**Figure 3.10 :** Niveaux d'énergie calculés par Zunger et Lindefelt [25] pour les impuretés de la série 3d de transition en substitution dans Si (triangle plein : état  $t_2$  ; carré : état  $a_1$  ; triangle vide : état  $e$  ; cercle : état  $t_2^*$ ).



**Figure 3.11 :** Niveaux d'énergie monoélectroniques obtenus par Zunger et Singh [35] pour les impuretés 3d dans GaP.



**Figure 3.12 :** Niveaux d'ionisation calculés par Katayama-Yoshida et Zunger [29,30] pour les intersticiels dans Si.



restreinte que  $V^{2+}$  a un niveau fondamental avec un spin minimum, contredisant la règle de Hund. Aucune donnée expérimentale n'a pour l'instant confirmé cette prédiction. Zunger obtient un niveau accepteur très proche du niveau expérimental : néanmoins, l'interprétation des niveaux du vanadium dans GaAs est encore controversée [27]. Fazzio, Caldas et Zunger [28] ont également établi une comparaison entre le cuivre, l'argent et l'or dans le silicium.

Katayama-Yoshida et Zunger ont réalisé un important travail sur les intersticiels dans Si [29,30]. Ils utilisent une technique de fonctions de Green en densité locale avec polarisation de spin (voir figure 3.12). Leurs calculs pour Fe [29] ont été exécutés deux fois, avec ou sans correction d'autointeraction. Cette correction leur a été nécessaire pour obtenir un spin maximum. Les niveaux accepteurs et donneurs sont dans ce cas en assez bon accord avec l'expérience (voir figure 3.12). Les états  $e$  et  $t_2$  qui peuvent se trouver dans la bande interdite sont dans leur modèle significatifs d'un fort couplage p-d (hybridisation importante). Zunger prédit là encore pour  $Ti^0$ ,  $Ti^-$ ,  $V^0$ ,  $V^+$  et  $Co^{2+}$  des configurations de spin minimum ; il n'existe pas de données expérimentales pour ces éléments.

### III.2.3.2 BEELER, ANDERSEN ET SCHEFFLER

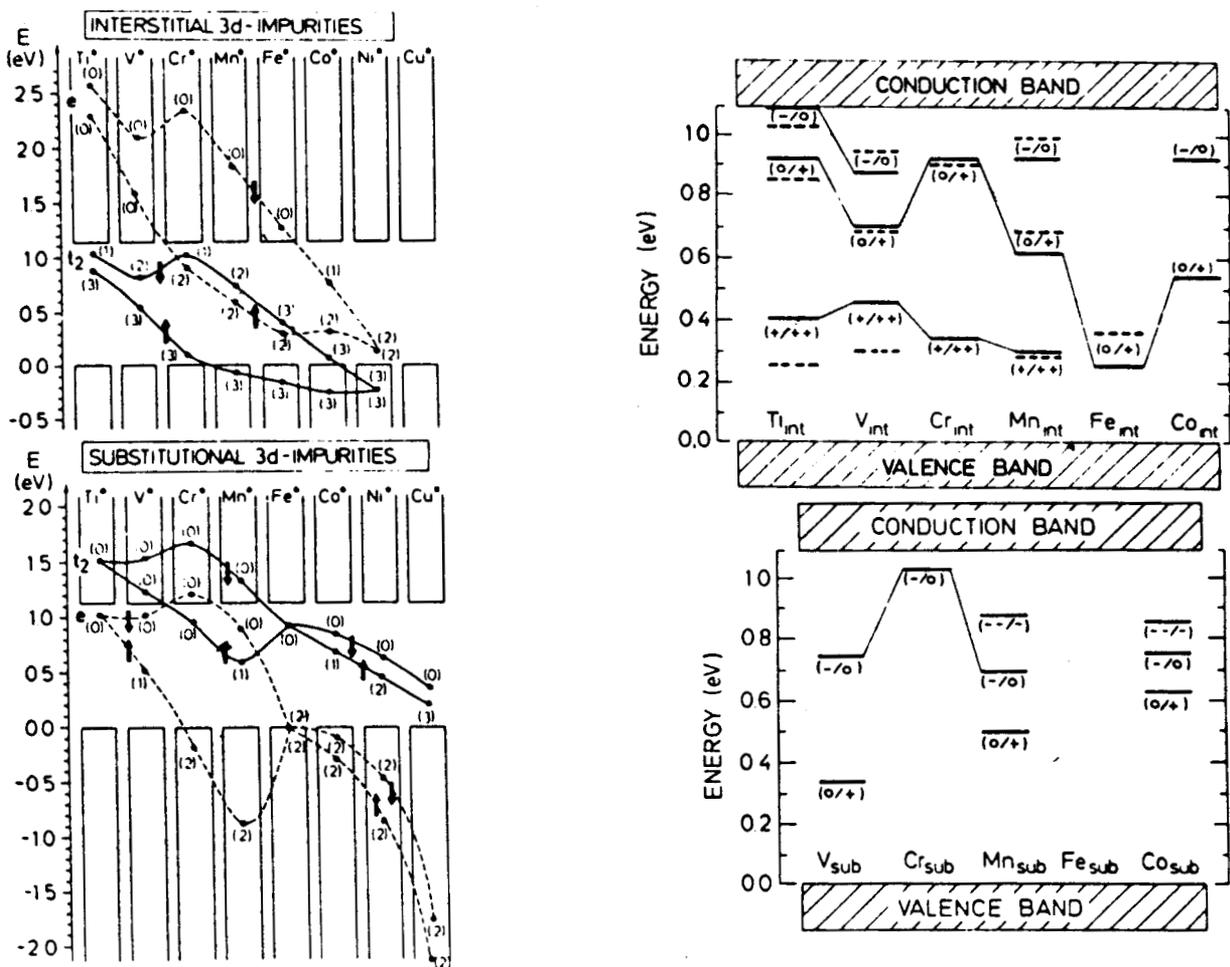
Les impuretés intersticielles et substitutionnelles dans le silicium ont fait l'objet de calculs en technique L.M.T.O. par Beeler, Andersen et Scheffler [31]. Les résultats sont très proches de ceux de Zunger : ils prédisent également un spin minimum pour le titane et le vanadium en position intersticielle. Les niveaux qu'ils obtiennent (voir figure 3.13) sont en très bon accord avec l'expérience, démontrant les possibilités de la technique L.M.T.O. Néanmoins, ces auteurs obtiennent une bande interdite trop petite qu'ils doivent arbitrairement accroître de 0.6 eV.

### III.2.3.3 PECHEUR ET TOUSSAINT

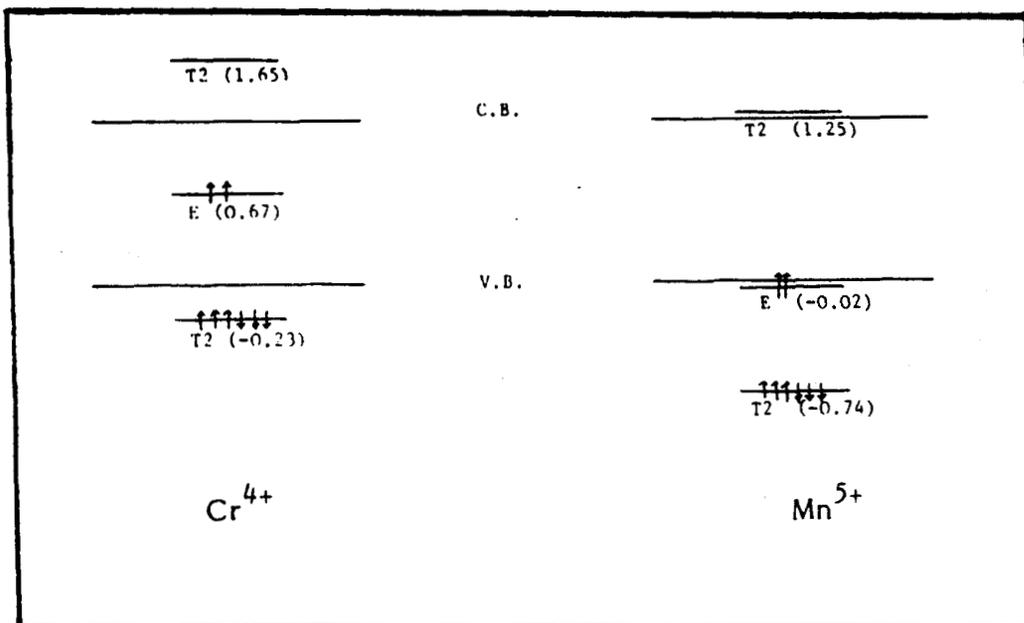
Pêcheur et Toussaint [32] ont appliqué une technique de fonctions de Green dans le formalisme des liaisons fortes. Les fonctions de Green du cristal parfait sont obtenues par une méthode de récursion. Les paramètres d'interaction aux premiers voisins entre l'ion de transition et son voisinage sont tirés de la formule de Wolfsberg-Helmholz:

$$\langle \alpha | H | \beta \rangle \sim \frac{E_\alpha + E_\beta}{2} \langle \alpha | \beta \rangle$$

**Figure 3.13 :** Niveaux d'énergie monoélectroniques et niveaux d'ionisation obtenus par Beeler, Andersen et Scheffler [31] pour la série 3d en site interstitiel et substitutionnel dans Si.



**Figure 3.14 :** Niveaux à un électron obtenus par Pêcheur et Toussaint [32] pour  $\text{Mn}^{5+}$  et  $\text{Cr}^{4+}$  dans le silicium.



Pêcheur et Toussaint appliquent une condition de neutralité locale pour déterminer l'énergie  $\epsilon_d$  et un potentiel  $V$  sur les voisins. Les résultats sont en assez bon accord avec les précédents pour les substitutionnels [32] et les interstitiels [33] dans le silicium (voir figure 3.14).

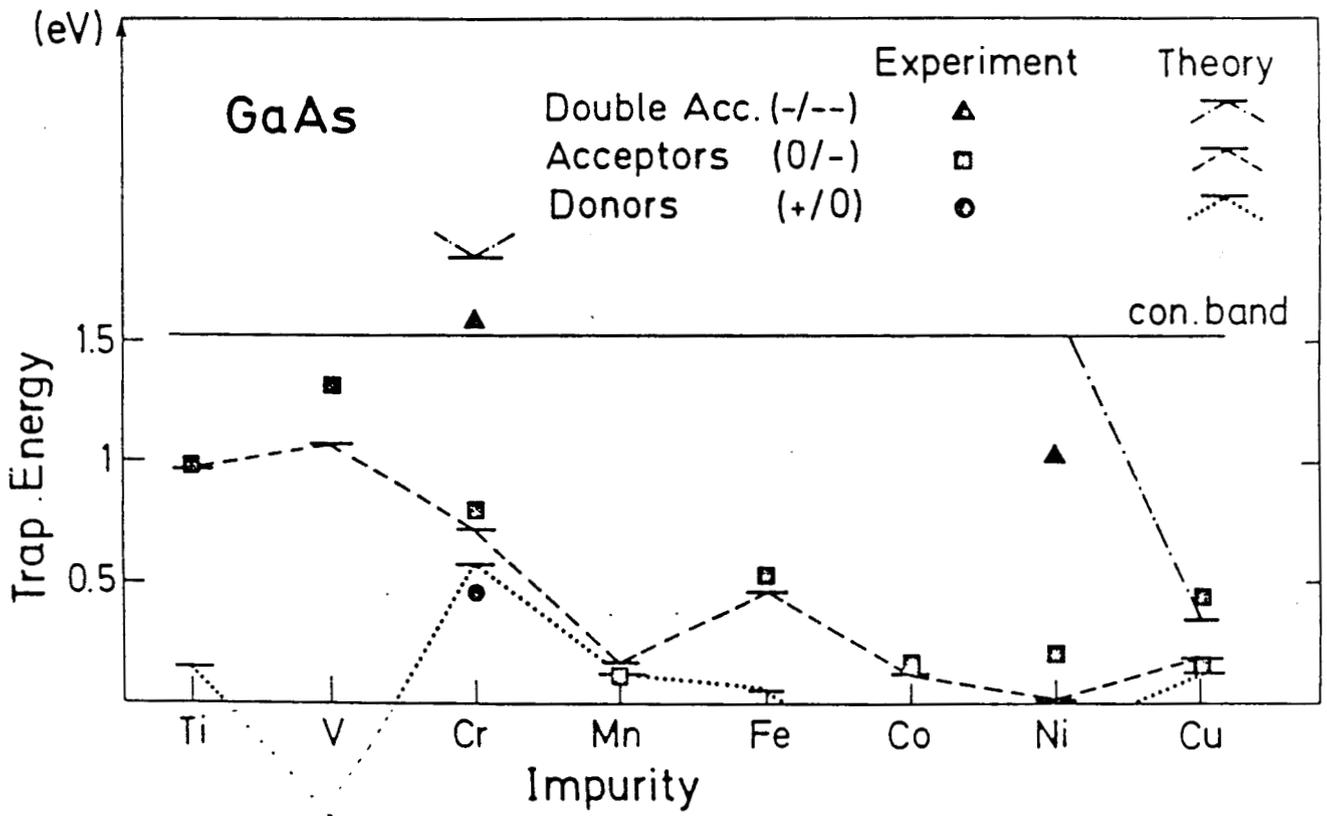
#### III.2.3.4 VOGL ET BARANOWSKI

L'approche de Vogl et Baranowski [34] est basée sur les liaisons fortes avec une technique de fonctions de Green. Ces auteurs utilisent un Hamiltonien de type Haldane et Anderson [10] non restreint. Leur modèle comporte un grand nombre de paramètres ajustables ce qui rend les résultats moins crédibles. Néanmoins, un accord relativement bon est obtenu avec l'expérience (voir figure 3.15). Les états  $t_2$  ont un caractère  $p$  très prononcé. Il est intéressant de noter sur la figure 3.16 que la polarisation de spin dans la sphère  $d$  est très importante avec un écart entre l'état  $t_{2\uparrow}$  et  $t_{2\downarrow}$  de l'ordre de 10 eV. Ceci ne se retrouve pas dans d'autres calculs (voir en particulier chapitre IV.3).

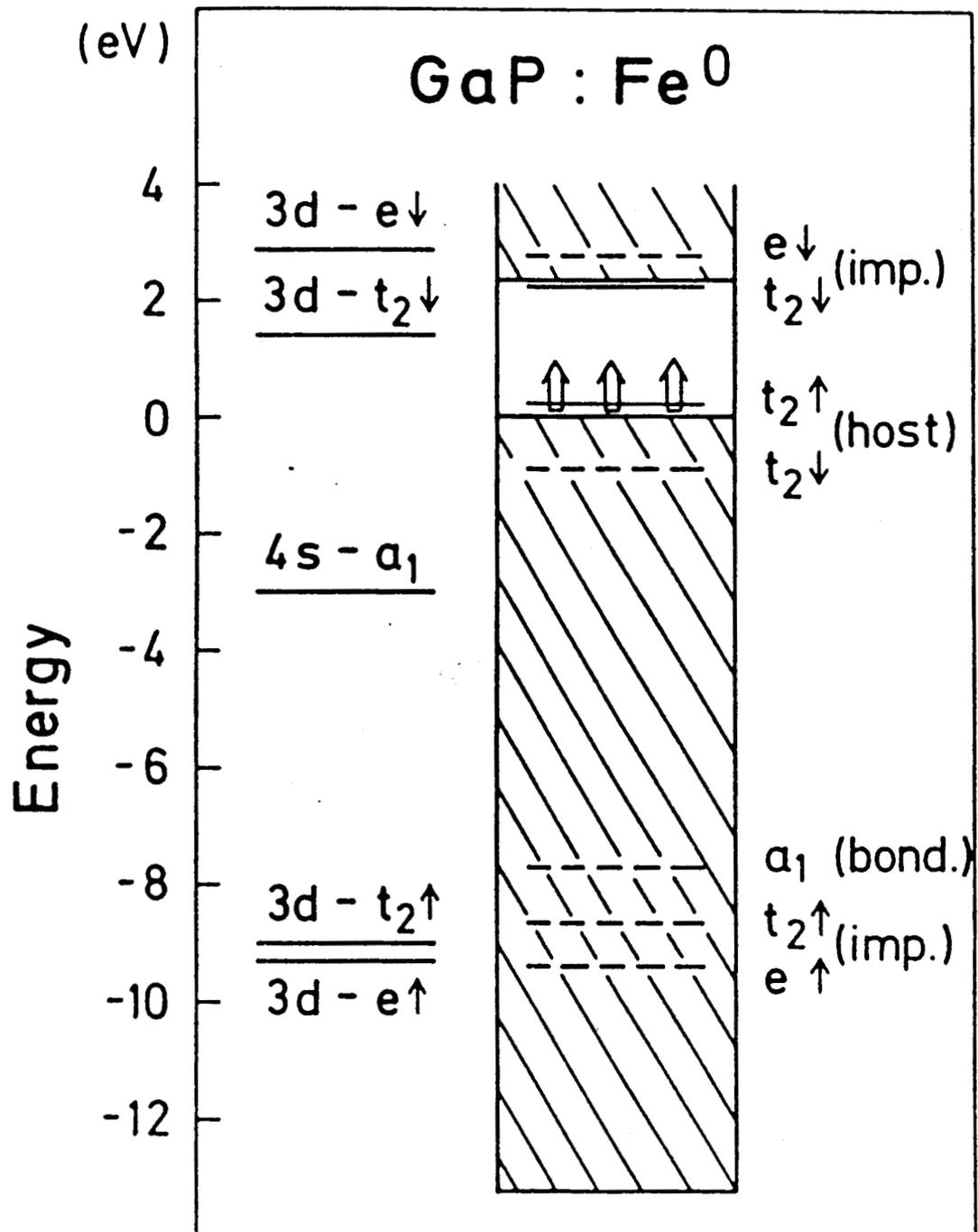
#### III.2.4 CONCLUSION

Les théories actuelles ont permis d'élucider un certain nombre de problèmes concernant les ions de transition dans les semiconducteurs. En particulier, l'apport des techniques de fonctions de Green est important : il s'avère qu'une bonne description de la structure électronique doit obligatoirement tenir compte de tout le cristal pour être réaliste. L'approximation de la densité locale a l'avantage de fournir un calcul exempt de paramètres. Cependant, la comparaison des résultats avec les données expérimentales est assez mauvaise : d'autres effets doivent être incorporés. De plus, il est très difficile d'obtenir des vues physiques simples des phénomènes mis en jeu. Les chapitres suivants vont s'attacher à décrire les travaux entrepris lors de cette thèse : bien que parfois très simples, les algorithmes utilisés permettront de pousser les calculs très loin afin d'obtenir des données comparables directement avec l'expérience.

**Figure 3.15** : Niveaux accepteurs et donneurs calculés par Vogl et Baranowski [34] dans GaAs.



**Figure 3.16 :** Niveaux monoélectroniques non restreints pour le fer neutre dans GaP dans le modèle de Vogl et Baranowski [34].



**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] J.C.Slater  
"The Selfconsistent Field for Molecules and Solids"  
Mc Graw-Hill Book Company New York, 1974
  
- [2] J.C.Inkson  
"Many-Body Theory of Solids", Plenum Press - New York (1984)
  
- [3] R.F.Bishop et K.H.Lührmann  
Phys.Rev.B 17, 3757 (1978)
  
- [4] P.Hohenberg et W.Kohn  
Phys.Rev 136, B864 (1964)
  
- [5] J.Callaway et N.H.March  
"Density Functional Methods: Theory and Applications"  
Solid State Physics, Vol 38, p.135
  
- [6] W.Kohn et L.J.Sham  
Phys.Rev.140, A1133 (1965)
  
- [7] M.Lannoo  
J.Phys.C: Solid State Phys., 17, 3137 (1984)
  
- [8] W.A.Harrison  
"Electronic Structure and the Properties of Solids,  
the Physics of the Chemical Bond"  
New York, Freeman (1980)
  
- [9] J.C.Slater et G.F.Koster  
Phys.Rev.94, 1498 (1954)
  
- [10] F.D.M. Haldane et P.W.Anderson  
Phys.Rev.B 13, 2553 (1976)
  
- [11] P.W.Anderson  
Phys.Rev. 124, 41 (1961)

- [12] W.Beall Fowler et R.J.Elliott  
Phys.Rev.B 34, 5525 (1986)
- [13] A.M.Stoneham et M.J.L.Sangster  
Philos.Mag.B 43, 609 (1981)
- [14] L.A.Hemstreet  
Phys.Rev.B 15, 834 (1977)
- [15] L.A.Hemstreet  
Phys.Rev.B 22, 4590 (1980)
- [16] O.K.Andersen  
Solid State Commun. 13, 133 (1973)
- [17] O.K.Andersen  
Phys.Rev.B 12, 3060 (1975)
- [18] A.Fazzio et J.R.Leite  
Phys.Rev.B 21, 4710 (1980)
- [19] G.G.Deleo, G.D.Watkins et W.Beall Fowler  
Phys.Rev.B 23, 1851 (1981)
- [20] G.G.Deleo, G.D.Watkins et W.Beall Fowler  
Phys.Rev.B 25, 4972 (1982)
- [21] P.K.Khowash, D.C.Khan et V.A.Singh  
J.Phys.C: Solid State Phys. 18, 6177 (1985)
- [22] N.Gemma  
J.Phys.C 17, 2333 (1984)
- [23] J.A.Majewski  
Solid State Communications, 40, 407 (1981)
- [24] A.Zunger  
"3d Transition-Atom Impurities in Semiconductors"  
Solid State Physics, 39 (1986)
- [25] A.Zunger et U.Lindefelt  
Phys.Rev.B, 27, 1191 (1983)

- [26] H.Katayama-Yoshida et A.Zunger  
Phys.Rev.B, 33, 2961 (1986)
- [27] J.Barrau, A.Sorba, B.Brousseau, M.Brousseau, J.Léotin,  
Phi Hoa Binh et G.Reclus  
Solid State Communications, 62, 753 (1987)
- [28] A.Fazzio, M.J.Caldas et A.Zunger  
Phys.Rev.B, 32, 934 (1985)
- [29] H.Katayama-Yoshida et A.Zunger  
Phys.Rev.B, 31, 7877 (1985)
- [30] H.Katayama-Yoshida et A.Zunger  
Phys.Rev.B, 31, 8317 (1985)
- [31] F.Beeler, O.K.Andersen et M.Scheffler  
Phys.Rev.Lett, 55, 1498 (1985)
- [32] P.Pêcheur et G.Toussaint  
Proceedings of 12<sup>th</sup> International Conference on Defects  
in Semiconductors edited by C.A.T.Ammerlan  
North Holland Amsterdam, 1983
- [33] P.Pêcheur et G.Toussaint  
Physica 116B, 112 (1983)
- [34] P.Vogl et J.Baranowski  
Int. Conf. Phys. Semicond. 17<sup>th</sup>, p623 (1985)
- [35] V.A.Singh et A.Zunger  
Phys.Rev.B, 31, 3729 (1985)

## CHAPITRE IV

### DEFAUTS SUBSTITUTIONNELS MODELE MOLECULAIRE

#### IV.1 INTRODUCTION

Le chapitre qui va suivre est issu principalement des travaux préliminaires de Picoli, Chomette et Lannoo [1]. L'objet de cette étude est de décrire la structure électronique des ions de transition dans les semiconducteurs le plus simplement possible. Nous verrons que cette démarche peut s'effectuer dans le cadre d'une description moléculaire renormalisée. Les traits physiques principaux pourront être facilement établis. Nous appliquerons tout d'abord un modèle restreint qui mettra en valeur l'influence de l'hybridation et de la polarisation ; ensuite, nous introduirons la polarisation de spin.

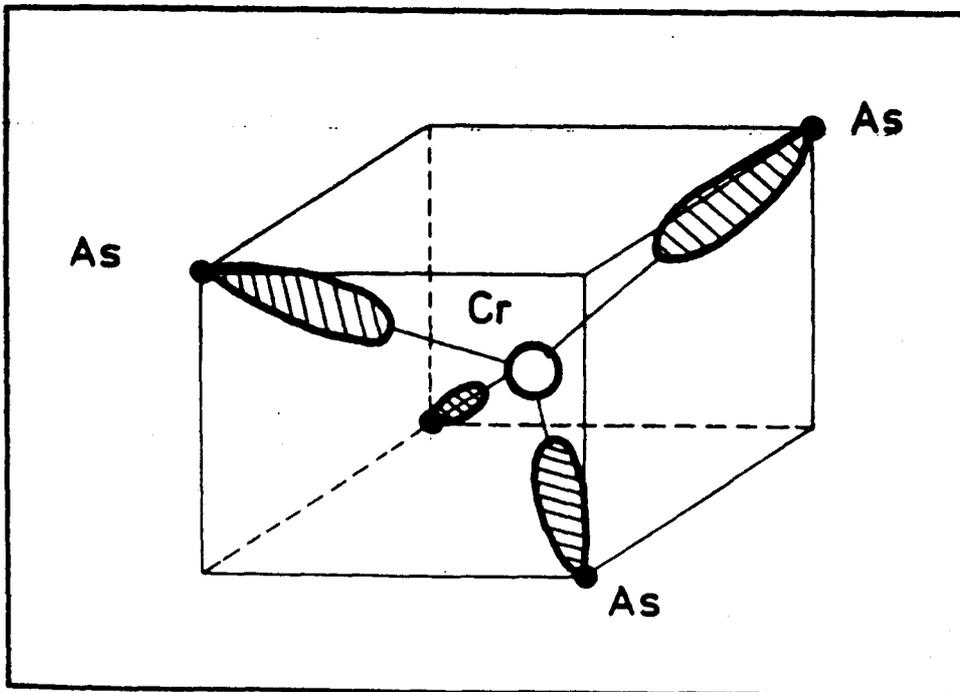


Figure 4.1 : Modèle moléculaire du chrome en substitution dans GaAs.

## IV.2 HAMILTONIEN DANS UN MODELE RESTREINT

Il est possible par la pensée de concevoir le défaut substitutionnel comme l'achèvement de deux processus : tout d'abord, un atome du cristal parfait est enlevé créant une lacune, et ensuite l'atome de transition est placé sur son site (voir figure 4.1). En liaisons fortes, les atomes du cristal parfait peuvent être décrits dans une base d'orbitales s et p (1 fonction s et trois fonctions p). Pour tenir compte de la direction des liaisons dans le cristal, il est d'ailleurs judicieux de travailler dans la base des orbitales hybrides  $sp^3$ . Un atome i de base atomique  $(\chi_{i_s}, \chi_{i_{p_x}}, \chi_{i_{p_y}}, \chi_{i_{p_z}})$  aura par exemple ses premiers voisins dans les directions :

$$(111) , (1\bar{1}\bar{1}) , (\bar{1}\bar{1}1) , (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$$

Les fonctions hybrides seront alors:

$$\begin{aligned} \varphi_{i,111} &= \frac{1}{2} (\chi_{i_s} + \chi_{i_{p_x}} + \chi_{i_{p_y}} + \chi_{i_{p_z}}) \\ \varphi_{i,1\bar{1}\bar{1}} &= \frac{1}{2} (\chi_{i_s} + \chi_{i_{p_x}} - \chi_{i_{p_y}} - \chi_{i_{p_z}}) \\ \varphi_{i,\bar{1}\bar{1}1} &= \frac{1}{2} (\chi_{i_s} - \chi_{i_{p_x}} + \chi_{i_{p_y}} - \chi_{i_{p_z}}) \\ \varphi_{i,\bar{1}\bar{1}\bar{1}} &= \frac{1}{2} (\chi_{i_s} - \chi_{i_{p_x}} - \chi_{i_{p_y}} + \chi_{i_{p_z}}) \end{aligned} \quad (4.1)$$

Dans l'espace, ces orbitales pointent vers l'un des voisins. Dans un modèle très simplifié, il est possible de négliger toutes les interactions autres que celles entre deux orbitales hybrides pointant l'une vers l'autre :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{i\alpha} | H | \varphi_{j\beta} \rangle &= \beta \text{ si } j\beta \text{ pointe vers } i\alpha \\ &= 0 \text{ sinon} \end{aligned} \quad (4.2)$$

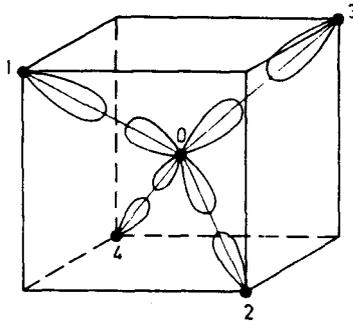
En définissant :

$$\begin{aligned} \langle \chi_{i_s} | H | \chi_{i_s} \rangle &= E_s \\ \langle \chi_{i_p} | H | \chi_{i_p} \rangle &= E_p \end{aligned} \quad (4.3)$$

nous avons :

$$\langle \varphi_{i\alpha} | H | \varphi_{i\alpha} \rangle = \frac{E_s + 3 E_p}{4} \quad (4.4)$$

**Figure 4.2 :** Modèle moléculaire de semiconducteurs de structure blende en fonction d'orbitales hybrides  $sp^3$ .

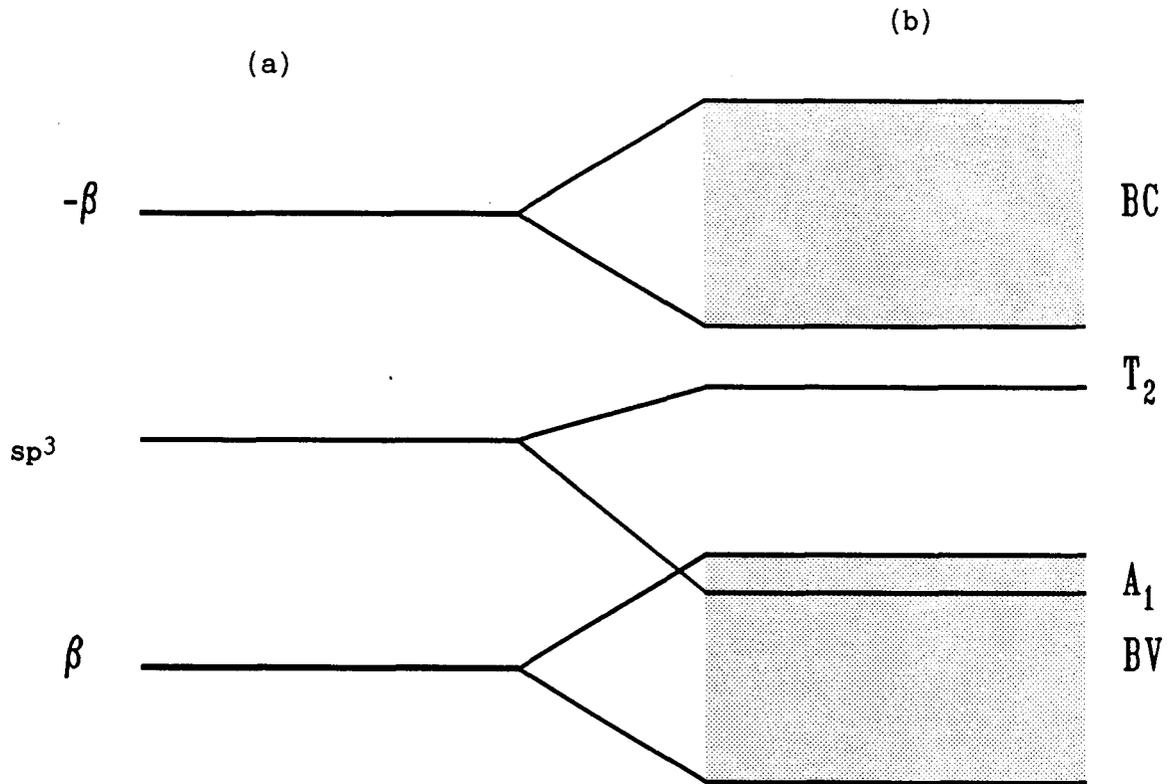


L'énergie  $E_{sp^3} = \frac{E_s + 3 E_p}{4}$  est l'énergie  $sp^3$  qui peut être prise ici comme référence d'énergie. Avec ces approximations, le cristal est alors équivalent à un ensemble de molécules biatomiques composées de deux orbitales hybrides pointant l'une vers l'autre (figure 4.2). L'équation séculaire se réduit (voir partie III.1.6) à la diagonalisation de l'Hamiltonien suivant:

$$\begin{vmatrix} 0 & \beta \\ \beta & 0 \end{vmatrix} \text{ si } E_{sp^3} = 0 \quad (4.5)$$

dont les valeurs propres sont  $\beta$  et  $-\beta$  correspondant respectivement aux bandes de valence et de conduction ( $\beta$  est négatif). Dans ce modèle, la lacune se décrit également très simplement : l'atome enlevé ne permet plus de créer des liaisons avec les voisins, ce qui laisse quatre orbitales  $sp^3$  pendantes (voir figure 4.1) pointant vers le centre de la lacune. Énergétiquement, cela donne quatre niveaux à l'énergie  $\frac{E_s + 3E_p}{4}$ . (voir figure 4.3)

**Figure 4.3 :** Structure électronique de la lacune dans un semiconducteur blende obtenue a) à partir du modèle moléculaire des orbitales hybridées  $sp^3$  (les niveaux liants ( $-\beta$ ) et antiliants ( $\beta$ ) correspondent respectivement aux bandes de valence et de conduction) b) à partir d'un modèle plus réaliste.



#### IV.2.1 HAMILTONIEN RENORMALISE

Le modèle moléculaire que nous venons de présenter réduit la structure électronique d'un semiconducteur tétraédrique à deux niveaux liants ( $\beta$ ) et antiliants ( $-\beta$ ). Ces niveaux sont dégénérés  $N$  fois si  $N$  est le nombre de molécules composées de deux orbitales  $sp^3$  pointant l'une vers l'autre. La lacune est caractérisée par un niveau quatre fois dégénéré (spin non inclus) associé aux quatre orbitales pendantes (si l'atome enlevé est pris comme origine 0 du cristal, les orbitales pendantes sont :  $\varphi_{10}$ ,  $\varphi_{20}$ ,  $\varphi_{30}$  et  $\varphi_{40}$ ). Dans un modèle plus évolué, en tenant compte des autres interactions, les niveaux  $\pm\beta$  s'élargissent en bandes de conduction et de valence (voir figure 4.3b). De même, la dégénérescence du niveau de lacune est partiellement levée. Nous pouvons par exemple dans un premier temps considérer les interactions entre les orbitales pendantes de la lacune. Si

nous notons  $\gamma$  l'interaction  $\langle \varphi_{10} | H | \varphi_{20} \rangle$ , la matrice de l'Hamiltonien dans la base des orbitales pendantes sera simplement par symétrie (l'origine des énergies est toujours l'énergie  $sp^3$ ) :

$$\begin{vmatrix} 0 & \gamma & \gamma & \gamma \\ \gamma & 0 & \gamma & \gamma \\ \gamma & \gamma & 0 & \gamma \\ \gamma & \gamma & \gamma & 0 \end{vmatrix}$$

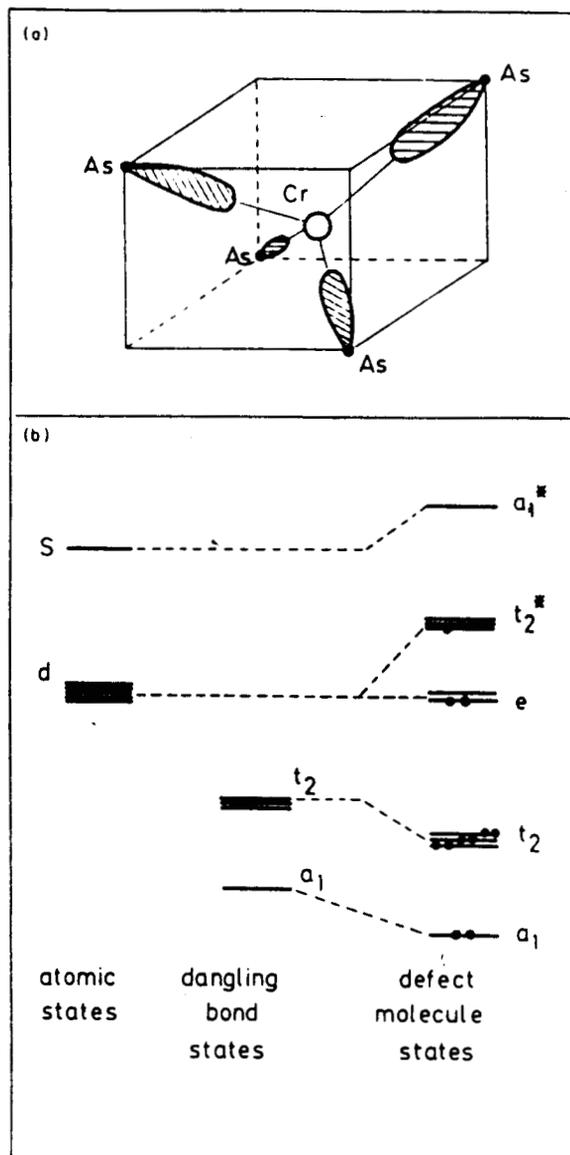
La résolution de ce système donne un niveau une fois dégénéré de symétrie  $A_1$  dénoté  $v$  et trois niveaux dégénérés  $t_x$ ,  $t_y$ ,  $t_z$  de symétrie  $T_2$  dont les expressions et valeurs propres sont :

$$\begin{aligned} v &= (\varphi_{10} + \varphi_{20} + \varphi_{30} + \varphi_{40})/2 & E = -3|\gamma| & A_1 \\ t_x &= (\varphi_{10} + \varphi_{20} - \varphi_{30} - \varphi_{40})/2 & E = +|\gamma| & T_2 \\ t_y &= (-\varphi_{10} + \varphi_{20} + \varphi_{30} - \varphi_{40})/2 & E = +|\gamma| & T_2 \\ t_z &= (\varphi_{10} - \varphi_{20} + \varphi_{30} - \varphi_{40})/2 & E = +|\gamma| & T_2 \end{aligned} \quad (4.6)$$

Nous pouvons obtenir directement ces états propres par analyse de la symétrie du système (voir au chapitre I la théorie des groupes). Dans un modèle encore plus complet qui décrit le couplage des orbitales pendantes avec les autres orbitales du réseau cristallin (voir  $\text{V.4}$ ), le système est encore caractérisé par trois états  $T_2$  et un état  $A_1$ . Mais dans ce cas, les fonctions propres sont alors délocalisées en partie sur les autres voisins plus éloignés de la lacune [2]. En règle générale, pour la plupart des états de charge de la lacune dans les composés  $\text{III-V}$  et les  $\text{II-VI}$ , l'état  $T_2$  réside dans la bande interdite et l'état  $A_1$  dans la bande de valence (voir figure 4.3).

Nous allons maintenant nous intéresser au cas d'une impureté de transition en site substitutionnel. Nous voulons décrire cette impureté dans une base minimale de fonctions atomiques. De l'analyse des données atomiques, il est raisonnable en liaisons fortes de décrire l'ion de transition dans une base de fonctions  $d$  (se comportant comme  $xy$ ,  $yz$ ,  $zx$ ,  $2x^2 - r^2$ ,  $y^2 - z^2$ ) et d'une fonction  $s$ . Les fonctions  $s$  et  $d$  se transforment respectivement comme  $A_1$  et  $E + T_2$ . Sous l'angle de vue le plus simple, nous pouvons considérer que les états de l'impureté résultent de l'interaction des orbitales atomiques de l'ion de transition avec les quatre orbitales pendantes de la lacune (voir figure 4.4a). La fonction  $s$  de l'atome de transition se couple alors avec l'état  $A_1$  de la lacune donnant les niveaux  $a_1$  et  $a_1^*$ . Les fonctions  $d$  se transformant comme  $T_2$  interagissent avec les états  $T_2$  de la lacune créant des niveaux liants  $t_2$  et antiliants  $t_2^*$ . Les fonctions  $d$  se transformant comme  $E$  ( $2x^2 - r^2$  et  $y^2 - z^2$ ) restent "non couplées" dans ce modèle, conservant

**Figure 4.4** : Chrome interagissant avec les quatre orbitales  $sp^3$  de la lacune. b) Diagramme énergétique issu du modèle moléculaire pour le chrome neutre  $Cr^{3+}$  dans GaAs.



ainsi leur caractère atomique (voir figure 4.4b). Les niveaux  $a_1$  n'ayant que peu d'intérêt dans ce calcul (voir annexe 3), nous nous concentrons sur les niveaux  $t_2$  et  $t_2^*$ . Ces derniers résultent de l'interaction par paires des fonctions  $d(t_2)$  avec les états  $T_2$  de la lacune. Cela donne l'Hamiltonien suivant :

$$\begin{vmatrix} E_d & V \\ V & E_v \end{vmatrix} \quad (4.7)$$

où  $E_d$  est l'énergie des orbitales atomiques d,  $E_v$  celle des niveaux  $T_2$  de la lacune et  $V$  le couplage. Les énergies propres sont simplement :

$$\epsilon_{t_2}^* = \bar{\epsilon} \pm (\delta^2 + V^2)^{1/2} \quad (4.8)$$

$$\text{avec } \bar{\epsilon} = (E_d + E_v) / 2 \text{ et } \delta = (E_d - E_v) / 2$$

Les fonctions propres sont:

$$\begin{aligned} |t_2\rangle &= \alpha |t_{2d}\rangle + \beta |t_{2v}\rangle \\ |t_2^*\rangle &= \beta |t_{2d}\rangle - \alpha |t_{2v}\rangle \end{aligned} \quad (4.9)$$

avec :

$$\begin{aligned} \alpha^2 &= \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\delta}{\sqrt{\delta^2 + V^2}} \right) \\ \beta^2 &= \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\delta}{\sqrt{\delta^2 + V^2}} \right) \end{aligned} \quad (4.10)$$

Pour être satisfaisant, le modèle doit être autocohérent. Dans l'Hamiltonien de Hartree, le terme d'interaction coulombienne dépend des fonctions d'onde (voir le chapitre III.1.2). De même, dans le formalisme d'Haldane et Anderson [3] (voir III.2.1), l'interaction coulombienne est un facteur essentiel du calcul. Dans un modèle simple, seuls les éléments diagonaux de l'Hamiltonien (4.7) dépendent des variations de charge. Nous pouvons écrire:

$$\begin{aligned} E_d &= E_{d0} + U (n_d - n_{d0}) \\ E_v &= E_{v0} + U_v (n_v - n_{v0}) \end{aligned} \quad (4.11)$$

où  $U$  est l'énergie coulombienne moyenne pour les électrons  $d$ ,  $U_v$  est l'énergie coulombienne effective pour les états  $T_2$  de la lacune,  $E_{d0}$  est l'énergie  $d$  pour une configuration ayant  $n_{d0}$  électrons  $d$ ,  $n_d$  et  $n_v$  sont respectivement les populations électroniques sur les orbitales  $d$  et sur les liaisons pendantes de la lacune,  $E_{v0}$  est l'énergie de la lacune neutre et  $n_{v0}$  la population des états  $T_2$  correspondante. Pour une configuration finale  $t_2^6 e^{n_e} (t_2^*)^{n_A}$ , nous avons:

$$\begin{aligned} n_d &= n_e + 6\alpha^2 + n_A \beta^2 \\ n_v &= 6\beta^2 + n_A \alpha^2 \end{aligned} \quad (4.12)$$

En écrivant  $\delta_0 = \frac{E_{d0} - E_{v0}}{2}$  et en combinant (4.12), (4.11) et (4.10), nous obtenons facilement:

$$\delta = \frac{\delta_0 + \frac{U}{2} (n_e - n_{d0} + 3) + \frac{1}{4} (U - U_v) n_A - U_v (3 - n_{v0})}{1 + \frac{(U + U_v) (6 - n_A)}{4 (\delta^2 + v^2)^{1/2}}} \quad (4.13)$$

L'équation (4.13) se résout aisément après quelques itérations. Plusieurs paramètres sont à déterminer dans ce modèle. Le paramètre coulombien  $U$  peut être extrait des énergies d'ionisation de l'atome libre. Nous prendrons dans tout cet ouvrage  $U = 8$  eV. Une valeur précise de  $U$  n'est pas nécessaire car des variations faibles de ce paramètre ne modifient pratiquement pas les résultats (Haldane et Anderson [3] arrivent à la même conclusion).  $E_{v0}$ , le niveau  $T_2$  de la lacune neutre ainsi que  $U_v$  sont obtenus à partir des calculs en fonctions de Green (voir le chapitre VII qui est consacré à cette étude). Le dernier paramètre est le couplage  $V$  entre l'orbitale  $d$  et l'état  $T_2$  lacunaire. Dans un premiers temps, nous utilisons les lois semi-empiriques de Harrison [4] (voir III.1.6).

Dans ces conditions, à ce stade du modèle, les principaux effets négligés sont les suivants : l'interaction de l'atome de transition avec les autres atomes voisins, l'interaction avec les niveaux de bandes. Le défaut du modèle moléculaire est par définition de négliger l'effet du cristal sur la molécule. Une des méthodes pour résoudre ce problème est d'utiliser le concept de renormalisation, c'est à dire de modifier un certain nombre de paramètres de la molécule afin de prendre en compte les effets cristallins. Nous avons vu précédemment que dans un modèle plus complet, l'état lié de la lacune était en partie délocalisé sur les autres voisins. De ce fait, il est naturel de réduire le couplage  $V$  par la délocalisation de l'état

lacunaire (car  $V$  est un couplage aux premiers voisins).

$V \rightarrow \gamma V$  où  $\gamma^2$  est la localisation.

Cette réduction peut se démontrer rigoureusement. Dans un modèle tenant compte de tout le cristal, l'Hamiltonien total a la forme suivante:

$$\begin{vmatrix} H_{00} & H_{0R} \\ H_{R0} & H_{RR} \end{vmatrix} \quad (4.14)$$

où  $H_{ij}$  représente l'Hamiltonien dans la base  $(i,j)$ .  $O$  est la molécule précédente  $(|\varphi_d\rangle, |\varphi_{t_2}\rangle)$  composée d'une orbitale  $d$  et de la combinaison correspondante d'orbitales hybrides  $sp^3$  pendantes (4.6). L'indice  $R$  est relatif au reste du cristal. Nous avons :

$$H_{00} = \begin{vmatrix} E_d & V \\ V & \epsilon_t \end{vmatrix} \quad (4.15)$$

Dans l'équation 4.15  $\epsilon_t$  est l'énergie des combinaisons  $T_2$  d'orbitales  $sp^3$   $t_x$ ,  $t_y$  et  $t_z$  définies précédemment. Dans cette base, la fonction d'onde solution sera combinaison linéaire des fonctions avec les coefficients  $a_d$ ,  $a_t$  et  $a_R$  ( $a_R$  vecteur). A partir de (4.14) et (4.15), les équations séculaires sont:

$$\begin{aligned} (E - E_d) a_d &= -V a_t \\ (E - \epsilon_t) a_t &= -V a_d + H_{0R} a_R \\ (EI - H_{RR}) a_R &= H_{R0} a_t \end{aligned} \quad (4.16)$$

où  $I$  est la matrice unité de même taille que  $H_{RR}$ . Par élimination, nous obtenons:

$$\begin{aligned} (E - E_d) a_d &= -V a_t \\ (E - \epsilon_t) a_t &= -V a_d + H_{0R} (E - H_{RR})^{-1} H_{R0} a_t \end{aligned} \quad (4.17)$$

ou encore :

$$\begin{aligned} (E - E_d) a_d &= -V a_t \\ (E - \epsilon_t - f(E)) a_t &= -V a_d \end{aligned} \quad (4.18)$$

$$\text{où } f(E) = H_{0R} (E - H_{RR})^{-1} H_{R0} \quad (4.19)$$

Le système (4.18) ressemble beaucoup à un système résultant d'un

Hamiltonien 2x2, avec toutefois un terme dépendant de l'énergie. Dans le cas d'un couplage nul, une des solutions est l'énergie de la lacune neutre. Ceci entraîne :

$$E_v = \epsilon_t + f(E_v) \quad (4.20)$$

En considérant que la solution finale sera proche du niveau de la lacune, nous pouvons développer  $f$  au voisinage de  $E_v$ .

$$f(E) = f(E_v) + \left( \frac{\partial f}{\partial E} \right)_{E_v} (E - E_v) + \dots \quad (4.21)$$

En ne prenant que les termes au 1<sup>er</sup> ordre et en posant :

$$V' = \frac{V}{\sqrt{1 - \left( \frac{\partial f}{\partial E} \right)_{E_v}}} \text{ et } a'_t = a_t \sqrt{1 - \left( \frac{\partial f}{\partial E} \right)_{E_v}} \quad (4.22)$$

nous obtenons finalement  $(|a_d|^2 + |a'_t|^2 = 1)$  :

$$\begin{aligned} (E - E_d) a_d &= -V' a'_t \\ (E - E_v) a'_t &= -V' a_d \end{aligned} \quad (4.23)$$

Ce système a la même structure mathématique que celui résultant du modèle moléculaire (voir l'Hamiltonien (4.7)). Le paramètre  $V$  a été renormalisé, il est réduit par un facteur  $\frac{1}{1 - \left( \frac{\partial f}{\partial E} \right)_{E_v}} = \gamma^2$ . Si nous appliquons l'équation

(4.22) au cas de la lacune  $(a_t = \gamma^2 a'_t)$ , nous en déduisons que  $\gamma^2$  représente la localisation de la lacune sur les orbitales  $sp^3$ . Ce facteur de localisation peut être tiré des calculs en fonction de Green (voir chapitre V). Le modèle moléculaire renormalisé doit contenir en lui seul l'essentiel de la physique de la structure électronique du défaut. Nous verrons de plus que le concept de renormalisation permet également d'accéder à des résultats quantitatifs.

#### IV.2.2 ANALYSE DANS LE SILICIUM

Il est intéressant de s'attarder plus particulièrement sur un cas simple, les impuretés de transition en substitution dans le silicium (bien que ces défauts ne semblent pas exister en réalité). Les conclusions qui vont

suivre s'appliqueront également aux autres composés. Les paramètres utilisés dans ce chapitre seront les suivants ( $U_v$  étant très faible en comparaison de  $U$ , nous l'avons pris nul dans cette partie) :

$$\begin{aligned} U &= 8 \text{ eV} & U_v &= 0.0 \text{ eV} \\ E_v &= 0.36 \text{ eV} \\ \gamma^2 &= 0.60 & n_{v_0} &= 2 \end{aligned} \quad (4.24)$$

Les énergies  $E_{d_0}$  sont données en annexe 4. Nous allons tout d'abord analyser le mécanisme de Haldane et Anderson [3]. Les résultats pour le chrome dans Si sont donnés dans la table 4.1:

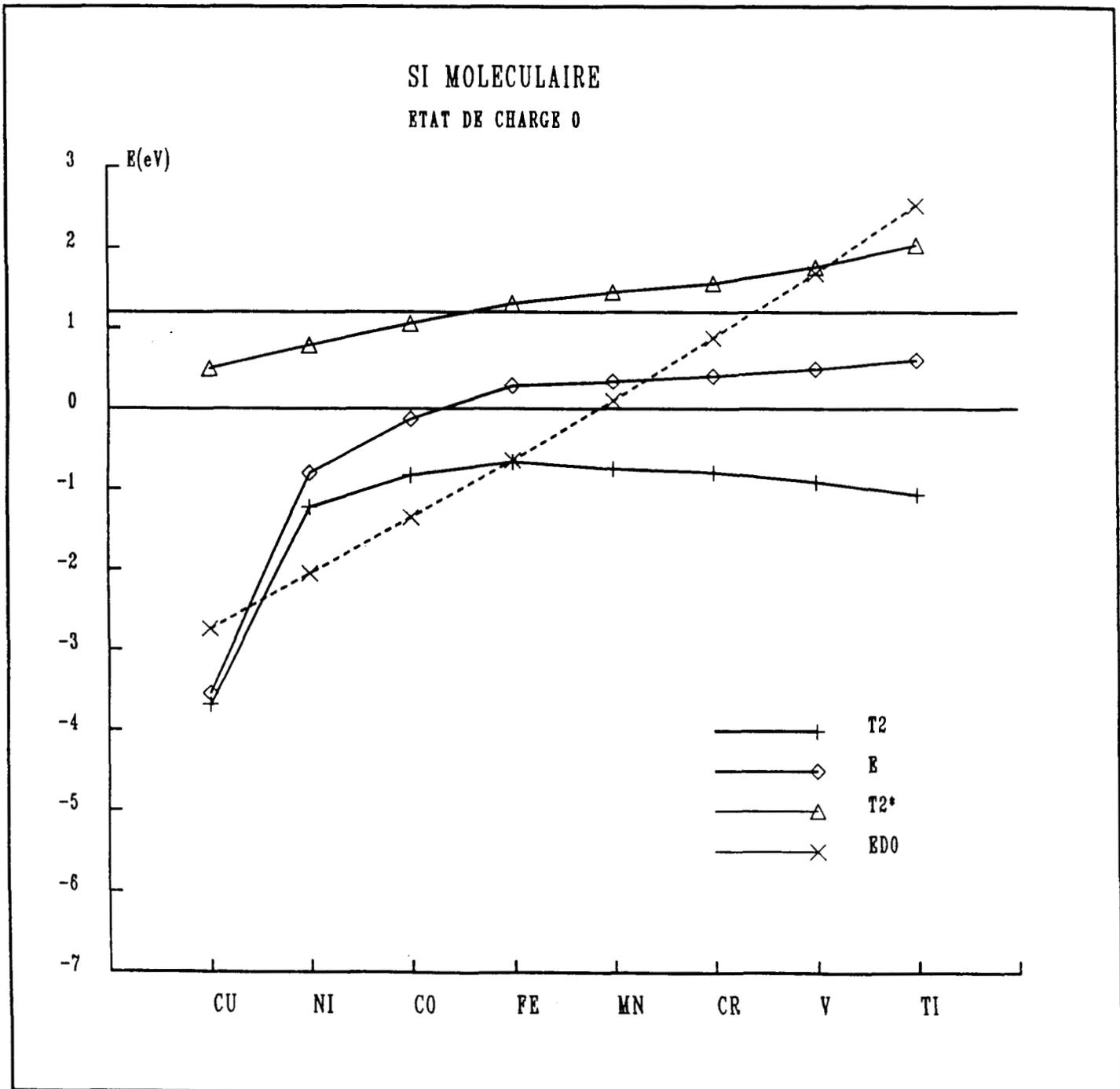
	$\text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}^{4+}$
$\epsilon_{t_2^*}$	2.28	1.79	1.55
$\epsilon_{t_2}$	-0.35	-0.59	-0.78
$\epsilon_e$	1.56	0.84	0.40
$\beta^2$	0.73	0.60	0.51
Configuration	$t_2^6 e^2 (t_2^*)^2$	$t_2^6 e^2 (t_2^*)^1$	$t_2^6 e^2 (t_2^*)^0$
$n_d$	5.08	4.99	4.94

TABLE 4.1

énergies (eV) par rapport au sommet de bande de valence

Ce tableau met particulièrement en évidence les phénomènes de polarisation et de délocalisation de la fonction d'onde. L'addition de deux électrons supplémentaires (de  $\text{Cr}^{4+}$  à  $\text{Cr}^{2+}$ ) ne revient en fait qu'à modifier que de 0.14 électrons la charge des orbitales d. L'énergie  $\epsilon_e$  (égale à  $E_d$ ) n'augmente que de 1.16 eV, valeur qui doit être comparée à 16 eV pour l'atome libre. C'est ce mécanisme qui a été expliqué par Haldane et Anderson [3] et qui est clairement exprimé dans ce modèle. La délocalisation de la fonction d'onde (50% pour  $\text{Cr}^{4+}$ ) réduit de moitié l'accroissement d'énergie entraîné par les électrons supplémentaires. Mais, la polarisation est le phénomène prépondérant dans cette réduction apparente du terme coulombien. Nous voyons par exemple que de  $\text{Cr}^{4+}$  à  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\beta^2$  augmente, donc  $\alpha^2$  diminue ce qui réduit la population des électrons  $t_2$  liants dans la sphère d, compensant ainsi en partie l'addition d'un électron. Il apparaît donc que le nombre important d'états de charge des impuretés de transition s'explique en grande partie par la "réorganisation" des états  $t_2$  liants afin de neutraliser la charge d. Le système est donc caractérisé par un écrantage très efficace. De plus, d'après la discussion précédente, il est évident que la polarisation sera inefficace quand tous les niveaux seront remplis (cas des ions lourds).

**Figure 4.5 :** Niveaux monoélectroniques calculés avec le modèle moléculaire pour les impuretés 3d de transition dans le silicium. A titre de comparaison, le niveau atomique  $E_{d0}$  est également représenté.



La figure 4.5 donne les niveaux  $e$ ,  $t_2$  liants et antiliants pour les atomes de transition de la première série, de Ti à Cu. L'état  $t_2$  liant est toujours en résonance dans la bande de valence où il reste à peu près à 1 eV en dessous de son sommet, excepté pour Ni et Cu. La valeur maximale est acquise pour le fer. L'état  $e$  est localisé dans la bande interdite de Ti à Fe où il décroît d'une moyenne de 0.1 eV approximativement entre chaque ion (dans le même temps, les niveaux atomiques décroissent de 0.8 eV).

	$E_d/BV$ (eV)	$t_2$ (eV)	$t_2^*$ (eV)	$e$ (eV)	configuration
Ti	2.52	-1.07	2.03	0.61	$e^0(t_2^*)^0$
V	1.68	-0.91	1.76	0.49	$e^1(t_2^*)^0$
Cr	0.88	-0.79	1.56	0.41	$e^2(t_2^*)^0$
Mn	0.10	-0.75	1.44	0.34	$e^3(t_2^*)^0$
Fe	-0.64	-0.66	1.30	0.28	$e^4(t_2^*)^0$
Co	-1.35	-0.83	1.06	-0.13	$e^4(t_2^*)^1$
Ni	-2.05	-1.23	0.78	-0.80	$e^4(t_2^*)^2$
Cu	-2.74	-3.68	0.50	-3.54	$e^4(t_2^*)^3$

TABLE 4.2

Résultats  
du modèle  
moléculaire

Pour Co, Ni et Cu, le niveau  $e$  tombe dans la bande de valence et se confond presque avec le niveau  $t_2$  liant. Le niveau  $t_2^*$  est en résonance dans la bande de conduction de Fe à Ti, entre dans la bande interdite ensuite pour tendre vers le niveau de lacune neutre. Le niveau  $t_2$  est assez localisé sur l'atome central pour les atomes lourds ( $\approx 20\%$  de délocalisation pour Ni) alors que pour les atomes plus légers, le système semble presque covalent (50% de localisation sur d). Ce schéma est évidemment inversé pour l'état antiliant. Pour Cu par exemple, le niveau d atomique est très profond (-2.74 eV) et nous pouvons considérer le niveau atomique d et l'état  $t_2$  des liaisons pendantes de la lacune séparément.

La forme de la courbe 4.5 est typique et sera commune à tous les systèmes étudiés (III-V, II-VI). Cette forme peut être interprétée simplement. L'état  $t_2$  est toujours occupé par 6 électrons dans l'état fondamental. Pour les éléments allant du titane au fer, la charge dans la sphère d est:

$$n_d = 6 \alpha^2 + n_e \quad (4.25)$$

où  $n_e$  est l'occupation de l'état  $e$  (remplissage de l'état  $e$  avant  $t_2^*$ ). Pour un paramètre coulombien très important ( $U \rightarrow \infty$ ), la charge ne sera pas très

loin de la neutralité, c'est à dire  $n_e + 3$ . Par conséquent, nous aurons :

$$\alpha^2 \approx \frac{1}{2} \quad (4.26)$$

Donc les effets d'écrantage maintiendront le niveau e (énergie d dans le cristal) dans la bande interdite, à une valeur proche de  $E_v$  puisque la relation (4.26) implique  $\delta \approx 0$  (équation 4.13). La pente du niveau e en fonction du nombre atomique de Ti à Fe est par conséquent dépendante de la valeur de U. Pour un U important, cette pente sera très réduite.

### IV.3 POLARISATION DE SPIN

#### IV.3.1 HARTREE-FOCK

Dans le modèle précédent, les composantes spatiales des fonctions d'onde monoélectroniques ne dépendent pas du spin de l'électron ( $\varphi_{\uparrow}(r) = \varphi_{\downarrow}(r)$ ). Les niveaux correspondants sont dégénérés deux fois suivant le spin : c'est un modèle restreint. Nous avons vu au chapitre III.1 que l'équation de Hartree-Fock laisse apparaître un terme d'échange qui lève la dégénérescence de spin. Dans le modèle moléculaire restreint, le formalisme de Hartree-Fock est considéré dans une approximation de champ moyen. Dans cette partie, nous allons étendre le modèle moléculaire dans un formalisme de Hartree-Fock polarisé de spin (non restreint). Pour cela nous supposons :

$$\varphi_{\uparrow}(r) \neq \varphi_{\downarrow}(r) \quad (4.27)$$

L'effet de polarisation de spin ne sera considéré que dans la sphère  $d$  de l'atome de transition. Nous pouvons supposer que les électrons sont répartis de manière uniforme sur chaque orbitale de la même symétrie. En prenant  $J$  comme paramètre d'échange moyen entre 2 orbitales différentes, le terme d'interaction d'échange de l'équation de Hartree-Fock d'un électron  $t_2$  de spin  $\sigma$  peut s'écrire (entre deux orbitales identiques le paramètre d'échange est  $U$ ) :

$$- U \left( \frac{n_{t\sigma}}{3} \right) - J \left( \frac{2 n_{t\sigma}}{3} + n_{e\sigma} \right)$$

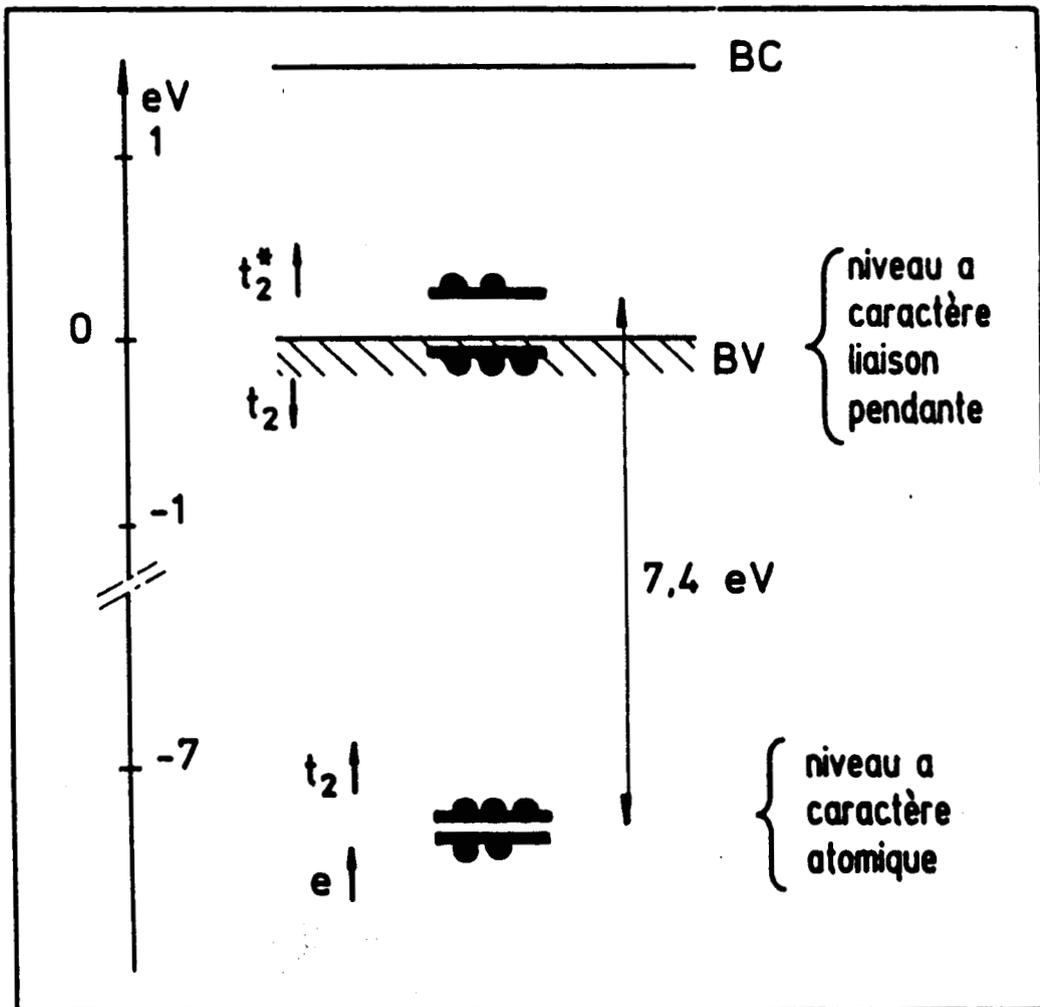
où  $n_{t\sigma}$  et  $n_{e\sigma}$  sont respectivement les populations de spin  $\sigma$  sur les orbitales  $t_2$  et  $e$  respectivement. En écrivant le même type de relation pour un électron  $e$  de spin  $\sigma$ , l'extension de l'équation 4.11 au cas non restreint devient :

$$E_d(t_2, \sigma) = E_{d0} + U (n_d - n_{d0}) - \left( \frac{U + 2J}{3} \right) n_{t\sigma} - J n_{e\sigma} \quad (4.28)$$

$$E_d(e, \sigma) = E_{d0} + U (n_d - n_{d0}) - \left( \frac{U + J}{2} \right) n_{e\sigma} - J n_{t\sigma}$$

L'ensemble des équations (4.28) est substitué au précédent et l'autocohérence peut être résolue de la même manière. Les valeurs de  $J$  sont calculées en annexe 4. L'application de ces équations pour divers éléments mène à des résultats très surprenants (figure 4.6) comme Picoli, Chomette et Lannoo l'ont déjà montré [1]. En effet, d'après la figure 4.6, deux

Figure 4.6 : Niveaux du calcul non restreint pour  $\text{Cr}^{2+}$  dans GaAs pour la configuration  $e^2 t_2^* 2^2$ .



types de niveaux sont obtenus : des niveaux à caractère atomique très profonds (-7 eV) et des niveaux à caractère lacunaire proches du sommet de la bande de valence. Ces résultats sont en contradiction avec l'expérience puisque l'énergie de la transition  $e_{\uparrow} \rightarrow t_{2\uparrow}^*$  dans le cas considéré est de 0.82 eV. Cette apparente contradiction a été expliquée par Picoli, Chomette et Lannoo par une surestimation de l'interaction d'échange [1]. Vogl et Baranowski, en utilisant un modèle semblable, ont aboutit à des niveaux identiques (voir III.2.2.4, en particulier la figure 3.16) : leur calcul est en désaccord avec l'expérience.

#### IV.3.2 INTRODUCTION DES CORRELATIONS

L'erreur dans le modèle précédent vient du calcul des termes d'échange moyen  $\frac{U + 2J}{3}$  et  $\frac{U + J}{2}$  pour lesquels nous avons considéré que les électrons étaient répartis de manière uniforme sur toutes les orbitales appartenant à leur symétrie ( $t_2$  ou  $e$ ). Il apparaît donc un terme  $U$  dont la valeur numérique est très importante (8 eV). Dans la théorie de Hartree-Fock deux électrons de spins différents peuvent se trouver sur la même orbitale (pour des spins parallèles, en Hartree-Fock, cette situation est impossible). Un effet des corrélations sera de réduire cette probabilité pour deux électrons de spins différents. L'interaction coulombienne dans la sphère  $d$  est très efficace ce qui empêche pratiquement deux électrons de se trouver sur la même orbitale, quelque soit leur spin. Nous pousserons ce point de vue à l'extrême en considérant que cette probabilité est nulle. Donc nous pouvons écrire pour l'interaction coulombienne et d'échange d'un électron de spin  $\sigma$  :

$$\delta E_{d\sigma} = U (n_d - 1) - J (n_{d\sigma} - 1) \quad (4.29)$$

De (4.29), les énergies deviennent :

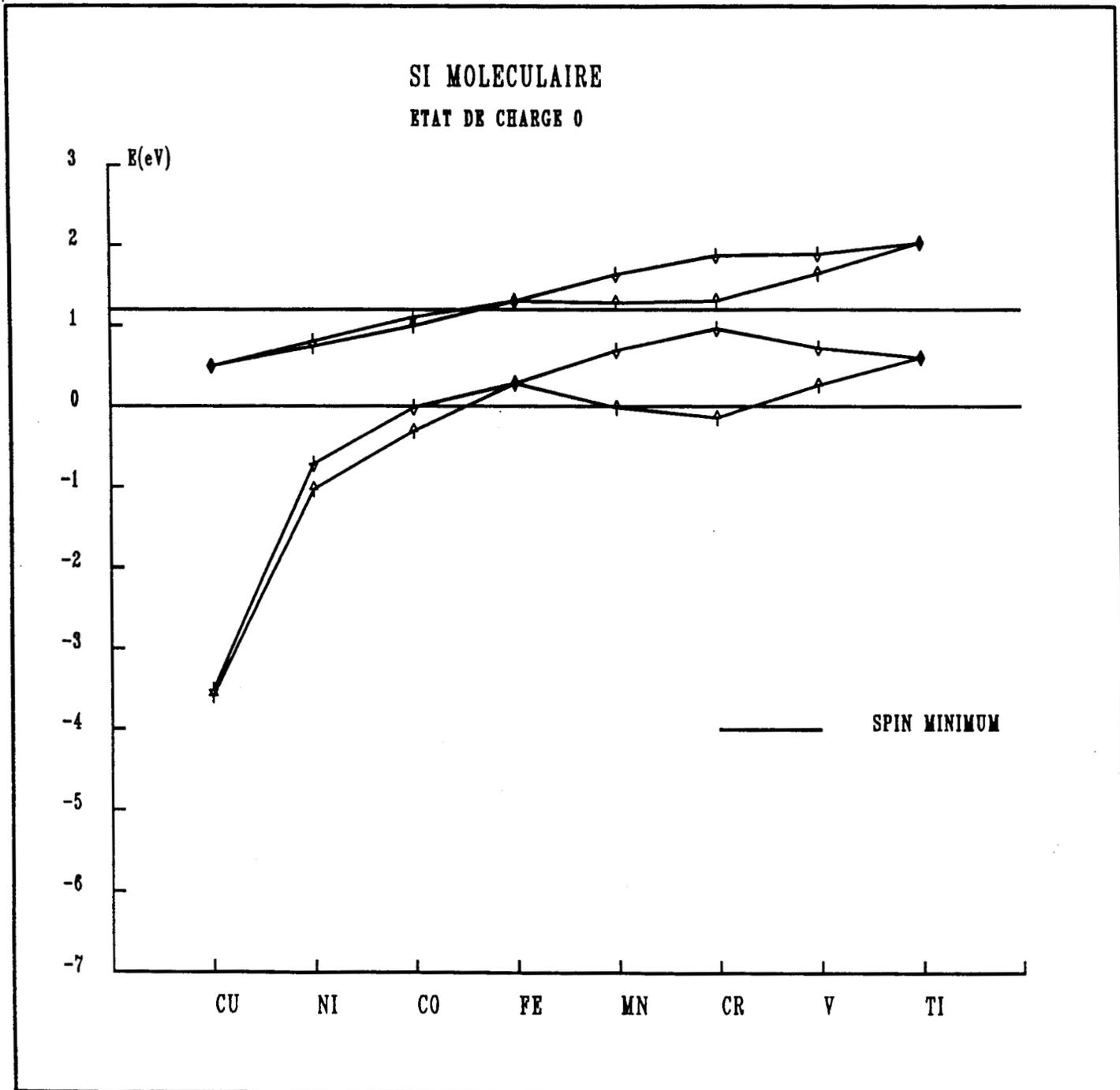
$$\begin{aligned} E_{d\uparrow} &= \overline{E_{d0}} + U (n_d - n_{d0}) - J n_{d\uparrow} \\ E_{d\downarrow} &= \overline{E_{d0}} + U (n_d - n_{d0}) - J n_{d\downarrow} \end{aligned} \quad (4.30)$$

qui peut se réécrire en posant  $\Delta n_d = n_{d\uparrow} - n_{d\downarrow}$  et  $U' = U - J/2$  :

$$\begin{aligned} E_{d\uparrow} &= \overline{E_{d0}} + U' (n_d - n_{d0}) - \frac{J}{2} \Delta n_d \\ E_{d\downarrow} &= \overline{E_{d0}} + U' (n_d - n_{d0}) + \frac{J}{2} \Delta n_d \end{aligned} \quad (4.31)$$

Les équations (4.31) sont des généralisations de celles obtenues dans le

**Figure 4.7 :** Niveaux calculés par le modèle moléculaire en tenant compte de la polarisation de spin pour une configuration de spin minimum (les états  $e$  sont d'abord remplis puis les niveaux  $t_2^*$ ). Seuls les niveaux  $e$  et  $t_2^*$  sont représentés.



modèle restreint. Il suffit de remplacer  $E_{d0}$  par  $\overline{E_{d0}}$ , U par U', et d'ajouter un terme d'échange. Les valeurs de J sont reportées en annexe 4. Les résultats du calcul non restreint pour le silicium sont détaillés dans le tableau 4.3 (voir aussi figure 4.7). Les niveaux ont été peuplés en considérant des situations de spin minimum (c'est à dire que les niveaux e ont été peuplés avant les niveaux  $t_2^*$ ).

TABLE 4.3 : niveaux substitutionnels dans Si.  
Calcul non restreint.

	Conf.	$\epsilon_{t_2\uparrow}$	$\epsilon_{t_2^*\uparrow}$	$\epsilon_{e\uparrow}$	$\epsilon_{t_2\downarrow}$	$\epsilon_{t_2^*\downarrow}$	$\epsilon_{e\downarrow}$	$\beta_{\uparrow}^2$	$\beta_{\downarrow}^2$
Ti	$e_{\uparrow}^0$	-1.06	2.03	0.61	-1.06	2.03	0.61	0.54	0.54
V	$e_{\uparrow}^1$	-1.02	1.64	0.26	-0.80	1.88	0.72	0.48	0.56
Cr	$e_{\uparrow}^2$	-1.09	1.31	-0.14	-0.55	1.87	0.96	0.39	0.62
Mn	$e_{\uparrow}^2 e_{\downarrow}^1$	-0.94	1.28	-0.01	-0.58	1.63	0.69	0.41	0.57
Fe	$e_{\uparrow}^2 e_{\downarrow}^2$	-0.66	1.30	0.28	-0.66	1.30	0.28	0.48	0.48
Co	$e_{\uparrow}^2 e_{\downarrow}^2 t_2^*_{\uparrow}^1$	-0.94	0.99	-0.31	-0.76	1.10	-0.01	0.32	0.40
Ni	$e_{\uparrow}^2 e_{\downarrow}^2 t_2^*_{\uparrow}^2$	-1.41	0.74	-1.03	-1.16	0.80	-0.72	0.18	0.23
Cu	$e_{\uparrow}^2 e_{\downarrow}^2 t_2^*_{\uparrow}^3$	-3.72	0.49	-3.58	-3.65	0.50	-3.51	0.03	0.03

Nous voyons sur la courbe 4.7 que la polarisation de spin est beaucoup plus faible dans le modèle non restreint amélioré. L'écart entre  $e_{\uparrow}$  et  $e_{\downarrow}$  est de l'ordre de grandeur de la bande interdite pour le chrome. L'analyse de la courbe 4.7 représentant uniquement les niveaux e et  $t_2^*$  montre que les impuretés de transition en substitution dans Si possèdent un spin minimum. Les barycentres des niveaux  $e_{\uparrow}$  et  $e_{\downarrow}$ ,  $t_2^*_{\uparrow}$  et  $t_2^*_{\downarrow}$  sont très proches des valeurs restreintes. De même, d'après la table 4.3, la moyenne des  $\beta_{\uparrow}^2$  et  $\beta_{\downarrow}^2$  diffère peu du calcul précédent. Néanmoins, les localisations peuvent varier fortement d'un spin à l'autre.

Il faut noter également que la polarisation de spin ne modifie absolument pas le phénomène d'écrantage : la charge d est toujours très proche de la neutralité. La polarisation de spin est maximale pour Cr : il y a en effet deux électrons e de même spin (les états e sont totalement localisés sur les orbitales d dans ce modèle). L'écart d'échange entre  $t_2^*_{\uparrow}$  et  $t_2^*_{\downarrow}$  est plus faible qu'entre les niveaux e : les niveaux  $t_2^*$  sont partiellement délocalisés. Cette même délocalisation, très importante pour les ions lourds, explique la très faible levée de dégénérescence pour Co, Ni et Cu.

#### IV.4 CONCLUSION

L'approche moléculaire des défauts de transition en substitution dans les semiconducteurs a permis d'élaborer un modèle théorique en parfait accord avec les évidences expérimentales. En particulier, 3 niveaux d'énergie se sont avérés caractéristiques de ces impuretés. Deux niveaux  $t_2$  liants et antiliants 3 fois dégénérés sont relativement délocalisés sur les orbitales pendantes des voisins. Par contre, le troisième niveau doublement dégénéré conserve son caractère atomique prononcé. Le nombre important d'états de charge de ces impuretés est rendu possible par la délocalisation des états  $t_2^*$  mais surtout par un fort écrantage des charges électroniques additionnelles. Cet écrantage se caractérise principalement par une réorganisation des états  $t_2$  liants dans la bande de valence tendant à stabiliser la charge dans la sphère d. Nous avons vu également que l'introduction de l'interaction d'échange ne peut se faire sans tenir compte des corrélations. Les corrélations tendent à réduire de manière importante les paramètres d'échange moyen.

Ce chapitre a permis de plus d'exposer le concept de molécule renormalisée qui tend à inclure les effets de tout le cristal en modifiant les paramètres de la molécule. Cette renormalisation est nécessaire pour pouvoir passer d'un modèle qualitatif à un modèle quantitatif. La courbe 4.5 peut d'ores et déjà être comparée avec la figure 3.10 résumant les résultats de Zunger pour les substitutionnels dans le silicium. L'accord entre ces deux résultats est extrêmement bon : c'est déjà très encourageant vu la simplicité du modèle moléculaire en comparaison des calculs sophistiqués en densité locale. Tout ceci nous a poussés à entreprendre un calcul de la structure électronique des ions de transition dans les semiconducteurs dans un modèle plus élaboré qui permettra entre autres de vérifier la validité du concept de molécule renormalisée.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] G.Picoli, A.Chomette et M.Lannoo  
Phys.Rev.B 30, 7138 (1984)
  
- [2] M.Lannoo et J.Bourgoin  
"Point Defects in Semiconductors : Theoretical Aspects"  
Springer Series in Solid-State Sciences 22
  
- [3] F.D.M.Haldane et P.W.Anderson  
Phys.Rev.B 13, 2553 (1976)
  
- [4] W.A.Harrison  
"Electronic Structure and the Properties of Solids,  
the Physics of the Chemical Bond"  
New York, Freeman



## CHAPITRE V

### METHODE DE FONCTIONS DE GREEN EN LIAISONS FORTES

#### V.1 INTRODUCTION

Le modèle moléculaire ne permet pas de prendre en compte un certain nombre de phénomènes liés à l'influence du réseau cristallin. De toute évidence, l'ion de transition n'interagit pas uniquement avec les orbitales pendantes de la lacune. Par exemple, il est possible de construire des combinaisons linéaires de symétrie  $e$  à partir des autres orbitales hybrides des voisins. De ce fait, les états  $e$  seront en partie délocalisés. Il est également intéressant de voir l'influence des matériaux (III-V et II-VI) sur ces défauts. Nous avons donc développé un modèle de fonctions de Green dans un formalisme de liaisons fortes qui prendra tous ces effets en considération.

#### V.2 FORMALISME GENERAL

Dans cette partie, nous allons décrire brièvement le formalisme des fonctions de Green [1,2]. Soit  $H$  l'Hamiltonien à un électron du système étudié, l'opérateur de Green  $G$  est défini par :

$$G = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - H + i\eta} \quad (5.1)$$

où  $E$  est l'énergie.

En notant  $|k\rangle$  les vecteurs propres de  $H$ ,  $G$  peut s'écrire :

$$G = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_k \frac{|k\rangle \langle k|}{E - E_k + i\eta} \quad (5.2)$$

Cet opérateur possède plusieurs propriétés intéressantes qui justifient son utilisation. En particulier, la densité d'états est une donnée essentielle. Elle est définie par :

$$n(E) = \sum_k \delta(E - E_k) \quad (5.3)$$

On démontre alors facilement que :

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr}(G) \quad (5.4)$$

c'est à dire que la densité d'états est directement proportionnelle à la partie imaginaire de la trace de  $G$ . De même, nous pouvons définir la densité d'états locale. Soit  $|p\rangle$  une orbitale atomique (par exemple), la densité d'états locale sur l'orbitale  $|p\rangle$  est :

$$n_p(E) = \sum_k | \langle p|k \rangle |^2 \delta(E - E_k) \quad (5.5)$$

ce qui, en termes de fonctions de Green, s'écrit simplement :

$$n_p(E) = -\frac{1}{\pi} \langle p|G|p \rangle \quad (5.6)$$

La charge électronique sur l'orbitale  $|p\rangle$  peut alors être obtenue par intégration :

$$Q_p = \int_{-\infty}^{E_F} n_p(E) dE \quad (5.7)$$

où  $E_F$  est le niveau de Fermi.

Un autre intérêt des fonctions de Green est de pouvoir traiter simplement le problème des défauts. Soit  $H_0$  l'Hamiltonien du cristal parfait et  $V$  le potentiel perturbateur engendré par le défaut. L'Hamiltonien total  $H$  est donc égal à :

$$H = H_0 + V \quad (5.8)$$

L'opérateur de Green  $G$  associé à  $H$  peut être relié à  $G_0$  correspondant à  $H_0$  par l'équation de Dyson :

$$G = G_0 + G_0 V G \quad (5.9)$$

L'équation (5.9) permet de calculer les fonctions de Green du défaut connaissant celles du cristal parfait. De plus, bien souvent, la taille de la matrice associée à  $V$  est souvent réduite car le potentiel perturbateur

du défaut a une extension spatiale limitée.

$$V = \begin{bmatrix} V_{11} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (5.10)$$

Dans cette même base,  $G$  et  $G_0$  s'écrivent :

$$G = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{bmatrix} \quad G_0 = \begin{bmatrix} G_{11}^0 & G_{12}^0 \\ G_{21}^0 & G_{22}^0 \end{bmatrix} \quad (5.11)$$

On démontre alors que :

$$G_{11} = G_{11}^0 + G_{11}^0 V_{11} G_{11} \quad (5.12)$$

La portée réduite du potentiel perturbateur permet de diminuer la taille des matrices utilisées en ne calculant les fonctions de Green que dans une base de fonctions localisées au voisinage du défaut. Les fonctions de Green donnent de plus les niveaux d'énergie des états liés ou résonants dans les bandes. On montre alors que dans ce cas les énergies de ces états sont solutions de l'équation suivante :

$$\text{Re det}(I - G_0 V) = 0 \quad (5.13)$$

De même, pour les états localisés dans la bande interdite, la fonction propre est solution de :

$$(I - G_0 V) \Psi = 0 \quad (5.14)$$

L'équation (5.14) permet d'obtenir le développement de la fonction  $\Psi$  dans la base des orbitales atomiques. Il faut noter que jusqu'à maintenant, les équations sont tout à fait générales et sont dépourvues d'approximations. Les fonctions de Green permettent de calculer les propriétés de défauts dans un formalisme qui tient compte des propriétés du cristal infini.

### V.3 CRISTAL PARFAIT

Le travail présenté dans ce chapitre a été en partie réalisé par J. Petit dans le cadre de sa thèse de doctorat [4]. Le défaut s'étudiant en perturbation dans le formalisme des fonctions de Green, la première étape du calcul consiste donc à décrire le cristal parfait. Plusieurs méthodes pour calculer les fonctions de Green du cristal infini sont possibles. La

solution adoptée ici est la méthode d'intégration sur la zone de Brillouin développée en particulier par Bernholc et Pantelidès [3].

Le cristal étudié est toujours de structure blende du zinc. Nous ne tiendrons compte que des orbitales  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  pour chaque atome. Le cristal est composé de deux atomes par maille ce qui implique de diagonaliser l'Hamiltonien dans une base de huit fonctions de Bloch. Pour construire l'Hamiltonien, nous prenons en compte les interactions jusqu'aux seconds voisins. Les éléments de matrice de cet Hamiltonien ont été ajustés pour obtenir un diagramme de bande le plus proche de la réalité (en fait, on se réfère à des diagrammes provenant de calculs théoriques en pseudopotentiels). Nous utilisons les paramètres de Van der Rest et Pêcheur [5] pour Si et ceux de Talwar et Ting pour les III-V [6]. Pour les composés II-VI, les paramètres sont calculés en annexe 2. Les fonctions d'onde  $\Psi_{n,\vec{k}}$  sont solutions de l'équation :

$$H^0 \Psi_{n,\vec{k}} = E_{n,\vec{k}} \Psi_{n,\vec{k}} \quad (5.15)$$

où  $n$  est l'indice de bande (1 à 8) et  $\vec{k}$  le vecteur d'onde. L'Hamiltonien est exprimé dans la base des fonctions de Bloch ; nous avons donc :

$$\Psi_{n,\vec{k}} = \sum_{\alpha=1}^8 a_{n,\vec{k}}^{\alpha} \Phi_{\vec{k}}^{\alpha} \quad (5.16)$$

$$\text{où } \Phi_{\vec{k}}^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}_{j,\alpha}} \varphi_j^{\alpha} \quad (5.17)$$

où  $\Phi_{\vec{k}}^{\alpha}$  est une onde de Bloch et  $\varphi_j^{\alpha}$  la fonction atomique  $\alpha$  de la maille  $j$  situé en  $\vec{R}_{j,\alpha}$  ( $N$  mailles dans le cristal). A partir de la définition des fonctions de Green (5.2), nous obtenons la partie imaginaire :

$$\begin{aligned} & \text{Im} \langle \varphi_{j'}^{\alpha'} | G^0 | \varphi_j^{\alpha} \rangle \\ &= -\frac{\pi}{N} \sum_{n,\vec{k}} e^{i \vec{k} \cdot (\vec{R}_{j',\alpha'} - \vec{R}_{j,\alpha})} a_{n,\vec{k}}^{\alpha} a_{n',\vec{k}'}^{\alpha'} \delta(E - E_{n,\vec{k}}) \end{aligned} \quad (5.18)$$

Les parties réelles des fonctions de Green sont déduites des parties imaginaires par transformée de Hilbert :

$$\text{Re}[G^0(E)] = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{Im}[G^0(E')]}{E - E'} dE' \quad (5.19)$$

où P représente la partie principale.

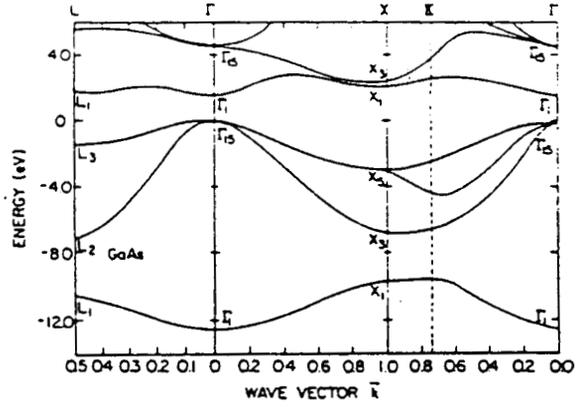
Les coefficients  $a_{n,k}^{\alpha \rightarrow}$  et  $a_{n,k}^{\alpha' \rightarrow}$  de l'équation (5.18) sont obtenus après diagonalisation de l'Hamiltonien dans la base des fonctions de Bloch. Le calcul consiste ensuite à transformer la somme discrète sur  $\vec{k}$  (5.18) en intégrale sur la zone de Brillouin. De plus, on simplifie l'intégration en utilisant les symétries. Finalement, nous obtenons :

$$\begin{aligned} & \text{Im} \langle \varphi_j^{\alpha'} | G^0 | \varphi_j^\alpha \rangle \\ &= - \frac{\pi}{N} \frac{d}{dE} \int_{\vec{k}_R \in \text{ZBR}} A(\vec{k}_R) n(\vec{k}_R) \left( \int_0^E \delta(E - E_{\vec{k}_R}) dE \right) d^3 \vec{k}_R \quad (5.20) \\ & \text{où } A(\vec{k}_R) = e^{i \mathbf{g}(\vec{k}_R) \cdot (\vec{R}_{j',\alpha'} - \vec{R}_{j,\alpha})} a_{n,\mathbf{g}(\vec{k}_R)}^\alpha a_{n,\mathbf{g}(\vec{k}_R)}^{\alpha'} \end{aligned}$$

Dans l'équation (5.20),  $\vec{k}_R$  représente un vecteur de la zone de Brillouin réduite,  $n(\vec{k}_R)$  la densité d'états et  $\mathbf{g}$  les 48 opérations de symétrie. Cette équation est le point de départ du calcul des fonctions de Green du cristal parfait.

La figure 5.1 représente la structure de bande de GaAs avec les paramètres de la référence [6]. Il est intéressant de la comparer avec celle obtenue par pseudopotentiels [7] sur la figure 5.2. Les points  $\Gamma$ , X et L ont été utilisés pour le paramétrage en liaisons fortes. La bande de valence est relativement bien décrite, à l'exception de la levée de dégénérescence  $\Gamma_8$ ,  $\Gamma_7$  due au couplage spin-orbite qui est négligé dans le modèle en liaisons fortes. Par contre, la bande de conduction est assez mauvaise, en particulier les masses effectives aux extrema. Ceci modifie sans doute de manière importante les densités d'états. Ce point sera discuté au chapitre X pour l'étude des transitions optiques. En ce qui concerne la structure électronique des défauts, nous supposons que le couplage spin-orbite aura peu d'influence. La table 5.1 donne les largeurs de bandes interdites et les charges des cations pour les matériaux utilisés.

**Figure 5.1 :** Structure de bandes de GaAs obtenue avec les paramètres de Talwar et Ting [6].



**Figure 5.2 :** Structure de bandes de GaAs obtenue par pseudopotentiels [7].

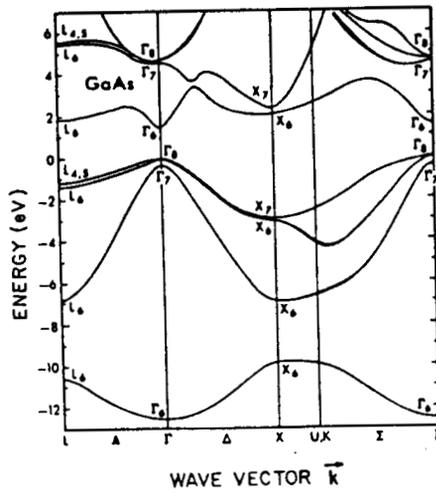


TABLE 5.1

	Bande interdite (eV)	Charge (e <sup>-</sup> )
Si	1.20	4.00
GaAs	1.50	3.16
GaP	2.15	3.28
InP	1.50	3.46
ZnSe	2.75	2.66
CdTe	1.6 *	2.50

\* annexe 2

Les charges sont en accord avec les ionicités de Phillips [8] (voir chapitre VIII pour un calcul simple de l'ionicité).

#### V.4 LACUNE

L'étape suivante du calcul consiste à obtenir les fonctions de Green de la lacune. La technique la plus utilisée consiste à appliquer sur l'atome central un potentiel important de telle sorte que ses orbitales n'interagissent pratiquement plus avec ses voisins. Nous employons pour cela l'équation de Dyson pour une perturbation  $V$  très grande.

$$G = G^0 + G^0 V G \quad (5.21)$$

Le système est caractérisé par 4 fonctions atomiques par atome (trois p et une s). Nous pouvons diviser la matrice  $G$  en sous matrices  $4 \times 4$ . Soit  $G_{ij}$  la sous matrice  $4 \times 4$  de  $G$  concernant les atomes  $i$  et  $j$ . Nous avons d'après (5.21) :

$$G_{ij} = G_{ij}^0 + \sum_{l,k} G_{ik}^0 V_{kl} G_{lj} \quad (5.22)$$

Le potentiel étant localisé sur l'atome central ( $i=0$ ),  $V_{kl}$  sera nul pour  $k$  et  $l$  différents de 0. Donc (5.22) devient :

$$G_{ij} = G_{ij}^0 + G_{i0}^0 V_{00} G_{0j} \quad (5.23)$$

ou encore, pour  $i=0$  :

$$G_{0j} = G_{0j}^0 + G_{00}^0 V_{00} G_{0j} \quad (5.24)$$

De (5.24), nous tirons :

$$G_{0j} = \left( I - G_{00}^0 V_{00} \right)^{-1} G_{0j}^0 \quad (5.25)$$

Introduisant (5.24) dans l'équation (5.23), nous obtenons finalement :

$$G_{ij} = G_{ij}^0 + G_{i0}^0 \left( V_{00}^{-1} - G_{00}^0 \right)^{-1} G_{0j}^0 \quad (5.26)$$

$V_{00}$  est une matrice  $4 \times 4$  dont on fait tendre les éléments diagonaux vers l'infini. Les fonctions de Green de la lacune s'expriment donc par :

$$G_{ij} = G_{ij}^0 - G_{i0}^0 G_{00}^0^{-1} G_{0j}^0 \quad (5.27)$$

L'équation 5.27 permet donc de calculer les fonctions de Green de la lacune à partir de celles du cristal parfait. Nous avons appliqué cette technique au calcul de la structure électronique des lacunes cationiques dans Si, GaAs, GaP, InP, ZnSe et CdTe. Comme prédit par le modèle moléculaire, le système est caractérisé par un état lié de symétrie  $T_2$  triplement dégénéré dans la bande interdite. De plus, nous observons un état résonant important dans la bande de valence correspondant à l'état  $A_1$ . Les états obtenus sont résumés dans le tableau 5.2.

TABLE 5.2  
Niveaux des lacunes cationiques

	Niveau $A_1$	Niveau $T_2$	Localisation $T_2$ sur les 1 <sup>ers</sup> voisins
Si	-0.68	0.36	60%
GaAs	-0.39	0.06	47%
GaP	-0.28	0.38	63%
InP	0.37	0.67	57%
ZnSe	0.17	0.78	66%
CdTe	-0.18	0.16	60%

Nous voyons entre autres que l'écart  $A_1$ - $T_2$  peut varier de manière importante suivant le composé (cela dépend du couplage aux seconds voisins). La localisation de l'état  $T_2$  sur les orbitales des premiers voisins est toujours de l'ordre de 60%. Il faut noter également que la densité d'états locale sur les troisièmes voisins est déjà pratiquement celle du cristal parfait : cela met en évidence le fait que la lacune est un défaut profond.

## V.5 ION DE TRANSITION

La dernière étape du calcul consiste à introduire l'ion de transition. Dans les chapitres qui vont suivre, la base d'orbitales atomiques représentative de l'atome de transition sera uniquement composée des fonctions d, comme dans le modèle moléculaire. Pour l'instant, nous ne tiendrons pas compte des orbitales s et p car nous supposons que les effets inhérents aux électrons d sont prépondérants. L'introduction de ces fonctions fera l'objet de l'annexe 3.

La création du défaut est réalisée dans le formalisme des fonctions de Green par l'intermédiaire de l'équation de Dyson (5.21). La matrice de Green non perturbée sera composée de deux parties décrivant d'une part l'ion libre et d'autre part le cristal contenant une lacune.

$$G^0 = \begin{bmatrix} G_{\text{ion libre}}^0 & 0 \\ 0 & G_{\text{lacune}}^0 \end{bmatrix} \quad (5.28)$$

$G_{\text{ion libre}}^0$  est une matrice 5x5 (base des orbitales d) diagonale. L'élément diagonal est égal à :

$$\frac{1}{E - E_{d0}} \quad (5.29)$$

où  $E_{d0}$  est l'énergie d de l'ion libre. La matrice V permet d'effectuer le couplage entre l'ion et le cristal. Nous ne prendrons en compte que les interactions aux premiers voisins suivant les lois de Harrison [9] (équations 3.34). La matrice de perturbation V va posséder également des termes diagonaux qui vont contrôler l'autocohérence du calcul. Sur les orbitales d, la perturbation sera (voir modèle moléculaire) :

$$\delta E_d = U (n_d - n_{d0}) \quad (5.30)$$

La charge  $n_d$  sera obtenue simplement par intégration de la densité locale. L'équation (5.30) n'est valable que dans le cas d'un modèle restreint. La polarisation de spin peut être incluse de la même manière qu'au chapitre IV :

$$\delta E_{d\uparrow} = U (n_d - n_{d0}) - \frac{J}{2} \Delta n_d$$

$$\delta E_{d\downarrow} = U (n_d - n_{d0}) + \frac{J}{2} \Delta n_d$$
(5.31)

$$\text{avec } \Delta n_d = n_{d\uparrow} - n_{d\downarrow}$$

Le choix de la technique d'autocohérence du système est un problème crucial. A partir des conclusions du modèle moléculaire, nous aurions pu envisager d'appliquer simplement la neutralité de la sphère d de l'ion de transition. Ce choix est justifiable par l'importance des constantes diélectriques dans les matériaux étudiés (de l'ordre de 10). De ce fait, un calcul du type Thomas-Fermi (voir par exemple [10]) met en évidence des distances d'écrantage inférieures à la distance interatomique. Néanmoins, nous n'avons pas adopté cette solution pour les raisons suivantes :

- la neutralité de la sphère d n'est pas adaptée au calcul des états de charge.
- la densité électronique est sans doute fortement perturbée au niveau de la liaison avec les voisins, ce qui modifie la densité sur les orbitales pendantes (le recouvrement entre les orbitales d et les orbitales hybrides n'est pas négligeable).
- les effets électroniques dans la sphère d sont prédominants.

De ce fait, nous supposons que l'autocohérence sur les orbitales d est contrôlée principalement par les interactions coulombiennes (équation (5.31)) et d'échange. De plus, nous appliquons un potentiel  $V_{\text{vois}}$  sur les quatre voisins, que nous ajustons afin d'avoir la neutralité globale de la cellule formée par l'impureté et ses quatre voisins.

L'étape suivante du calcul de la structure électronique des impuretés de transition est l'écriture des éléments de la matrice de perturbation V. En considérant la base d'orbitales atomiques composée de (dans l'ordre) :

- orbitales d ion de transition  $d_{yz}, d_{zx}, d_{xy}, d_{3x^2-r^2}, d_{y^2-z^2}$
- orbitales s,p

$$\begin{aligned}
 \text{voisin 1 en } (111) & s^1, p_x^1, p_y^1, p_z^1 \\
 \text{voisin 2 en } (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) & s^2, p_x^2, p_y^2, p_z^2 \\
 \text{voisin 3 en } (\bar{1}11) & s^3, p_x^3, p_y^3, p_z^3 \\
 \text{voisin 4 en } (1\bar{1}\bar{1}) & s^4, p_x^4, p_y^4, p_z^4
 \end{aligned} \tag{5.32}$$

la matrice V s'écrit :

$$\begin{array}{c}
 \text{ion de transition } 1^{\text{ers}} \text{ voisins} \\
 \begin{array}{|c|c|}
 \hline
 \begin{array}{cc}
 \delta E_d & 0 \\
 \hline
 0 & \delta E_d
 \end{array} & V_{\text{inter}} \\
 \hline
 V_{\text{inter}}^T & \begin{array}{cc}
 V_{\text{vois}} & 0 \\
 \hline
 0 & V_{\text{vois}}
 \end{array}
 \end{array}
 \end{array} \tag{5.33}$$

$V_{\text{inter}}$  est une matrice 5x16 qui s'écrit dans les notations de Slater et Koster [11] :

A	B	C	C	A	B	-C	-C	-A	B	-C	C	-A	B	C	-C
A	C	B	C	-A	-C	B	C	A	-C	B	-C	-A	C	B	-C
A	C	C	B	-A	-C	C	B	-A	C	-C	B	A	-C	-C	B
O	-D	E	E	O	-D	-E	-E	O	D	E	-E	O	D	-E	E
O	O	-F	F	O	O	F	-F	O	O	-F	-F	O	O	F	F

avec :

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{1}{\sqrt{3}} (sd\sigma) \\
 B &= -\frac{1}{3} (pd\sigma) + \frac{2}{3\sqrt{3}} (pd\pi) \\
 C &= -\frac{1}{3} (pd\sigma) - \frac{1}{3\sqrt{3}} (pd\pi) \\
 D &= \frac{2}{3} (pd\pi) \\
 E &= \frac{1}{3} (pd\pi) \\
 F &= \frac{1}{\sqrt{3}} (pd\pi)
 \end{aligned} \tag{5.34}$$

Les fonctions de Green de l'impureté de transition dans le cristal sont obtenues par l'application de l'équation de Dyson pour la matrice de potentiel perturbateur V précédente. Néanmoins, l'autocohérence du système

doit être résolue. La solution finale autocohérente est obtenue par approches successives. L'ensemble des équations d'autocohérence et des fonctions de Green peut être symbolisé par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} E_i &= f_i(\rho_i) \\ \rho_i &= g_i(E_i) \end{aligned} \quad (5.35)$$

où  $f_i$  représente les équations d'autocohérence,  $g_i$  les intégrales des fonctions de Green,  $\rho_i$  les charges (sur les orbitales  $d$  et dans la cellule centrale),  $E_i$  les énergies diagonales. L'ensemble est résolu par itérations successives en linéarisant les dépendances  $\rho_i = g_i(E_i)$ .

$$\rho_j = \rho_j^0 + \sum_i \frac{\partial g_j}{\partial E_i} dE_i \quad (5.36)$$

où  $\frac{\partial g}{\partial E}$  représente la variation de la charge électronique induite par unité de potentiel perturbateur (sur l'atome central ou sur les voisins). Les dérivées  $\frac{\partial g_j}{\partial E_i}$  s'obtiennent de la façon suivante. Nous avons défini les  $g_j$  par :

$$g_j = - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im}(G_{j,j}) dE \quad (5.37)$$

où  $G_{j,j}$  est un élément diagonal de la matrice de Green (notation symbolique). Donc :

$$\frac{\partial g_j}{\partial E_i} = - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im} \left( \frac{\partial G_{j,j}}{\partial E_i} \right) dE \quad (5.38)$$

D'après l'équation de Dyson, nous avons :

$$G = G^0 + G^0 V G$$

qui par substitution devient :

$$G = G^0 + G^0 V G^0 + G^0 V G^0 V G^0 + \dots \quad (5.39)$$

Pour un potentiel uniquement diagonal, nous avons (les éléments non diagonaux sont invariables) :

$$G_{jj} = G_{jj}^0 + \sum_k G_{jk}^0 V_{kk} G_{kj}^0 + \dots \quad (5.40)$$

$$\frac{\partial G_{jj}}{\partial E_i} = \frac{\partial G_{jj}}{\partial V_{ii}} = G_{ji}^0 G_{ij}^0 = G_{ij}^0{}^2 \quad (5.41)$$

car G est symétrique. Donc finalement nous avons :

$$\frac{\partial g_j}{\partial E_i} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im}(G_{ij}^0{}^2) dE \quad (5.42)$$

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] J.N.Decarpigny  
Revue Phys.Appl. 15, 661 (1980)
- [2] E.N.Economou  
"Green's Functions in Quantum Physics"  
Springer Series in Solid-State Science 7
- [3] J.Bernholc et S.T.Pantelides  
Phys.Rev.B 18, 1780 (1978)
- [4] J.Petit  
"Section efficace de photoionisation des niveaux profonds dans les  
semiconducteurs"  
Thèse de doctorat, Lille (1985)
- [5] J.Van der Rest et P.Pêcheur  
J.Phys.Chem.Solids, 45, 563 (1984)
- [6] D.N.Talwar et C.S.Ting  
Phys.Rev.B 25, 2660 (1982)
- [7] J.R.Chelikowsky et M.L.Cohen  
Phys.Rev.B 14, 556 (1976)
- [8] J.C.Phillips  
Rev.Mod.Phys. 42, 317 (1970)
- [9] W.A.Harrison  
"Electronic Structure and the Properties of Solids,  
The Physics of the Chemical Bond"  
New York, Freeman
- [10] M.Lannoo et J.Bourgoin  
"Point Defects in Semiconductors I, Theoretical Aspects"  
Springer Series in Solid-State Science 22
- [11] J.C.Slater et G.F.Koster  
The Physical Review 94, 1498 (1954)

## CHAPITRE VI

### RESULTATS DES CALCULS EN FONCTIONS DE GREEN

Ce chapitre a pour objet de présenter les résultats obtenus en fonctions de Green. Les travaux portent sur la première série de transition dans Si, GaAs, GaP, InP, ZnSe et CdTe. Dans une première partie, les résultats seront analysés et comparés aux autres travaux théoriques qui ont été présentés au chapitre III. Nous y étudierons plus particulièrement les niveaux à un électron dans les approches restreintes puis polarisées de spin. Dans un deuxième temps, les niveaux d'ionisation seront obtenus puis comparés aux données expérimentales.

#### VI.1 ANALYSE DES NIVEAUX A UN ELECTRON

##### VI.1.1 CALCUL RESTREINT. COMPARAISON AVEC LES AUTRES THEORIES.

Une analyse complète de la structure électronique des impuretés de transition dans les semiconducteurs a été entreprise. Notre but a été de construire un modèle simple en liaisons fortes valable quel que soit l'ion de transition et quel que soit le composé envisagé. De plus, nous avons voulu construire un modèle sans aucun paramètre ajustable. Nous allons montrer que cela est possible en liaisons fortes, en dépit de critiques formulées par Zunger à propos du modèle moléculaire [2]. Le problème principal dans ce type de calcul est l'obtention des termes intraatomiques. Nous avons considéré que les énergies atomiques étaient appropriées pour plusieurs raisons. En premier lieu, les orbitales d étant très concentrées sur elles-mêmes, les recouvrements ne sont pas excessifs. Ensuite, c'est la manière la plus simple et la plus universelle de définir ces paramètres : de nombreux résultats probants ont été obtenus en utilisant cette méthode.

Les structures de bandes obtenues en V.3 sont construites de telle manière que le sommet de bande de valence soit l'origine des énergies. De ce fait, il faut pouvoir repérer les énergies de l'atome de transition par rapport aux bandes. Nous avons donc défini la position absolue du sommet de bande de valence  $E_{VB}$  de la manière suivante :

$$E_{VB} = \overline{E_{sp^3}}(\text{atomique}) - \overline{E_{sp^3}}(\text{relatif}) \quad (6.1)$$

où  $\overline{E_{sp^3}}(\text{atomique})$  est la moyenne des énergies atomiques  $sp^3$  de l'anion et du cation et  $\overline{E_{sp^3}}(\text{relatif})$ , la même quantité mais avec les paramètres de structure de bande (voir chapitre V.3). En d'autres termes, nous avons considéré que la moyenne des énergies  $sp^3$  est la même pour le cristal ou les atomes libres. Les énergies atomiques - de l'atome de transition ou des atomes du cristal - sont calculées par la méthode de Herman et Skillman [3]. La configuration choisie pour les ions de transition est  $d^{n-1}s^1$ . L'ensemble des énergies est répertorié dans l'annexe 4. Les énergies  $E_{VB}$ , qui dans notre modèle représentent les sommets de bande de valence par rapport au vide sont résumées dans la table 6.1. Les travaux de sortie expérimentaux sont donnés en comparaison. Ces valeurs sont influencées par les effets de surface.

**TABLE 6.1**  
Energies (en eV) des sommets de bande de valence et travaux de sortie  $\Phi$  pour les semiconducteurs étudiés.

	$E_{VB}$	$\Phi$ (expérimental)	Référence
Si	-7.39	-5.2	4
GaAs	-8.39	-5.49 -5.56	5
GaP	-8.70	-5.9 -6.01	5
InP	-8.74	-5.69 -5.85	6
ZnSe	-10.00	-6.82	7
CdTe	-8.42	-5.78	7

La comparaison entre  $E_{VB}$  et  $\Phi$  montre que les énergies sont relevées de 3 eV en moyenne dans le cristal. Néanmoins, les variations de  $\Phi$  et  $E_{VB}$  vont dans le même sens [19]. Nous discuterons de ce point au chapitre X. Concernant le choix des paramètres, il est important de noter que, à cause de l'importance des effets d'écrantage, une modification de 1 eV de l'énergie atomique  $E_d$  mène à une variation des états localisés inférieure à 0.1 eV.

#### VI.1.1.1 Si

Les résultats des calculs en fonctions de Green pour les impuretés substitutionnelles dans le silicium sont représentés sur la figure 6.1. Seuls les états  $t_2$  liants,  $t_2^*$  antiliants et les états  $e$  sont représentés (traits pleins). La comparaison avec les résultats obtenus en densité

**Figure 6.1 :** Résultat du calcul en fonctions de Green pour les impuretés 3d substitutionnelles dans le silicium. La configuration pour chaque impureté correspond à l'état neutre avec un spin minimum. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus par Zunger [8] en densité locale (traits pointillés).

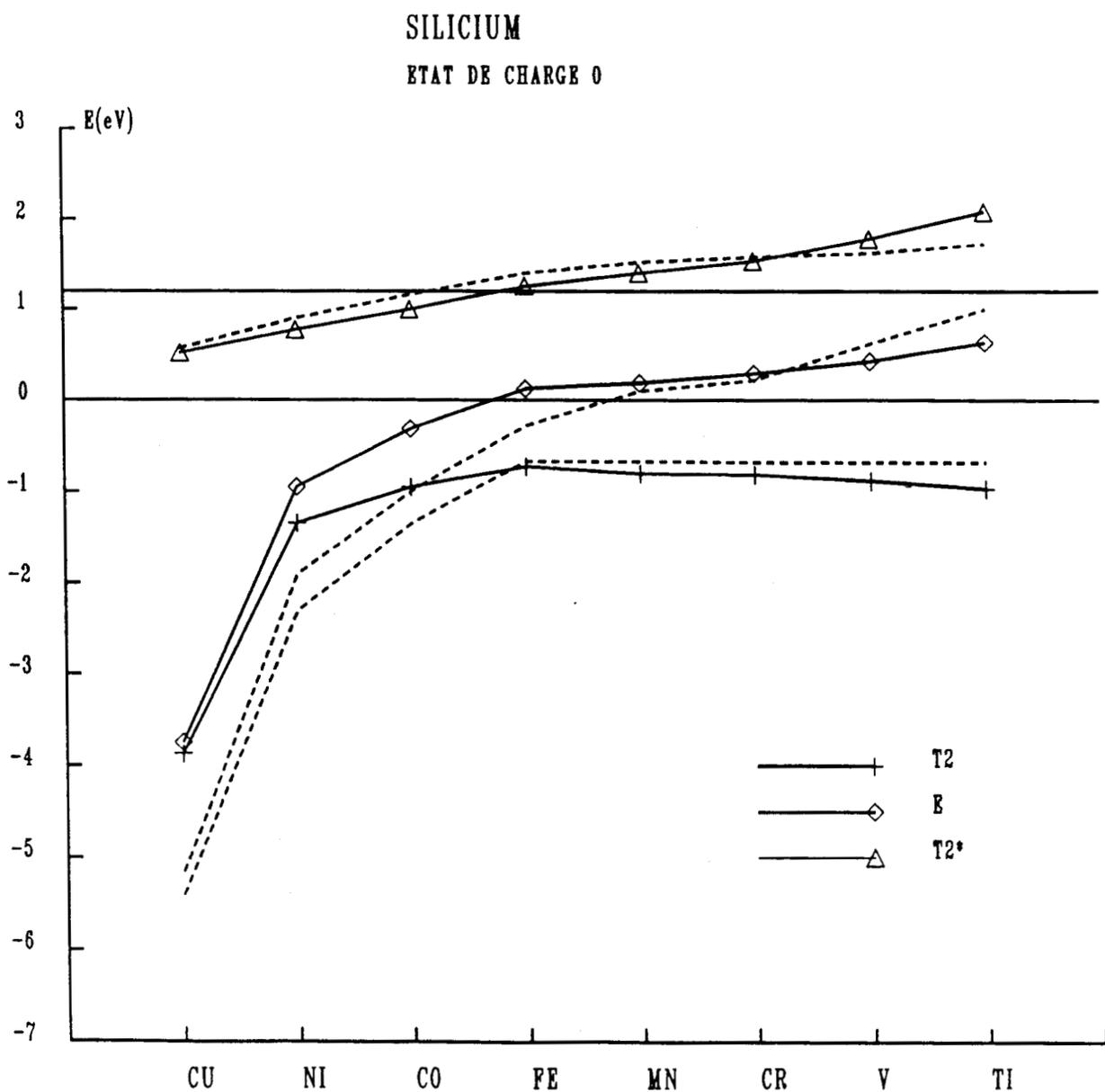
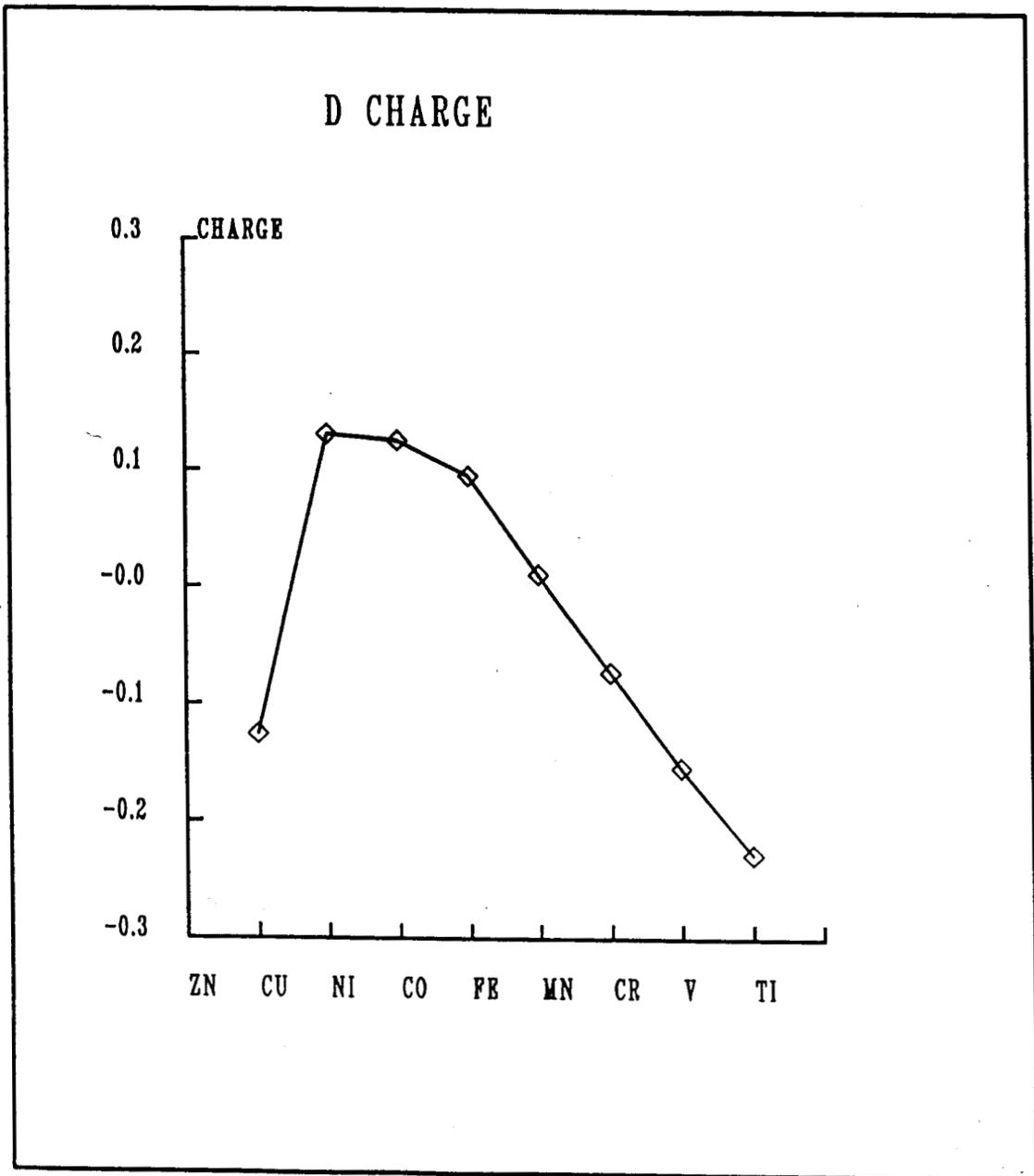


Figure 6.2 : Charge d par rapport à la neutralité pour chaque impureté 3d dans le silicium.



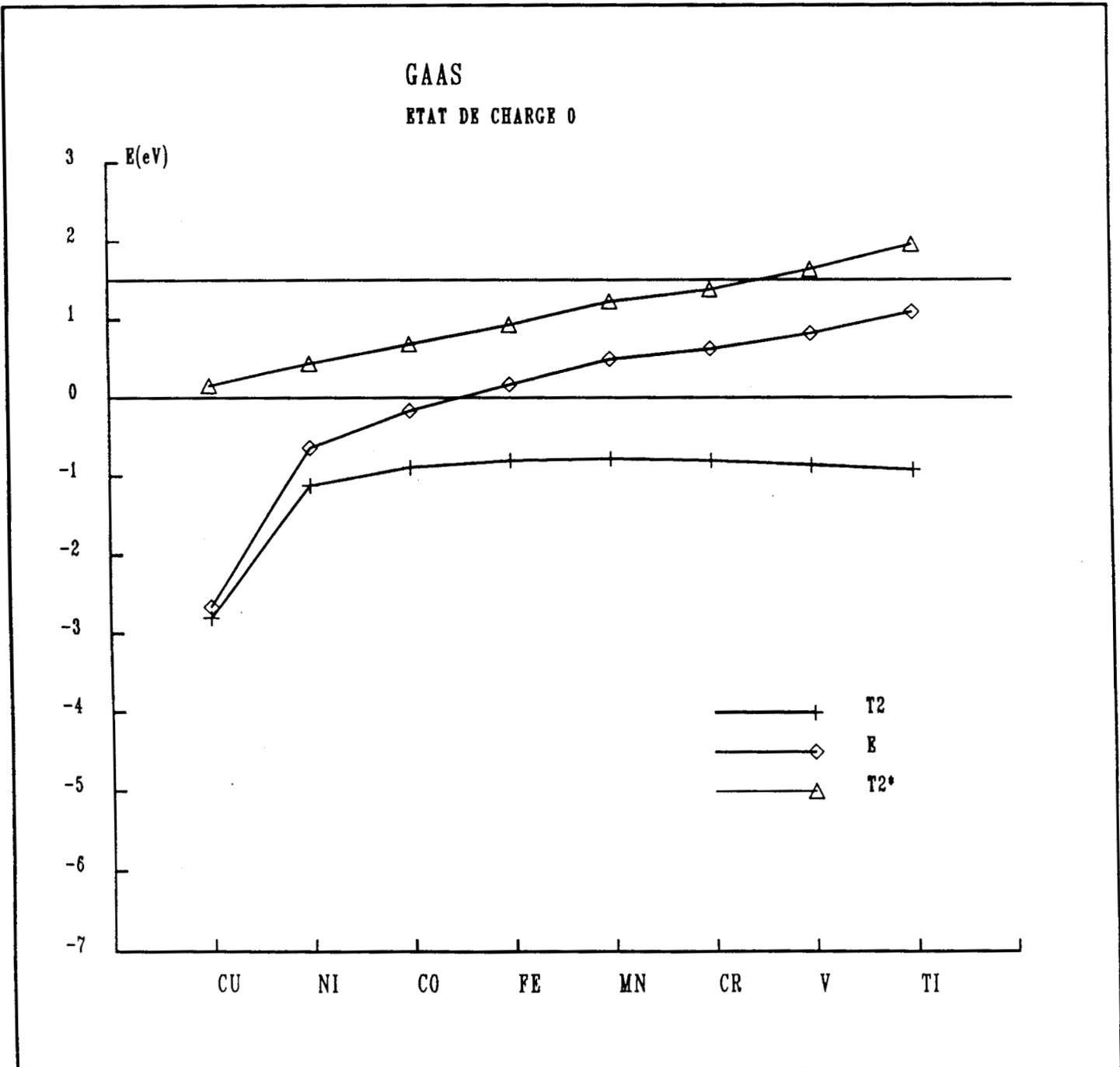
locale (Zunger, [8] voir III.2.2.1) est très bonne : les tendances sont les mêmes. Les niveaux dans la bande interdite sont très proches de ceux obtenus par Zunger. Nous pouvons noter une petite différence pour le titane: la pente du niveau  $e$  en fonction du numéro atomique est plus importante en densité locale. De plus, les niveaux  $e$  et  $t_2$  des ions lourds sont plus profonds qu'en liaisons fortes. Les calculs en fonctions de Green confirment le modèle moléculaire : l'état  $t_2$  liant est toujours dans la bande de valence, tandis que les états  $e$  et  $t_2^*$  sont soit dans une bande, soit dans la bande interdite. L'état  $e$  est, comme prévu par le modèle moléculaire, très localisé sur les orbitales  $d$  de l'atome de transition (de l'ordre de 86% pour Ti à 99% pour Cu). L'explication est que les orbitales  $d$  de symétrie  $e$  se couplent seulement avec les liaisons arrières des voisins. En ce qui concerne les états  $t_2$  et  $t_2^*$ , les conclusions sur les localisations sont identiques ce qui prouve l'efficacité du modèle renormalisé.

Pour les impuretés dans le silicium, nous trouvons que le potentiel sur les voisins est très faible, de l'ordre de 0.05 eV. C'est pourquoi nous avons utilisé la valeur de 0.36 eV pour  $E_{v_0}$  dans le modèle moléculaire correspondant au niveau  $T_2$  pour la lacune "brute", c'est à dire sans potentiel sur les voisins. En fait,  $E_{v_0}$  devrait être le niveau neutre de la lacune. Ce niveau peut être obtenu dans un modèle où un potentiel est ajusté sur les premiers voisins jusqu'à la neutralité de ceux-ci (toujours avec l'hypothèse d'écrantage total). Pour Si, le niveau neutre de la lacune est à 0.52 eV. L'utilisation de cette valeur dans le modèle moléculaire mène à une erreur de l'ordre de 0.2 eV par rapport aux résultats de fonctions de Green.

L'étude de la charge  $d$  (référéncée par rapport à la configuration  $d^{n-1} s^1$ ) sur le défaut (voir figure 6.2) confirme les conclusions sur la structure électronique des impuretés substitutionnelles. La charge est linéaire de Ti à Fe, étant négative de Ti à Cr (car  $E_d < E_v$ ). De Fe à Ni, la charge  $d$  atteint un palier et finalement décroît brusquement pour Cu où l'écrantage ne peut être aussi fort (le couplage entre les orbitales  $d$  du cuivre et le cristal est faible et la polarisation est plus difficile).

La suite de ce chapitre sera consacrée aux résultats dans les autres matériaux, les semiconducteurs III-V et II-VI les plus courants. Plusieurs points sont communs à tous les composés. Tous les ions de transition donnent des états localisés dans la bande interdite, de symétrie  $e$  ou  $t_2$ . L'état  $t_2$  liant est toujours résonant dans la bande de valence et la forme

**Figure 6.3 :** Résultat du calcul en fonctions de Green pour les impuretés 3d dans GaAs. La configuration pour chaque impureté correspond à l'état neutre avec un spin minimum.



globale de la courbe est invariante. En particulier, les états  $e$  et  $t_2$  décroissent profondément pour les atomes lourds. La différence principale avec les résultats pour le silicium est la présence possible de plusieurs états localisés dans la bande interdite. Ceci résulte de deux faits : premièrement, la bande interdite est souvent considérablement plus grande que dans Si ; deuxièmement, l'écart  $e-t_2^*$  semble être réduit. Une autre différence importante est la pente de l'état  $e$  en fonction du nombre atomique : elle semble être plus prononcée pour les composés ioniques que pour Si. Nous allons étudier en détail ces points.

#### VI.1.1.2 GaAs

La figure 6.3 montre que le niveau  $e$  se situe dans la bande interdite de Fe à Ti ainsi que le niveau  $t_2^*$  de Cu à Cr pour les impuretés de transition dans GaAs. L'écart  $e-t_2^*$  est plus ou moins constant (excepté pour les atomes lourds), étant minimum pour Mn. La pente du niveau  $e$  entre Fe et Ti est de 0.23, valeur à comparer à 0.12 pour Si. Le niveau  $t_2$  liant est encore à peu près 1 eV en dessous du sommet de bande de valence. Cet état est, similairement à Si, moins localisé sur les orbitales  $d$  pour les impuretés "légères" que pour les autres.

L'état  $t_2^*$  est toujours délocalisé sur les orbitales des voisins, particulièrement pour les atomes lourds. La comparaison avec les autres calculs est aussi intéressante : Hemstreet par exemple [9], ou Fazzio et Leite [10] (voir chapitre III) obtiennent des résultats proches des nôtres pour le positionnement des niveaux dans la bande interdite (surtout avec Hemstreet), à l'exception de Ni et Cu où leurs niveaux  $e$  et  $t_2$  sont plus profonds de 2 eV. Mais, comme nous l'avons indiqué au chapitre III, ces auteurs trouvent des états en résonance dans les bandes qui n'apparaissent pas dans nos calculs en fonctions de Green. Les localisations diffèrent également. M.P.Llin et V.F.Masterov [11], utilisant la méthode de Hückel étendue ont obtenu des niveaux  $e$  et  $t_2^*$  proches des nôtres. Cependant, ils trouvent qu'un autre niveau  $e$  ( $e^*$ ) réside également dans la bande interdite. Finalement, Katayama-Yoshida et Zunger [12] trouvent un écart  $e-t_2^*$  en bon accord pour GaAs: $V^{3+}$  (la comparaison sera plus facile avec la polarisation de spin).

#### VI.1.1.3 GaP

La figure 6.4 concerne les résultats dans GaP : les tendances sont semblables à GaAs, simplement parce que ces deux semiconducteurs ont

Figure 6.4 : Même légende que la figure 6.3 mais pour GaP.

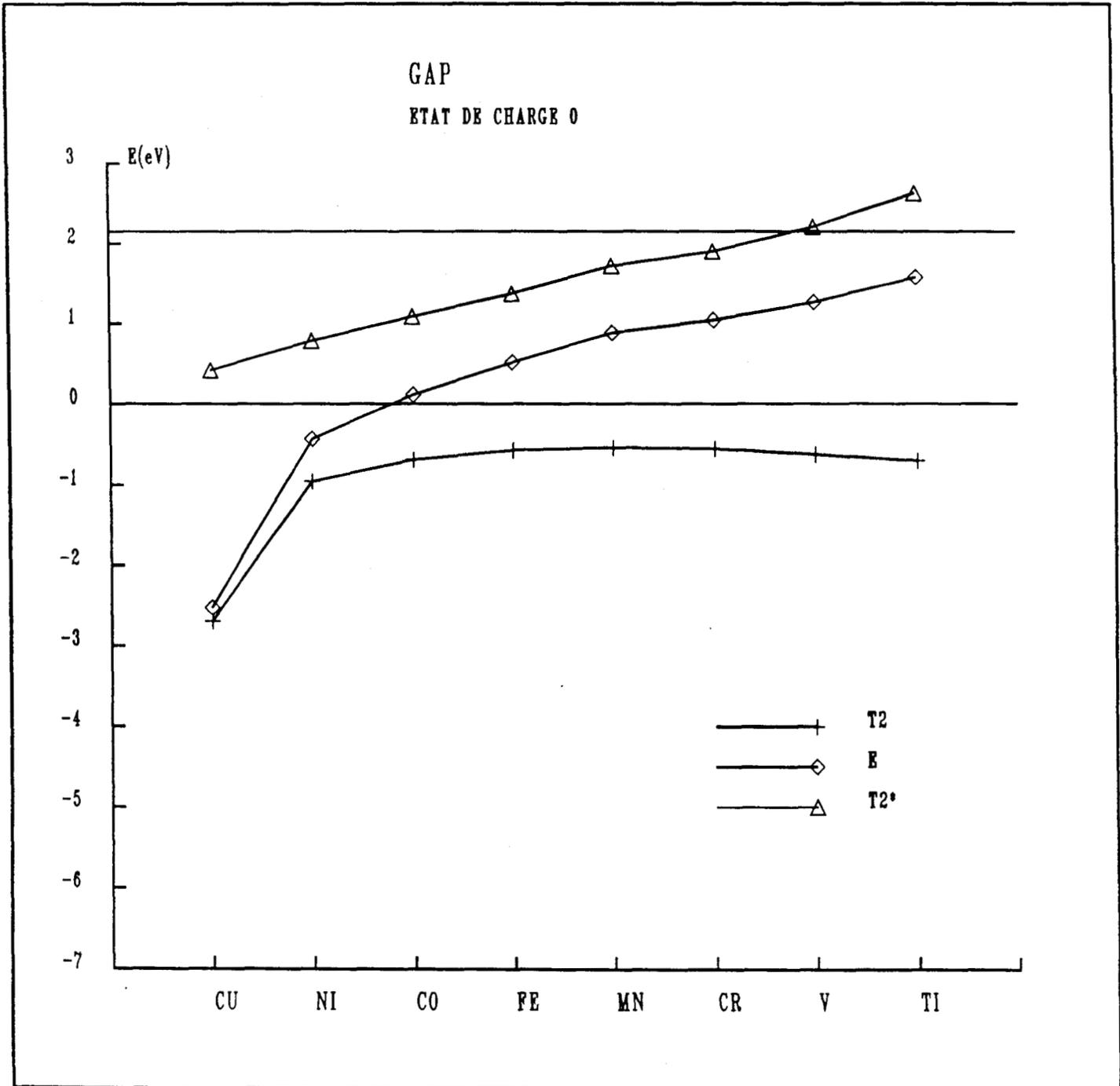
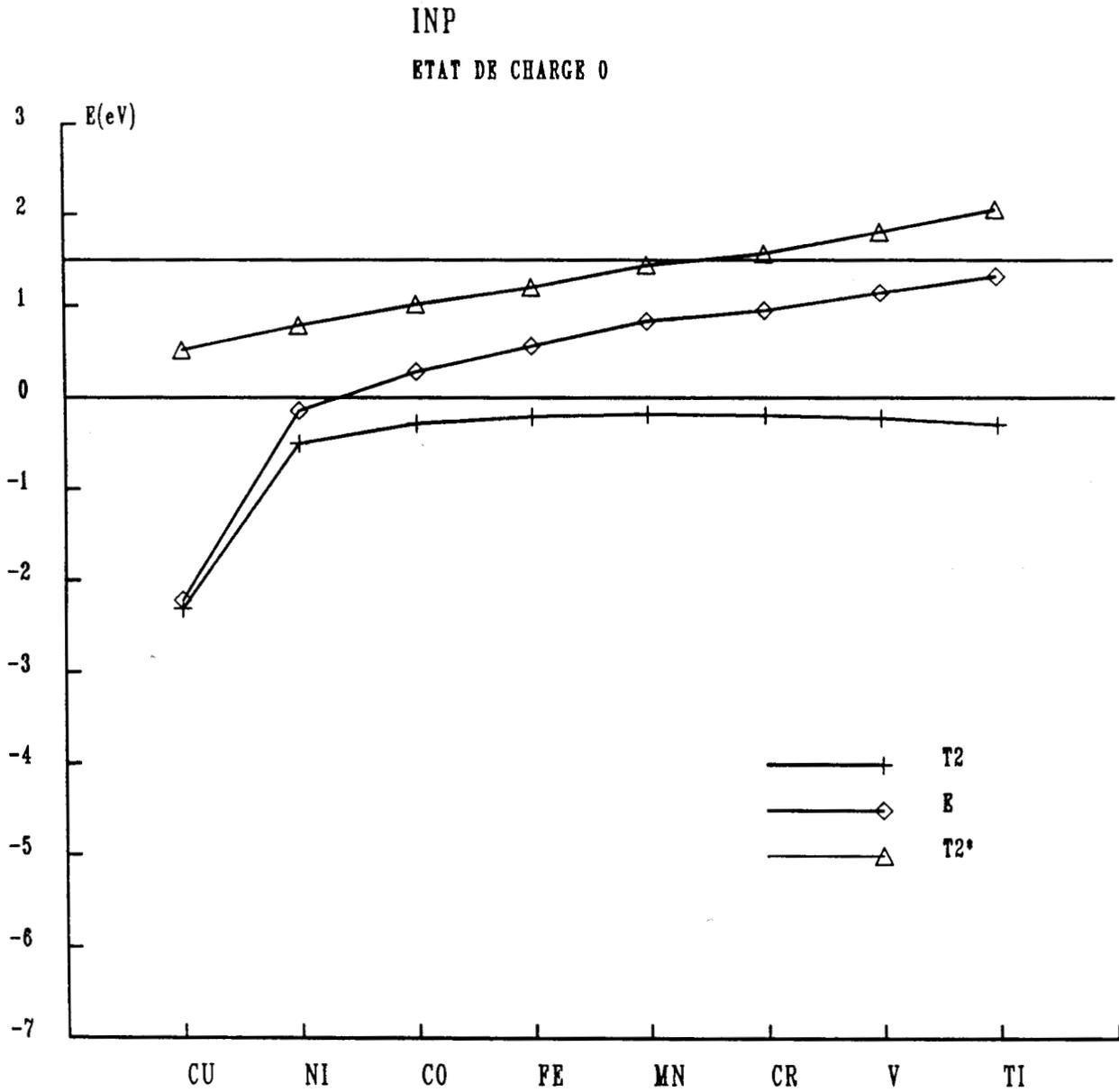
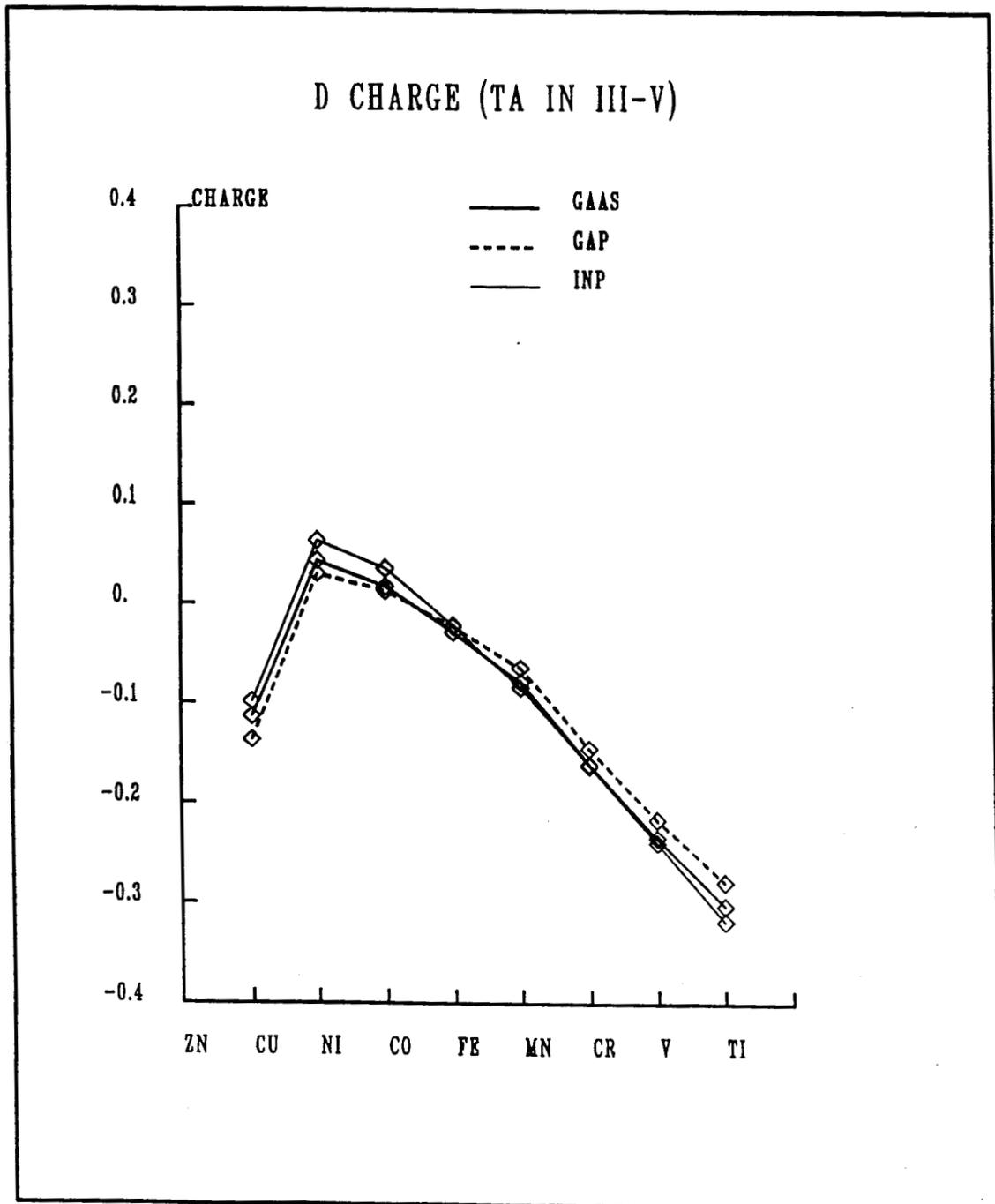


Figure 6.5 : Même légende que la figure 6.4 mais pour InP.



**Figure 6.6 :** Comparaison des écarts de charge par rapport à la neutralité pour les impuretés 3d dans GaAs, GaP et InP.



presque les mêmes propriétés (ionicté, travail de sortie). L'écart  $e-t_2^*$  est légèrement supérieur pour GaP et la pente de la courbe est de 0.26 entre Ti et Fe. Masterov [13] a également effectué ses calculs pour GaP (et InP) : il trouve des résultats similaires. Gemma [14], en densité locale, a utilisé un calcul d'amas pour GaP en particulier ; l'écart  $e-t_2^*$  (écart du au champ cristallin) est proche du nôtre mais les niveaux sont plus hauts de 1 eV. Néanmoins, ces résultats sont difficiles à interpréter à cause de la bande interdite trop large (3.05 eV). De plus, les données de Gemma montrent un état  $t_2^*$  qui n'a aucun caractère p sur les orbitales pendantes ce qui diffère des calculs les plus récents. V.A.Singh et A.Zunger [15] ont calculé les niveaux donneurs de Cr à Zn avec une méthode de fonctions de Green en densité locale (voir chapitre III). La comparaison sera effectuée dans la partie VI.2 : elle est très bonne. De plus, ces auteurs trouvent des facteurs de localisation pour l'état  $t_2^*$  de 2% pour GaP:Zn et 50% pour GaP:Fe donnant respectivement 4% et 58% dans notre modèle.

#### VI.1.1.4 InP

La figure 6.5 pour les impuretés de transition dans InP est différente des précédentes. Premièrement, l'écart  $e-t_2^*$  est considérablement réduit, excepté pour les ions lourds. Deuxièmement, l'état  $t_2$  liant réside près du sommet de bande de valence. P.K.Khowash et al. [16] ont utilisé la méthode  $X\alpha$  pour déduire les niveaux des impuretés de transition dans InP. Ils trouvent un niveau e tout près du sommet de bande de valence, niveau qui est invariant pour chaque ion : c'est en contradiction avec nos résultats et avec ceux obtenus par des calculs semblables dans GaP par exemple. A notre connaissance, il n'y a pas d'autres travaux qui aient été réalisés sur InP. D'autre part, la charge d (figure 6.6) sur le défaut est pratiquement constante dans les semiconducteurs III-V pour chaque ion de transition. Cela nous permet de conclure que les effets d'écrantage sont indépendants des matériaux et que le schéma donné pour Si est encore valide.

#### VI.1.1.5 CdTe et ZnSe

L'étude des impuretés de transition dans les semiconducteurs II-VI comme ZnSe et CdTe est très intéressante pour deux raisons : à notre connaissance, un seul calcul utilisant la densité locale existe ; de plus, les données expérimentales sont très abondantes. L'examen des figures 6.7 et 6.8 amène les conclusions suivantes. L'écart  $e-t_2^*$  est très réduit : il est de 0.25 eV seulement pour Cr dans CdTe, donnée qui doit être comparée à

Figure 6.7 : Même légende que la figure 6.3 mais pour ZnSe.

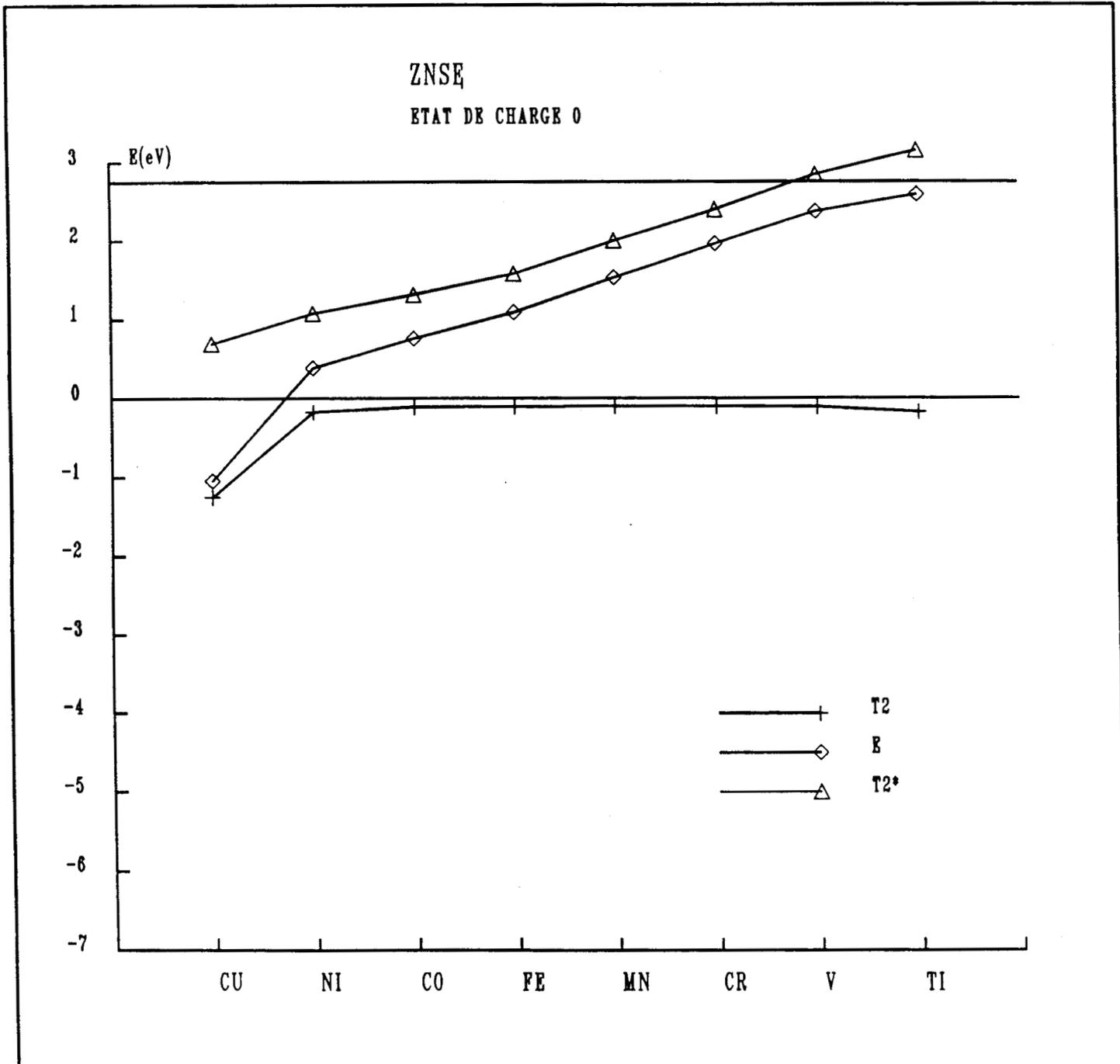


Figure 6.8 : Même légende que la figure 6.3 mais pour CdTe.

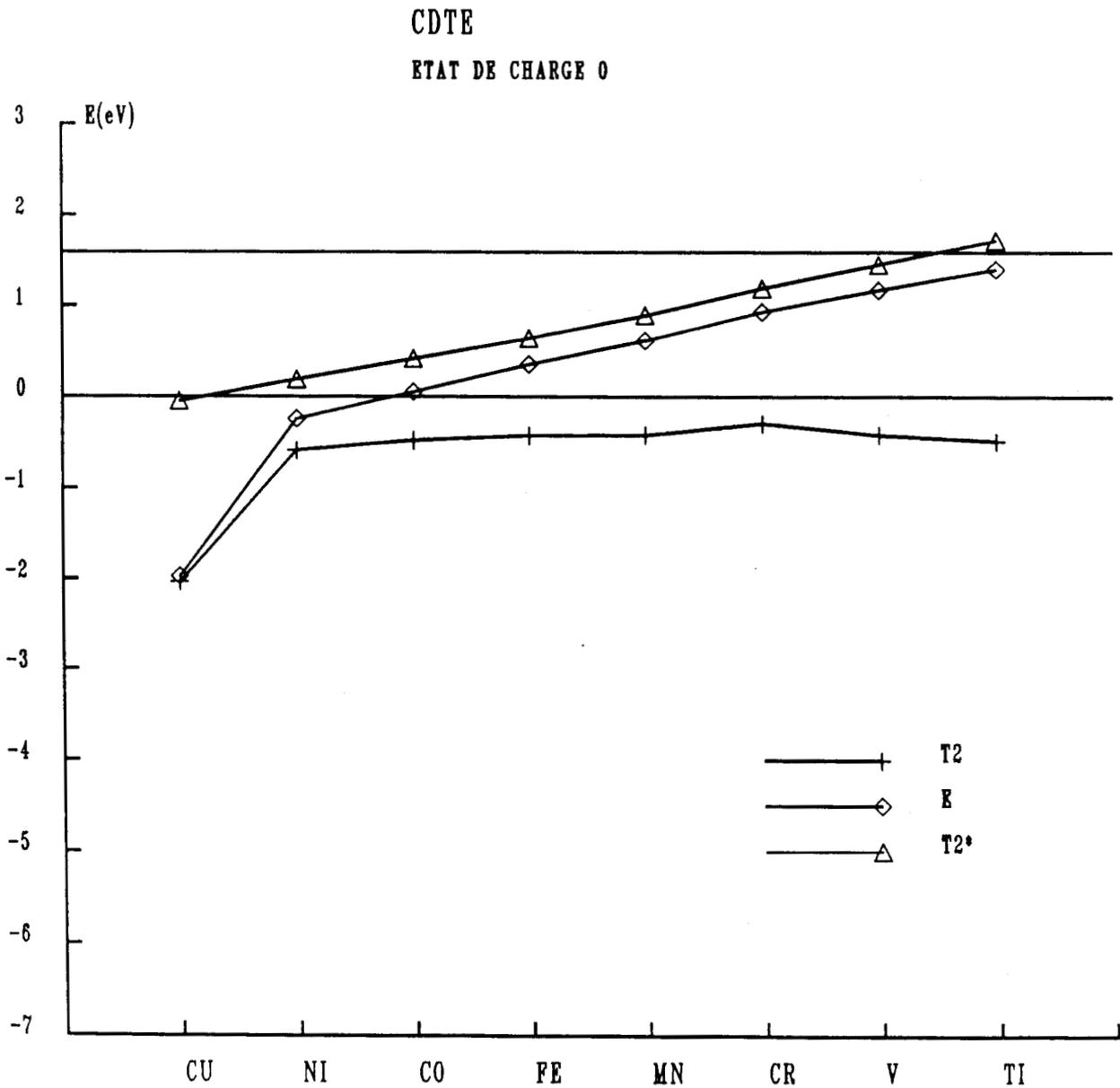
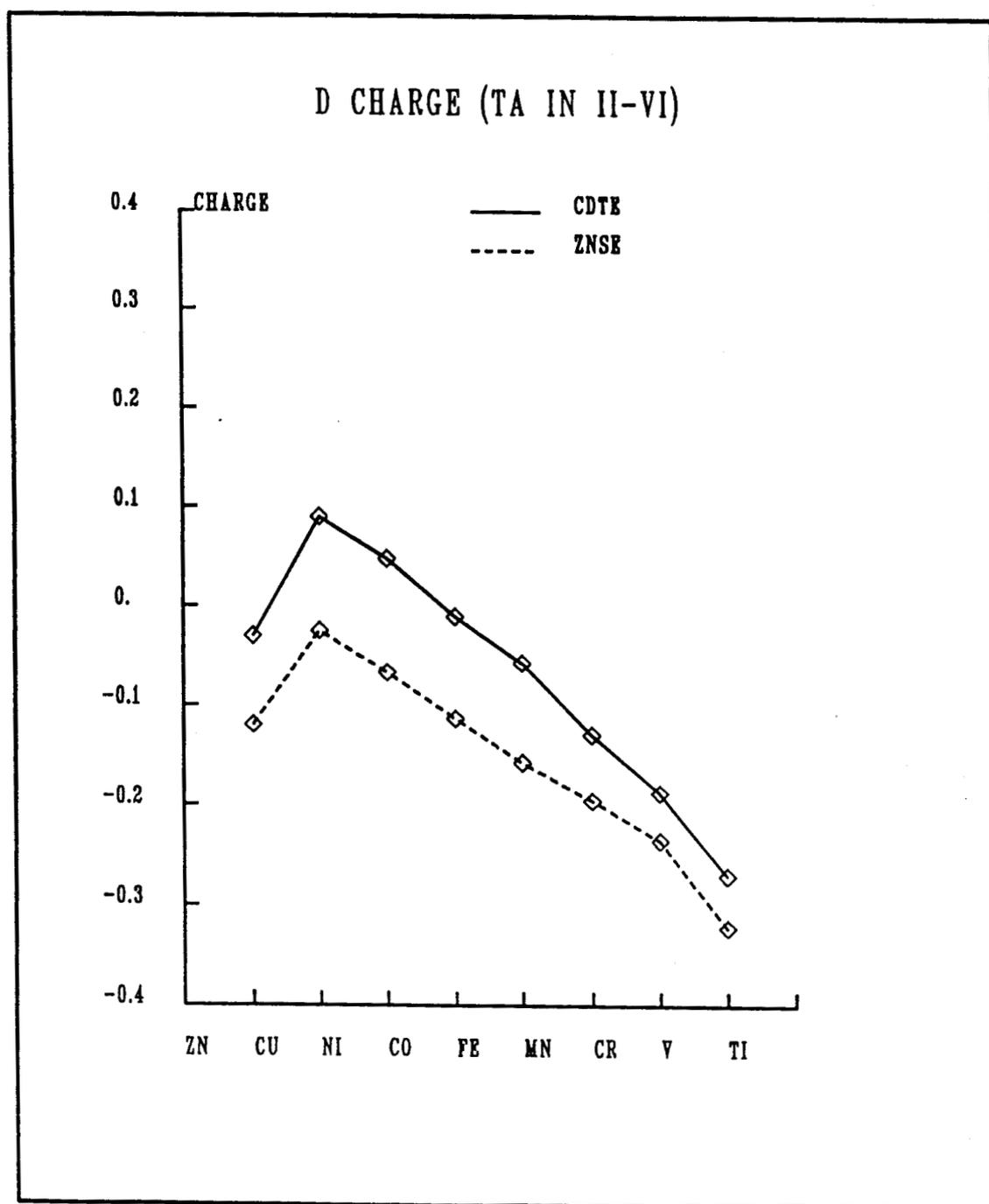


Figure 6.9 : Même légende que la figure 6.6 mais pour les matériaux II-VI.



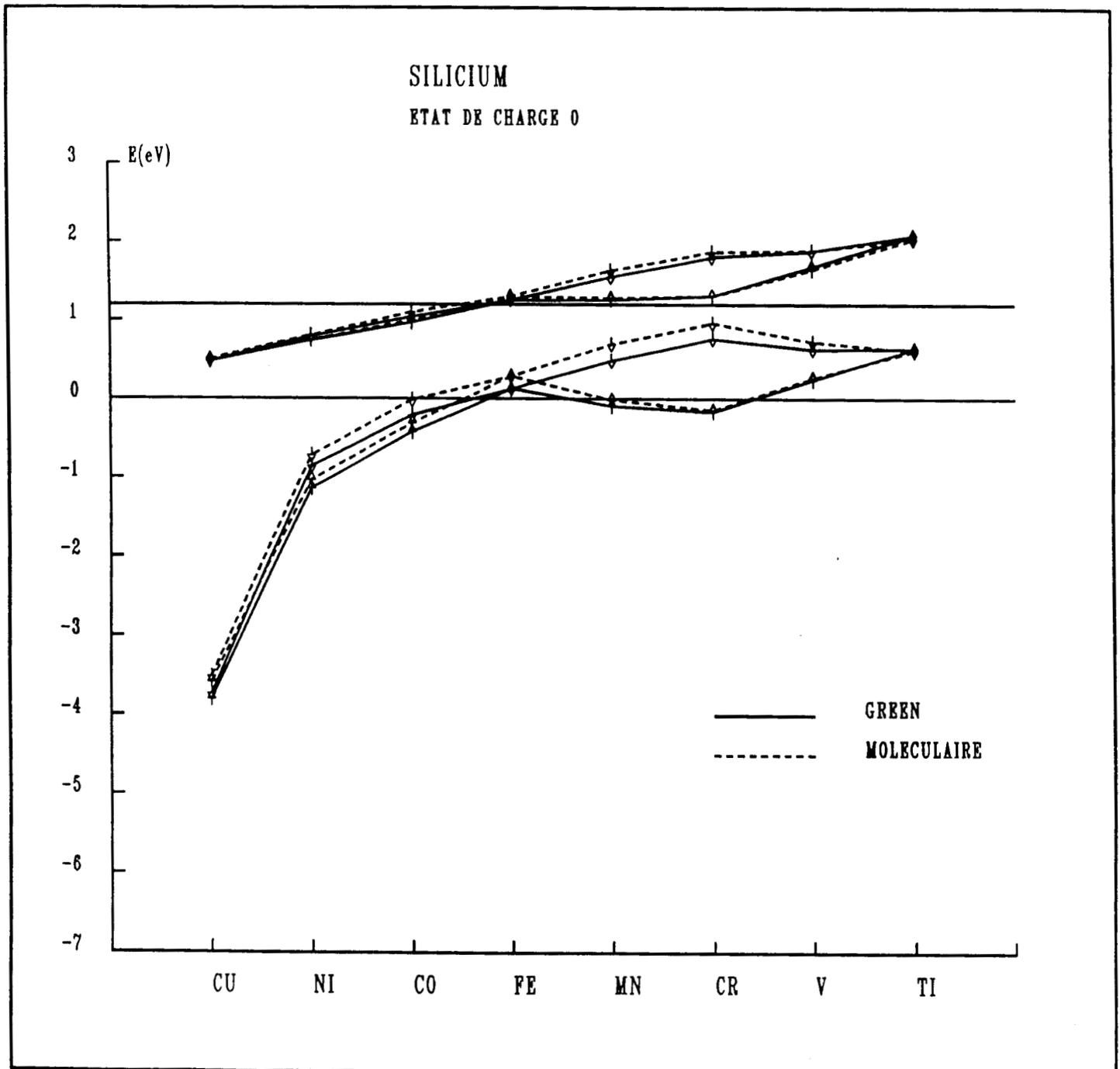
1.24 eV dans Si. Il est de plus remarquable que la charge  $d$  (voir figure 6.9) garde le même comportement : les effets d'écrantage sont toujours aussi efficaces. Les deux figures montrent clairement qu'au moins un niveau réside dans la bande interdite : ce fait est significatif de l'écrantage puisque les deux valeurs de  $E_{vB}$  de ZnSe et CdTe sont séparées par plus de 1.5 eV.

Majewski [17] a appliqué une technique de fonctions de Green en densité locale à un amas de 17 atomes. En dépit du fait que son calcul ne soit pas autocohérent, les résultats pour  $Ti^{2+}$  dans ZnSe sont proches des nôtres pour l'écart  $e-t_2^*$  mais la position relative de ses niveaux est inférieure de 0.5 eV. Il trouve 81% et 57% de caractère  $d$  pour respectivement les états  $e$  et  $t_2^*$  contre 90% et 70% dans notre cas. Néanmoins, nous pouvons rappeler que la technique employée par Majewski mène à une réduction notable de la localisation des états localisés sur les fonctions  $d$  (voir par exemple Hemstreet [9]). Gemma [14], pour ZnO et ZnS, trouve comme nous que l'état  $t_2^*$  a un caractère  $d$  plus prononcé dans les composés II-VI que dans les III-V.

#### VII.1.2 CALCUL NON RESTREINT

Comme nous l'avons indiqué au chapitre IV pour le modèle moléculaire, la polarisation de spin est une première étape vers la prise en compte des effets à plusieurs électrons. En ce qui concerne les ions de transition, ces effets sont primordiaux. Toute cette partie présentera les niveaux monoélectroniques  $e$  et  $t_2^*$  non restreints. Les équations (5.31) donnant les niveaux  $E_{d\uparrow}$  et  $E_{d\downarrow}$  sont incorporées au calcul en fonctions de Green d'une manière autocohérente. Les paramètres utilisés sont inchangés. La figure 6.10 effectue la comparaison entre les résultats du calcul complet et ceux du modèle moléculaire. L'accord est pratiquement parfait démontrant la performance du modèle moléculaire, même dans une approche non restreinte. Les conclusions apportées au chapitre IV sont donc inchangées : la délocalisation des états  $t_2^*$  explique une importante réduction de l'interaction d'échange. Par contre, les états  $e$  gardent leur caractère atomique, expliquant le fait que les impuretés légères subissent une plus grande perturbation d'échange. Beeler, Andersen et Scheffler [18] ont calculé les niveaux dans Si dans un modèle L.M.T.O. non restreint qui donne essentiellement les mêmes résultats, à l'exception d'un plus grand écart d'échange pour l'état  $t_2$ .

**Figure 6.10 :** Comparaison des niveaux non restreints dans Si obtenus par le calcul complet (trait continu) et par le modèle moléculaire (traits pointillés). Seuls les niveaux  $e$  et  $t_2^*$  sont représentés.



**Figure 6.11 :** Niveaux monoélectroniques non restreints  $e$  et  $t_2^*$  dans GaAs obtenus par le calcul en fonctions de Green pour des populations de niveaux correspondant à un spin maximum (trait continu) et à un spin minimum (traits pointillés). Seuls les niveaux  $e$  et  $t_2^*$  sont représentés.

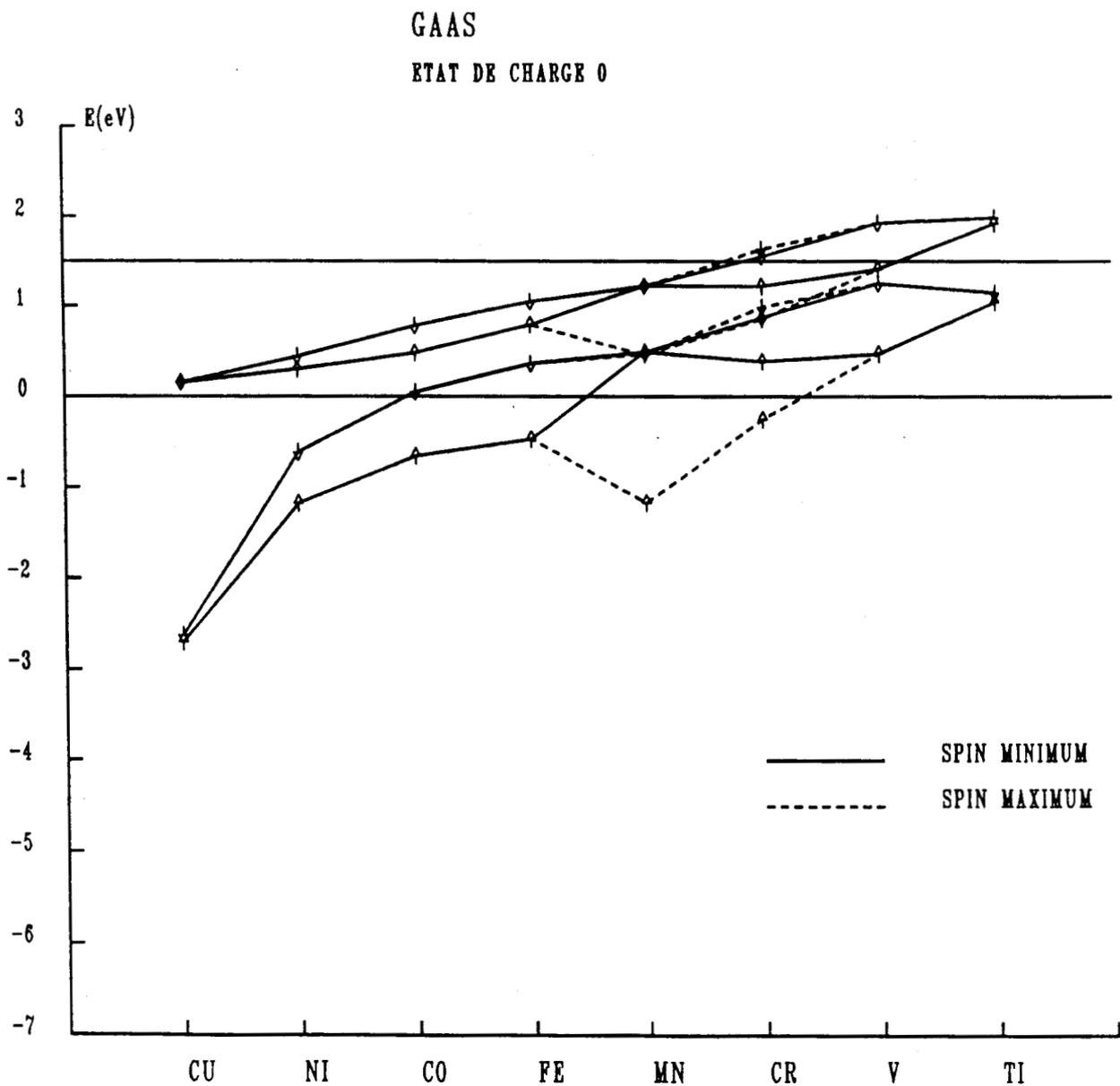


Figure 6.12 : Même légende que la figure 6.11 mais pour GaP.

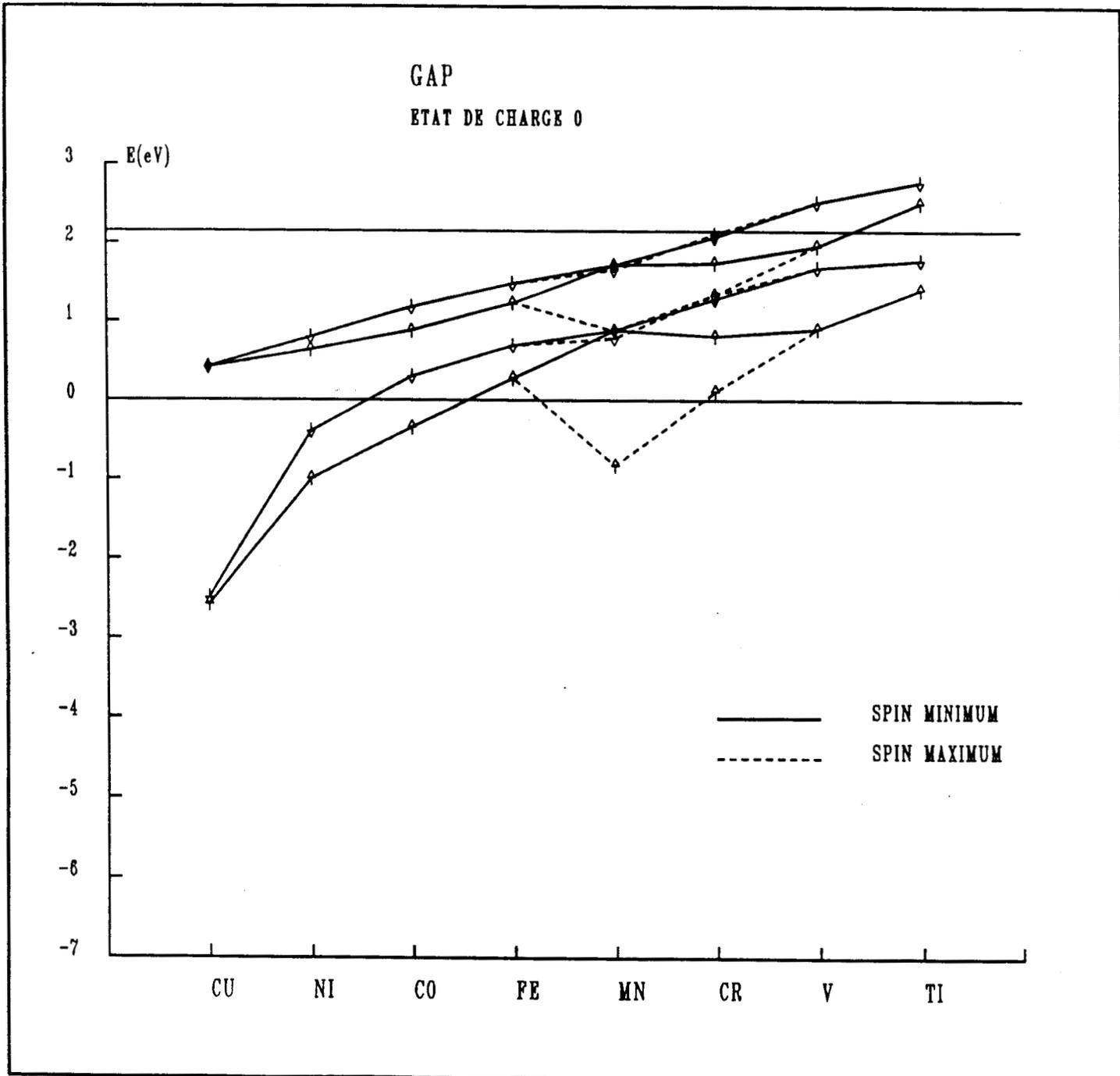


Figure 6.13 : Même légende que la figure 6.11 mais pour InP.

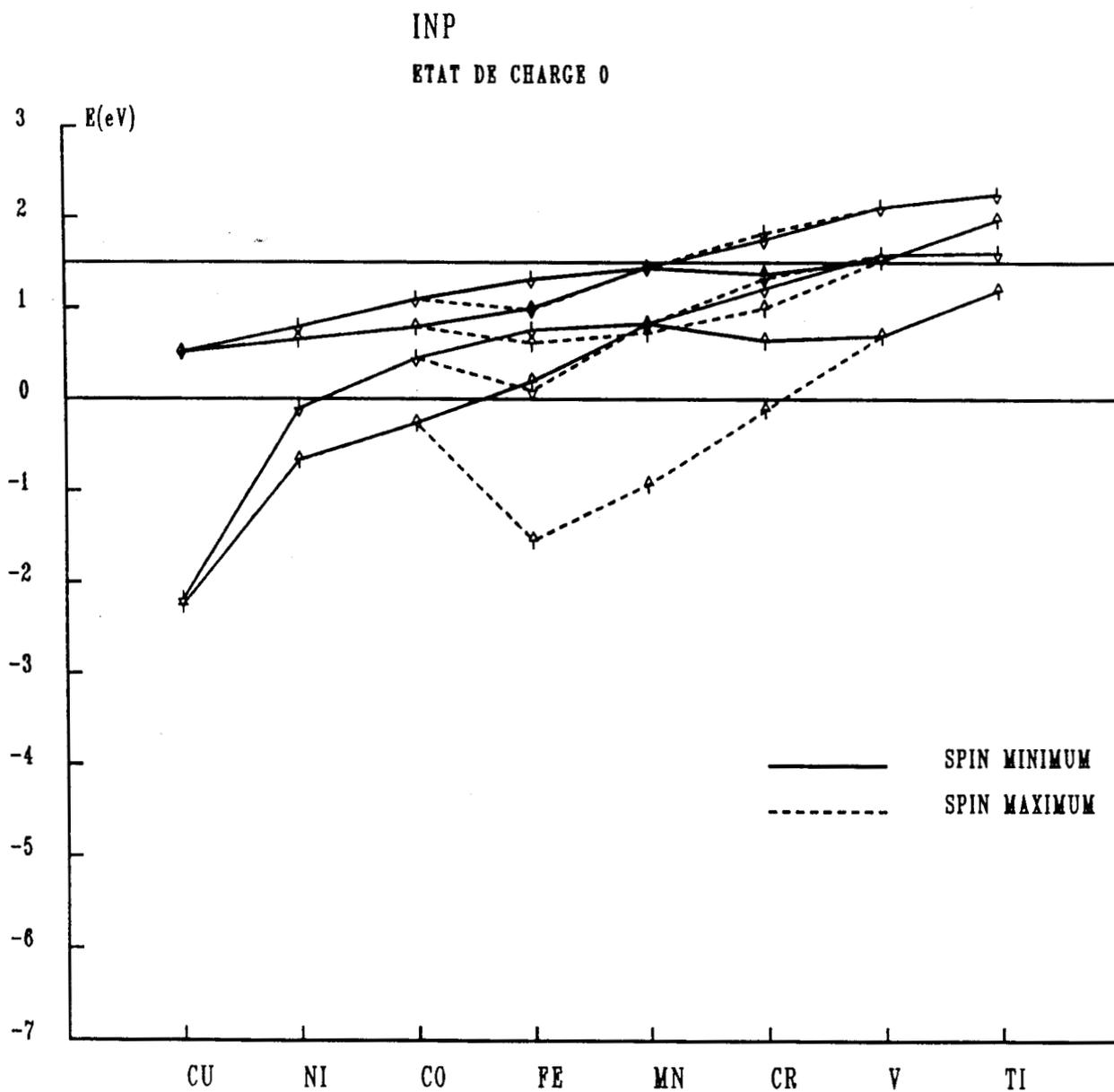


Figure 6.14 : Même légende que la figure 6.11 mais pour ZnSe.

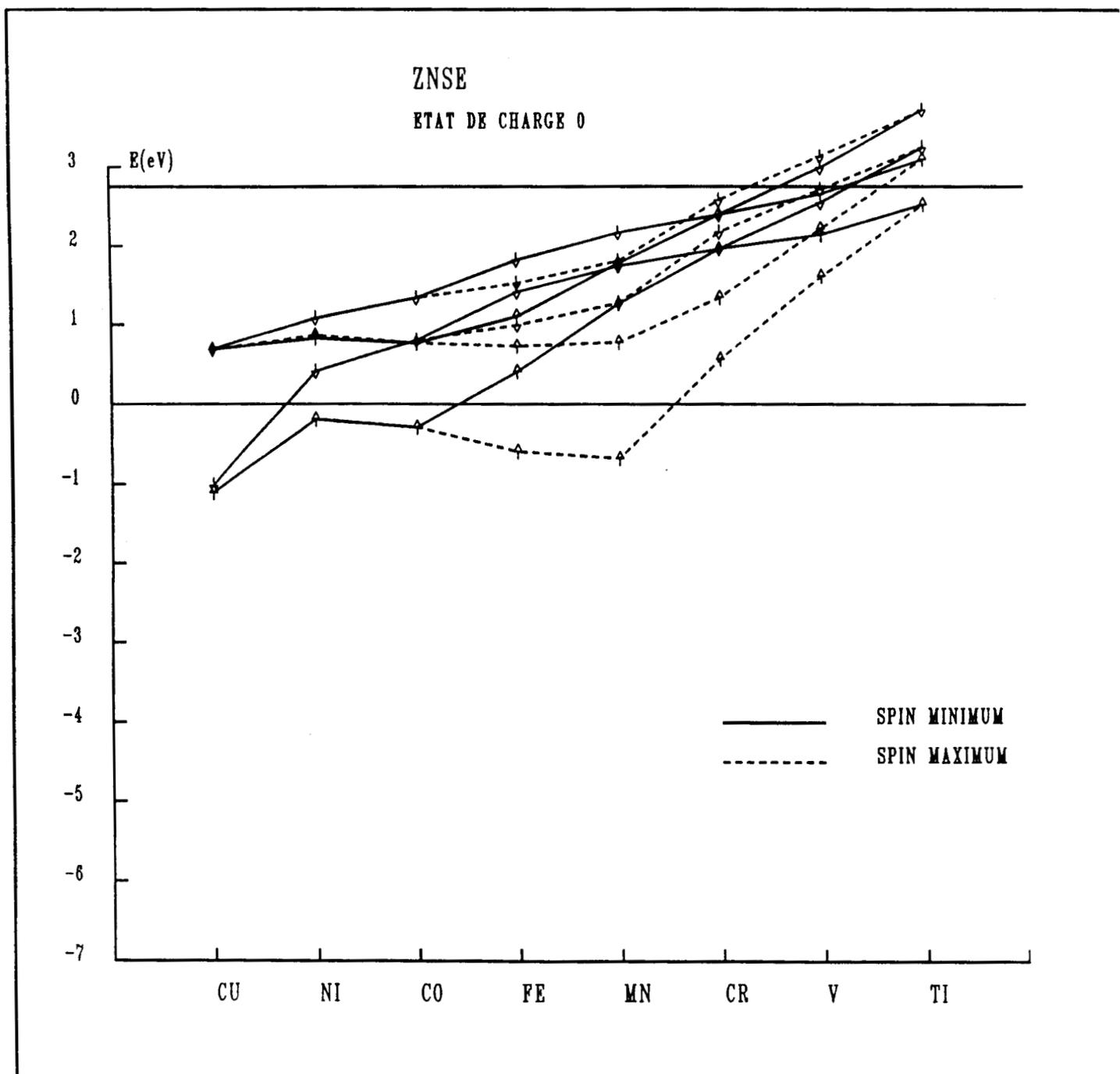
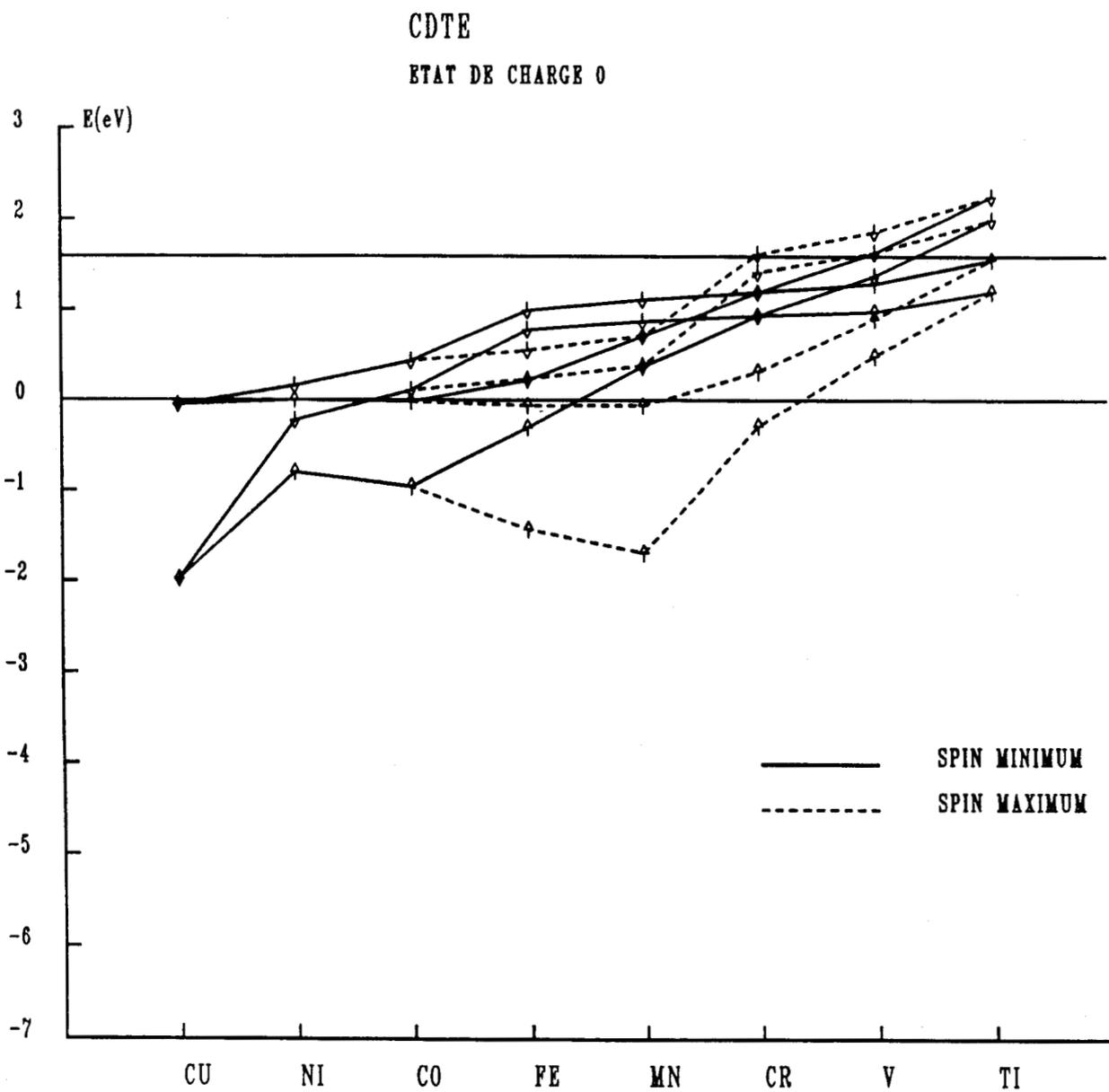


Figure 6.15 : Même légende que la figure 6.11 mais pour CdTe.



Il est aussi important d'analyser les autres figures (6.11 à 6.15) pour les composés III-V et II-VI. Premièrement, comme prévu, les configurations de spin maximum sont souvent obtenues, en particulier à cause de la décroissance de l'écart  $e-t_2^*$ . De plus, l'interaction d'échange augmente avec l'ionicité. Ceci est dû à l'accroissement relatif de la localisation des états  $t_2^*$  sur les orbitales d (en particulier dans les II-VI).

Comme nous l'avons indiqué au chapitre IV, le barycentre des niveaux de spins différents est proche du niveau obtenu par le calcul restreint. Par contre, quand les états sont peuplés dans une configuration de spin maximum, nous observons une décroissance importante des niveaux. Le niveau  $\frac{E_{d\uparrow} + E_{d\downarrow}}{2}$  est toujours beaucoup plus bas pour la configuration de spin maximum que pour celle de spin minimum. Ce comportement est simplement dû à la délocalisation importante des niveaux  $t_2^*$ . En effet, la configuration de spin maximum impose de remplir les états  $t_2^*$  avant  $e_1$ . A cause de la délocalisation, la condition de neutralité sur le site d (qui est presque vérifiée) impose une décroissance de l'énergie  $E_d$ .

A notre connaissance, il n'y a qu'une autre référence concernant les impuretés de transition dans les composés III-V et incluant la polarisation de spin : elle est de Katayama-Yoshida et Zunger [12]. Ce travail traite de GaAs:V pour  $V^{3+}$  et  $V^{2+}$ . Ces auteurs obtiennent une position moyenne du niveau e proche de la nôtre mais avec une interaction d'échange plus large (presque un facteur 2 entre les résultats). Par conséquent, en dépit de leur écart très grand, ils concluent que  $V^{2+}$  a un spin minimum à cause de la localisation des niveaux  $t_2^*$  dans la bande de conduction. Nous n'arrivons pas à la même conclusion parce que notre état  $t_{2\uparrow}$  réside dans la bande interdite.

Par contre, ces auteurs trouvent un écart d'échange pour  $t_2^*$  pratiquement négligeable : cela signifie que leur niveau antilient n'a pas de caractère d sur l'impureté et est totalement localisé sur les liaisons pendantes. Il est également surprenant que la position de leur état  $t_2^*$  soit la même pour les deux états de charge : tous ces points sont en désaccord avec notre calcul et avec leurs conclusions pour GaP. Nous verrons de plus que le niveau accepteur que nous obtenons est très proche du niveau expérimental ; cela nous conforte dans notre modèle.

## VI .2 ETATS DE CHARGE

### VI .2.1 RESULTATS. COMPARAISON AVEC LES DONNEES EXPERIMENTALES

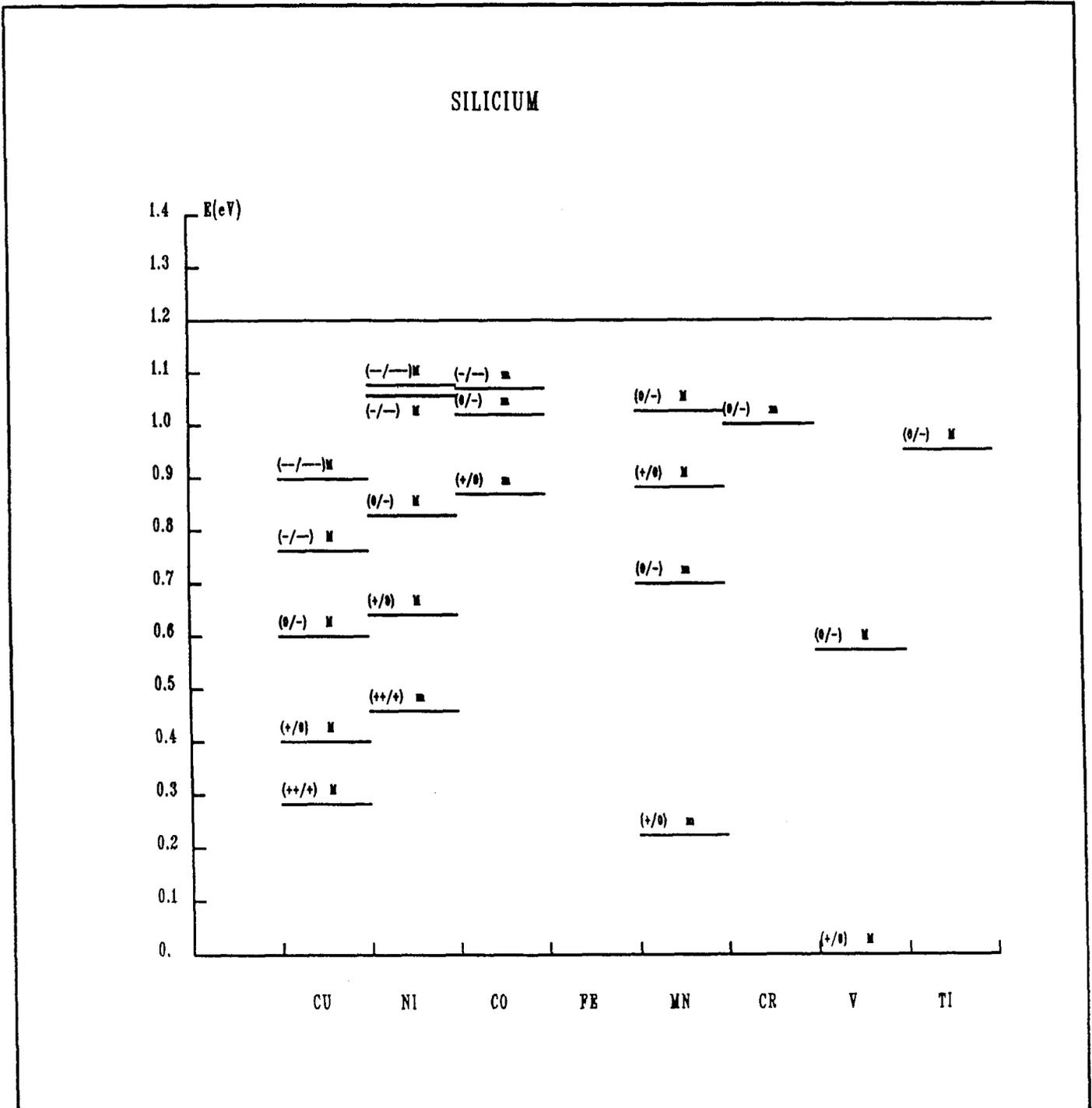
Pour pouvoir comparer la théorie avec l'expérience, il faut franchir une étape dans le calcul en déterminant les niveaux d'ionisation. Pour l'instant, seuls les valeurs propres des équations monoélectroniques ont été obtenues ; celle-ci n'ont aucune signification physique. Les niveaux d'ionisation peuvent être cependant tirés d'une technique à un électron par l'intermédiaire de l'état de transition de Slater (voir chapitre III). Nous avons appliqué cet argument pour les deux configurations de bas et haut spin. De plus, pour un état de charge  $q$ , nous considérons une charge sur le site central (ion de transition + premiers voisins) égale à ( $\epsilon$  constante diélectrique du matériau):

$$Q = \frac{q}{\epsilon}$$

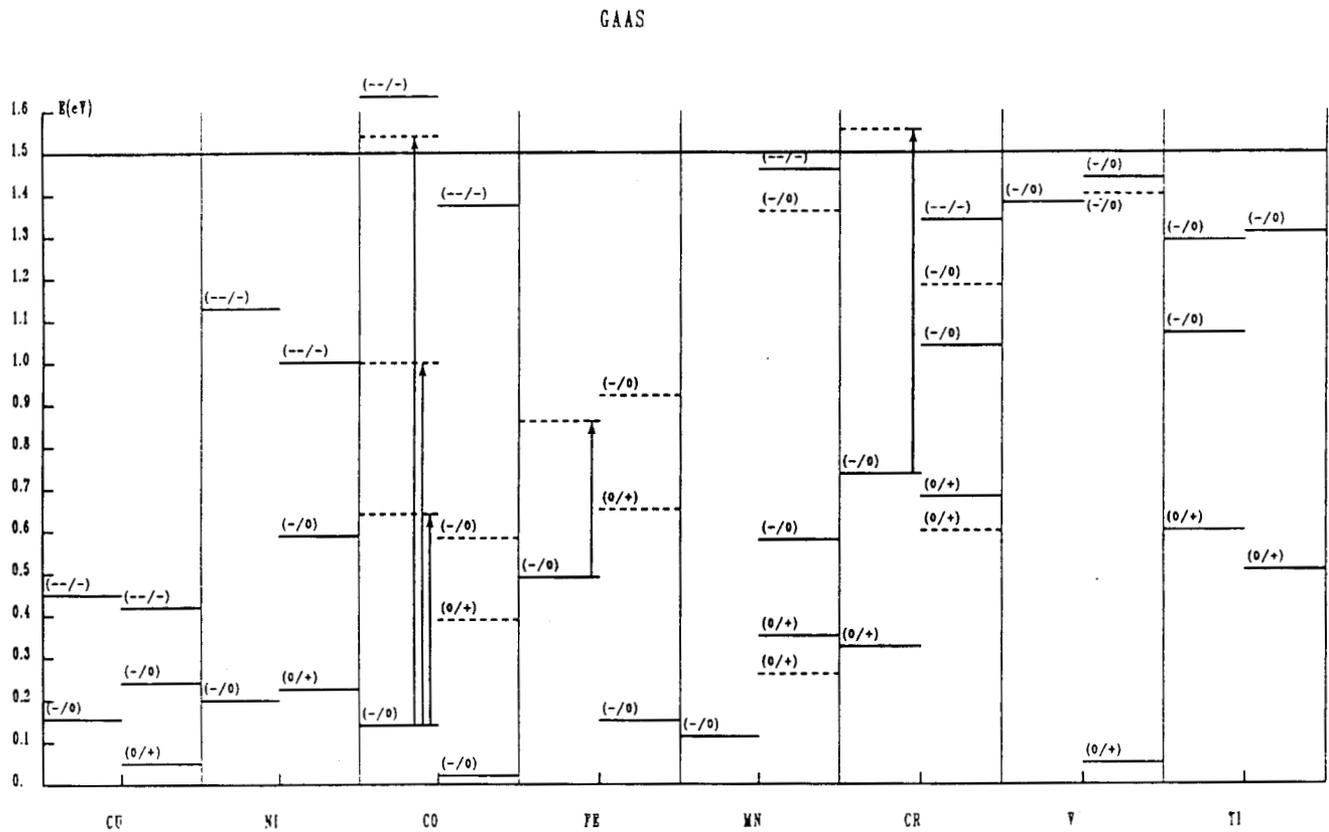
Tous les états de charge sont calculés dans Si, GaAs, GaP, InP, CdTe et ZnSe. Les résultats sont répertoriés sur les figures 6.16 à 6.21. Pour chaque ion de transition, la partie droite correspond aux niveaux théoriques (ligne pointillée pour la configuration de bas spin) et la partie gauche aux valeurs expérimentales (transitions internes en pointillés). Des détails concernant ces dernières sont donnés au chapitre II. Une première vue d'ensemble des niveaux donneurs et accepteurs dans Si est intéressante (figure 6.16). Beeler, Andersen et Scheffler [18] ont prédit les mêmes tendances : plusieurs points peuvent être déduits de ces résultats. Premièrement, les impuretés lourdes présentent de nombreux états de charge séparés d'une valeur moyenne de 0.2 eV. L'état  $t_2^*$  est principalement localisé sur les liaisons pendantes et par conséquent, l'énergie coulombienne est proche de la valeur pour la lacune. Une seule valeur expérimentale est disponible pour Mn dans le silicium avec un niveau donneur à 0.38 eV. L'accord avec la théorie est très mauvais.

L'analyse des autres résultats est plus intéressante car les données expérimentales sont nombreuses. Nous avons vu précédemment que les effets de corrélation sur les orbitales  $d$  étaient essentiels pour expliquer les propriétés des atomes de transition libres. Nous pouvons supposer que ces effets seront encore importants quand l'atome est dans la matrice cristalline. Il est donc pratique à priori d'analyser les niveaux directement comparables avec l'expérience, pour lesquels les effets de corrélation seront nuls ou négligeables. C'est le cas par exemple du niveau donneur du titane dans les composés III-V puisque un seul électron peuple les

**Figure 6.16 :** Niveaux d'ionisation pour les impuretés substitutionnelles dans le silicium. La lettre m indique que le niveau est calculé avec une configuration de bas spin, la lettre M avec un spin maximum.



**Figure 6.17 :** Niveaux d'ionisation dans GaAs calculés par le modèle de fonctions de Green non restreint. Pour chaque impureté, la partie gauche représente les niveaux expérimentaux, la partie droite les niveaux théoriques. Les niveaux représentés en traits pointillés sont calculés pour une configuration de bas spin, en trait continu pour une configuration de haut spin.





**Figure 6.19 :** Même légende que la figure 6.17 mais pour InP.

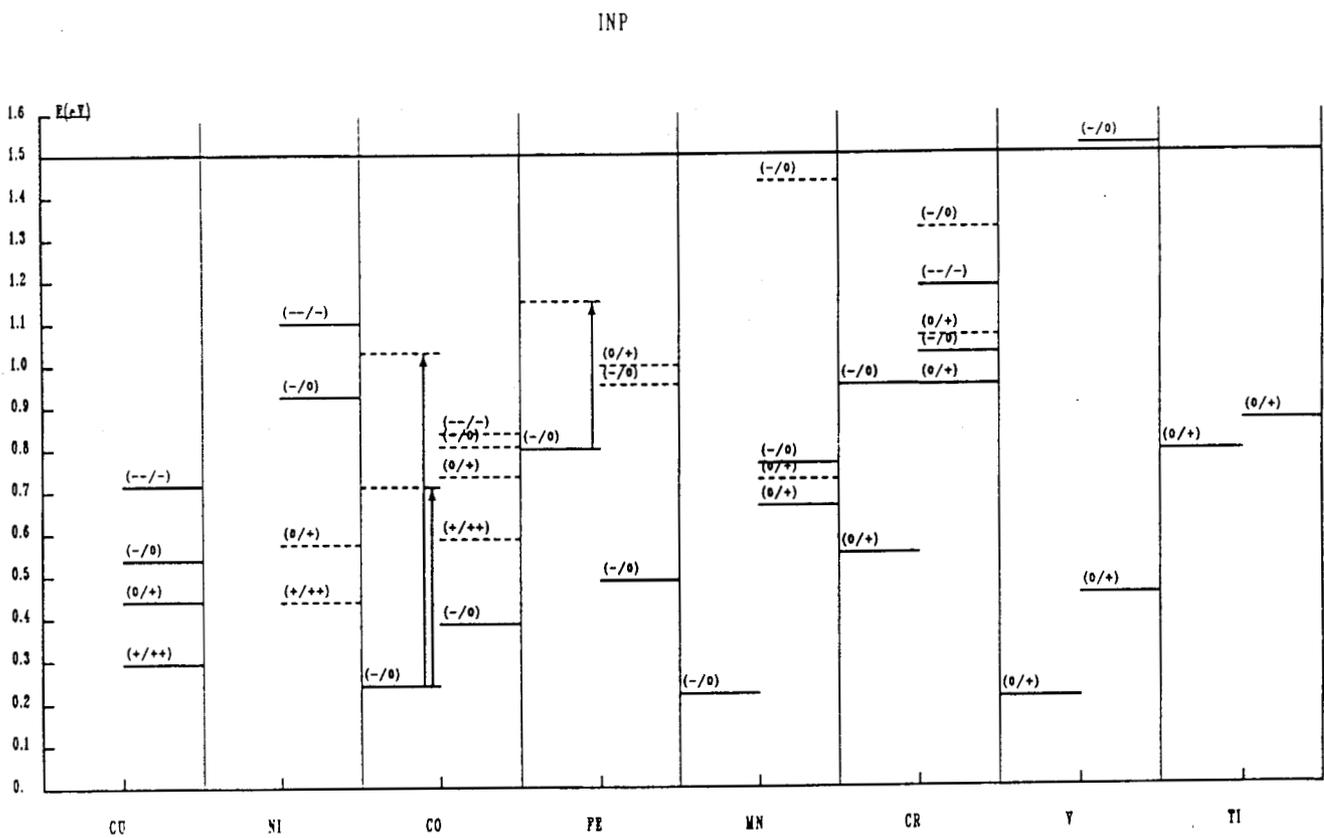


Figure 6.20 : Même légende que la figure 6.17 mais pour CdTe.

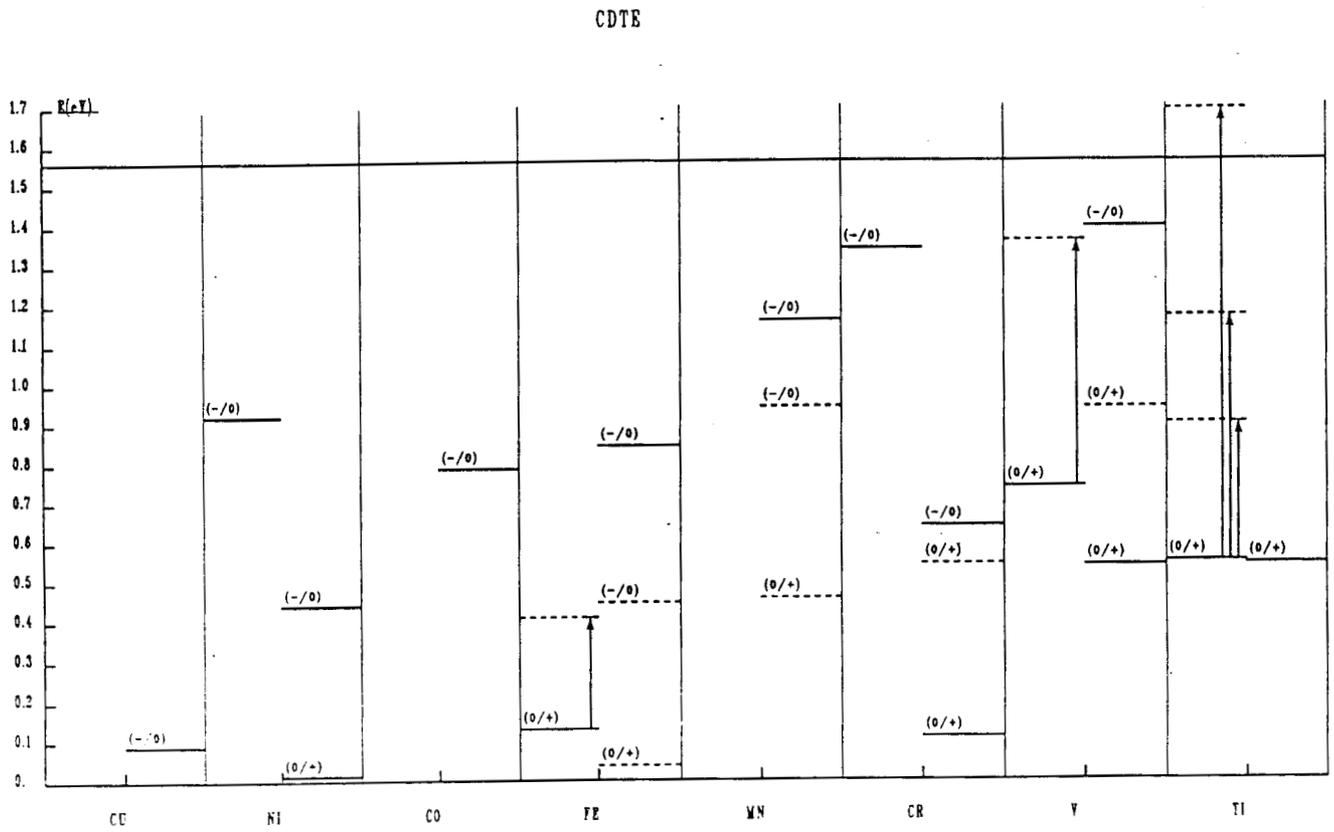
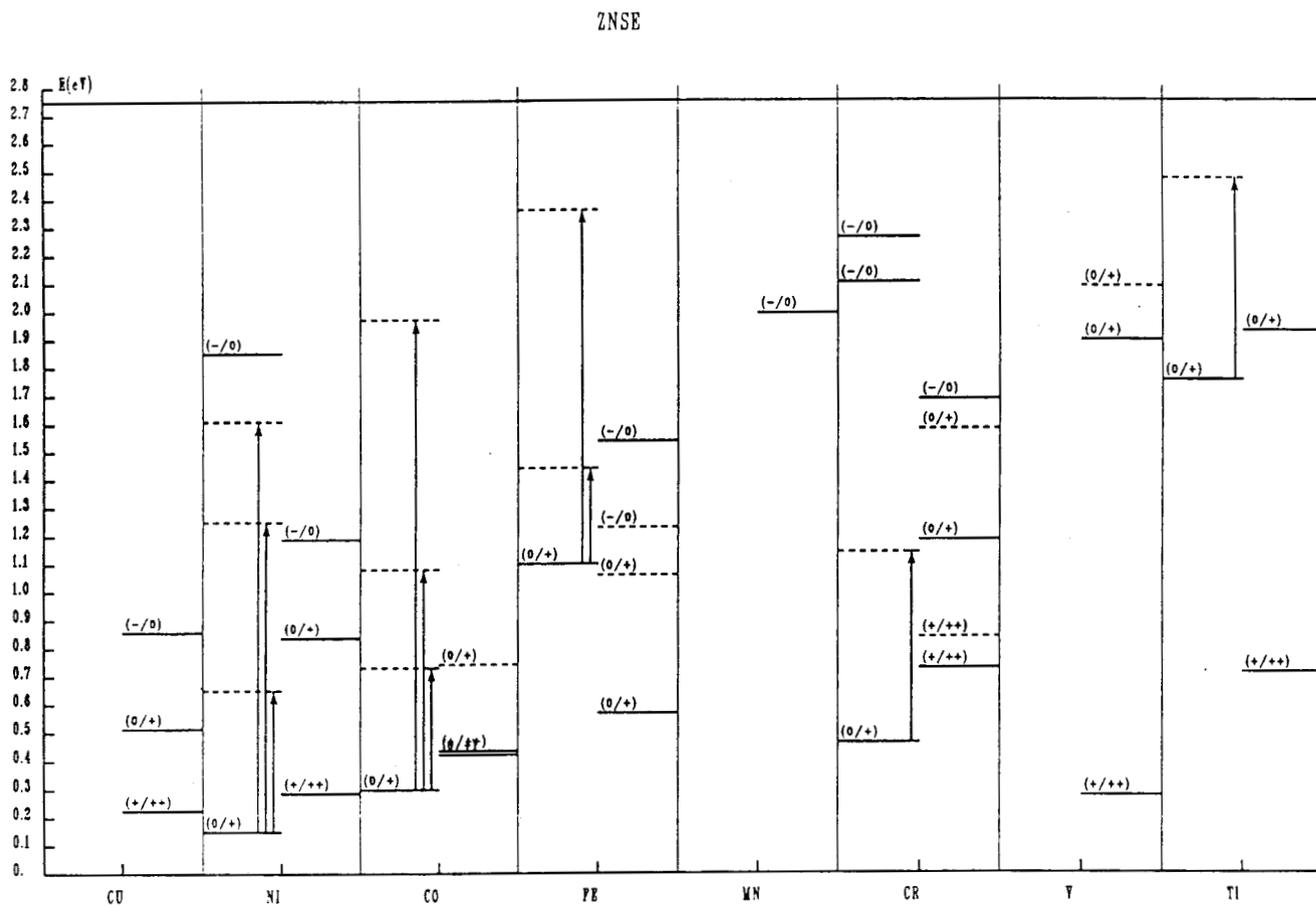


Figure 6.21 : Même légende que la figure 6.17 mais pour ZnSe.



états  $e$  et  $t_2^*$ . C'est également le cas pour les niveaux d'ionisation du cuivre. En effet, les états  $t_2^*$  sont très délocalisés si bien que les additions de charges n'influent pratiquement pas sur les corrélations dans la sphère  $d$ .

Concernant le niveau donneur  $Ti(0/+)$  du titane, seules des données expérimentales dans GaAs et InP sont disponibles : nous trouvons un très bon accord avec une erreur moyenne inférieure à 0.1 eV (pour une largeur de bande interdite de 1.5 eV). De plus, le niveau double accepteur pour Cu dans GaAs est prédit très précisément (0.03 eV entre la théorie et l'expérience). Dans les composés II-VI, les niveaux accepteurs sont obtenus avec une erreur inférieure à 0.1 eV. En ce qui concerne GaP:Cu et GaAs:Cu, l'accord entre l'expérience et la théorie pour le niveau accepteur est meilleur que 0.1 eV, pour InP, il y a une différence de 0.2 eV. D'autres énergies d'ionisation peuvent être comparées avec moins de précision. Par exemple, nous pouvons supposer que pour la transition  $d^1 \rightarrow d^2$  la correction due aux corrélations sera faible. C'est le cas par exemple des niveaux accepteurs de Ti dans les composés III-V : là encore, un très bon accord est trouvé dans GaAs. Les niveaux donneurs dans les II-VI pour Ti sont aussi très concluants.

Tous ces résultats sont très satisfaisants et prouvent l'efficacité d'une approche en liaisons fortes, même pour des calculs quantitatifs. Pour les autres niveaux, l'accord est souvent moins bon, parfois même très mauvais. Il est naturel de supposer que ces écarts proviennent des effets multiélectroniques. De plus, il ne faut pas oublier que les niveaux expérimentaux tiennent compte des relaxations de réseau, effet Jahn-Teller, etc... .

Les figures 6.16 à 6.21 montrent clairement que le niveau calculé avec une configuration de spin maximum est toujours beaucoup plus proche du niveau réel : cela confirme encore une fois la validité de la règle de Hund pour les impuretés. Les résultats théoriques comparables sont peu nombreux. Nous pouvons noter que Singh et Zunger [15] ont obtenu des niveaux accepteurs dans GaP très proches des nôtres (leurs niveaux sont en assez bon accord avec les niveaux déduits de l'expérience pour lesquels les effets à plusieurs électrons ont été enlevés). Un autre point à mettre en évidence est que la position des niveaux expérimentaux par rapport aux niveaux calculés est identique dans tous les composés isovalents.

A ce point du calcul, il est possible de prédire avec confiance certains

niveaux. En premier lieu, pour Cu, plusieurs niveaux sont obtenus dans GaP et InP. Dans GaP, des niveaux donneurs et accepteurs sont prédits pour Ti respectivement à 0.9 et 1.81 eV du sommet de bande de valence : le bon accord pour ces énergies dans GaAs nous rend confiant en ces prédictions.

Ion	Si	GaAs	GaP	InP	CdTe	ZnSe
Ti	BV	BV	BV	BV	BV	0.71
V	BV	BV	BV	BV	BV	0.28
Cr	BV	BV	BV	BV	BV	0.84
Mn	BV	BV	BV	BV	BV	BV
Fe	BV	BV	BV	BV	BV	BV
Co	BV	BV	BV	BV	BV	0.43
Ni	0.46	BV	0.35	0.48	BV	0.28
Cu	0.29	BV	0.16	0.29	BV	0.23

TABLE 6.2

Niveaux (+/++) en eV  
par rapport au sommet  
de bande de valence

Ion	Si	GaAs	GaP	InP	CdTe	ZnSe
Ti	BV	0.51	0.90	0.86	0.54	1.92
V	0	0.05	0.44	0.45	0.54	1.89
Cr	BV	0.68	1.13	0.95	0.11	1.18
Mn	0.88	0.35	1.04	0.66	BV	
Fe	BV	BV	BV	0.11	BV	0.56
Co	0.87	BV	BV	BV	BV	0.42
Ni	0.64	0.23	0.52	BV	0.01	0.83
Cu	0.40	0.05	0.30	0.43	BV	0.51

TABLE 6.3

Niveaux (0/+) en eV  
par rapport au sommet  
de bande de valence

Ion	Si	GaAs	GaP	InP	CdTe	ZnSe
Ti	0.95	1.31	1.81	BC	BC	BC
V	0.57	1.44	1.97	BC	1.39	BC
Cr	1.28	1.04	1.57	1.03	0.64	1.68
Mn	1.03	0.57	1.04	0.76	1.16	1.99
Fe	BC	0.15	0.48	0.49	0.84	1.53
Co	1.02	0	0.31	0.38	0.79	
Ni	0.83	0.59	0.98	0.92	0.44	1.19
Cu	0.60	0.24	0.57	0.53	0.08	0.86

TABLE 6.4

Niveaux (-/0) en eV  
par rapport au sommet  
de bande de valence

Ion	Si	GaAs	GaP	InP	CdTe	ZnSe
Ti	BC	BC	BC	BC	BC	BC
V	BC	BC	BC	BC	BC	BC
Cr	BC	1.34	1.89	1.18	BC	BC
Mn	BC	1.45	1.92	BC	BC	BC
Fe	BC	BC	1.54	BC	BC	BC
Co	1.07	1.37	1.81	0.84	BC	BC
Ni	1.05	1.00	1.45	1.10	BC	BC
Cu	0.76	0.42	0.82	0.71		BC

TABLE 6.5

Niveaux (--/-) en eV  
par rapport au sommet  
de bande de valence

### VI.2.2 CONCLUSION

Les résultats qui ont été obtenus dans cette partie confirment qu'une théorie basée sur les liaisons fortes peut rendre compte assez précisément de la réalité. L'utilisation des fonctions de Green permet d'éviter un certain nombre d'imprécisions apparaissant dans les techniques d'amas. La comparaison avec les données de densité locale est très bonne malgré la plus grande simplicité de notre approche mathématique. Cette simplicité a permis d'étendre le calcul à de nombreux cas tout en incluant la polarisation de spin. De plus, les niveaux pouvant être comparés aux valeurs expérimentales directement sont en bon accord avec celles-ci. Pour les autres, des effets plus complexes devraient être incorporés.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] A.Zunger  
"Electronic Structure of 3d Transition-Atom Impurities in Semiconductors"  
Solid State Physics, Vol 39
- [2] G.Picoli, A.Chomette et M.Lannoo  
Phys.Rev.B 30, 7138 (1984)
- [3] F.Herman et S.Skillman  
"Atomic Structure Calculations"
- [4] a) A.Tharailakis  
Inst.Phys.Conf.Ser. 1974
- b) F.G.Allen et G.W.Gobeli  
J.Appl.Phys. 35, 597 (1964)
- [5] J.Van Laar, A.Huijser et T.L.Van Rooy  
J.Vac.Sci.Technol. 14, 894 (1977)
- [6] W.A.Harrison  
"Electronic Structure and the Properties of Solids"  
Freeman, San Francisco, 1980
- [7] a) R.K.Swank  
Phys.Rev. 153, 844 (1967)
- b) T.E.Fisher  
Phys.Rev. 142, 519 (1966)
- c) G.W.Gobeli et F.G.Allen  
Phys.Rev. 137, 245 (1965)
- [8] A.Zunger et U.Lindefelt  
Phys.Rev.B 27, 1191 (1983)

- [9] L.A.Hemstreet  
Phys.Rev.B 22, 4590 (1980)
- [10] A.Fazzio et J.R.Leite  
Phys.Rev.B 21, 4710 (1980)
- [11] M.P.Llin et V.F.Masterov  
Sov.Phys.Semicond. 11, 864 (1976)
- [12] H.Katayama-Yoshida et A.Zunger  
Phys.Rev.B 33, 2961 (1986)
- [13] V.F.Masterov  
Sov.Phys.Semicond. 12, 363 (1978)
- [14] N.Gemma  
J.Phys.C 17, 2333 (1984)
- [15] V.A.Singh et A.Zunger  
Phys.Rev.B 31, 3729 (1985)
- [16] P.K.Kowash D.C.Kahn et V.A.Singh  
J.Phys.C 18, 6177 (1985)
- [17] J.A.Majewski  
Solid State Commun. 40, 407 (1981)
- [18] F.Beeler, O.K.Andersen et M.Scheffler  
Phys.Rev.Lett. 55, 1498 (1985)
- [19] I. Lefebvre, M. Lannoo, G. Allan  
Phys.Rev.B, 39, 13518 (1989)

## CHAPITRE VII

### LOIS EMPIRIQUES

L'analyse des résultats a permis de noter un certain nombre de traits caractéristiques des impuretés de transition dans les semiconducteurs. Par exemple, l'écart  $e-t_2^*$  dû au champ cristallin semble diminuer dans les matériaux les plus ioniques. Nous avons également remarqué que, bien que les effets de corrélation soient essentiels pour l'obtention de niveaux corrects, l'influence de la matrice cristalline est importante, expliquant en particulier les nombreux états de charge. Nous allons montrer que, nous basant sur les remarques précédentes, il est possible d'obtenir des lois simples caractérisant les ions de transition dans les semiconducteurs, lois vérifiables théoriquement et expérimentalement. Notre approche tend à montrer qu'il est possible à partir de règles simples de rationaliser l'ensemble des données concernant ces défauts : cela va à l'encontre des théories précédentes qui démontraient une grande dispersion des propriétés de ces impuretés.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont été réalisés en collaboration avec Z. Liro de l'Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

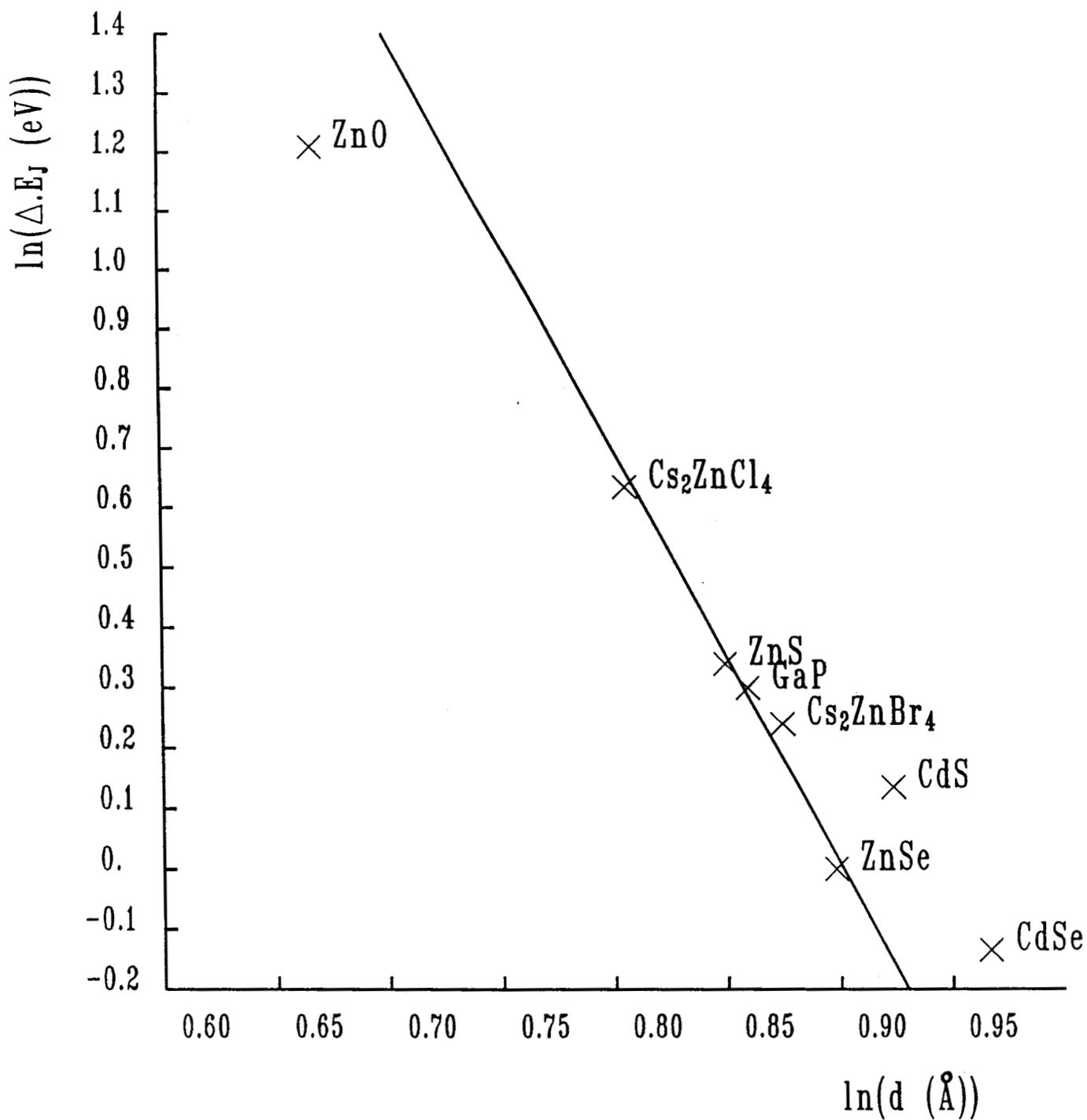
#### VII.1 RELATION AVEC LA DISTANCE INTERATOMIQUE

A travers les chapitres précédents, nous avons particulièrement insisté sur deux données essentielles caractérisant les ions de transition dans les semiconducteurs : l'énergie d'ionisation  $E_I$  et l'énergie  $\Delta$  de transfert d'un électron  $e$  vers un niveau  $t_2^*$ . Dans cette première partie, nous allons montrer que le produit  $\Delta.E_I$  pour un ion de transition dans divers semiconducteurs est proportionnel à  $d^{-7}$  où  $d$  est la distance interatomique.

##### VII.1.1 EVIDENCE EXPERIMENTALE

La figure 7.1 présente un ensemble de points expérimentaux mettant en évidence le comportement linéaire du logarithme du produit  $\Delta.E_I$  avec le logarithme de la distance interatomique  $d$  pour  $Ni(d^8)$  dans divers

**Figure 7.1 :** Représentation de  $\ln(E_I \Delta)$  en fonction de  $\ln(d)$  où  $d$  est la distance interatomique.  $\Delta$  est l'énergie de la ligne zéro-phonon de la transition expérimentale  ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$  de  $\text{Ni}^{2+}$ .  $E_I$  est l'énergie d'ionisation du défaut (niveau (--/-)).



semiconducteurs. La figure 7.2 confirme ce résultat pour les transitions  $\text{Cr}^{2+}$  ( ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ ) et  $\text{Co}^{2+}$  ( ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ ). Dans les deux cas, les points expérimentaux sont très proches d'une droite de pente égale à -7. Nous avons également observé cette même variation pour d'autres ions de transition. Nous pouvons donc écrire à partir de l'analyse de ces données :

$$\Delta.E_T \propto \frac{1}{d^7} \quad (7.1)$$

La relation (7.1) semble avoir un certain caractère d'universalité au vu par exemple de la figure 7.1. Nous voyons que la plage de variation de la distance est relativement importante (de l'ordre de 40%). De même, les ionicités des composés sont très variables et les structures cristallographiques sont différentes. Cette relation est donc très intéressante d'un point de vue théorique et expérimental.

### VII.1.2 APPROCHE THEORIQUE

Pour vérifier que la théorie était capable de confirmer ces évidences expérimentales, nous avons utilisé deux traitements. Le premier est la théorie présentée aux chapitres V et VI basée sur les fonctions de Green en liaisons fortes. Nous avons également incorporé la polarisation de spin. Les transitions  $e-t_2^*$  ont été obtenues à partir de l'argument de Slater (voir chapitre III) que nous avons extrapolé par la formule suivante :

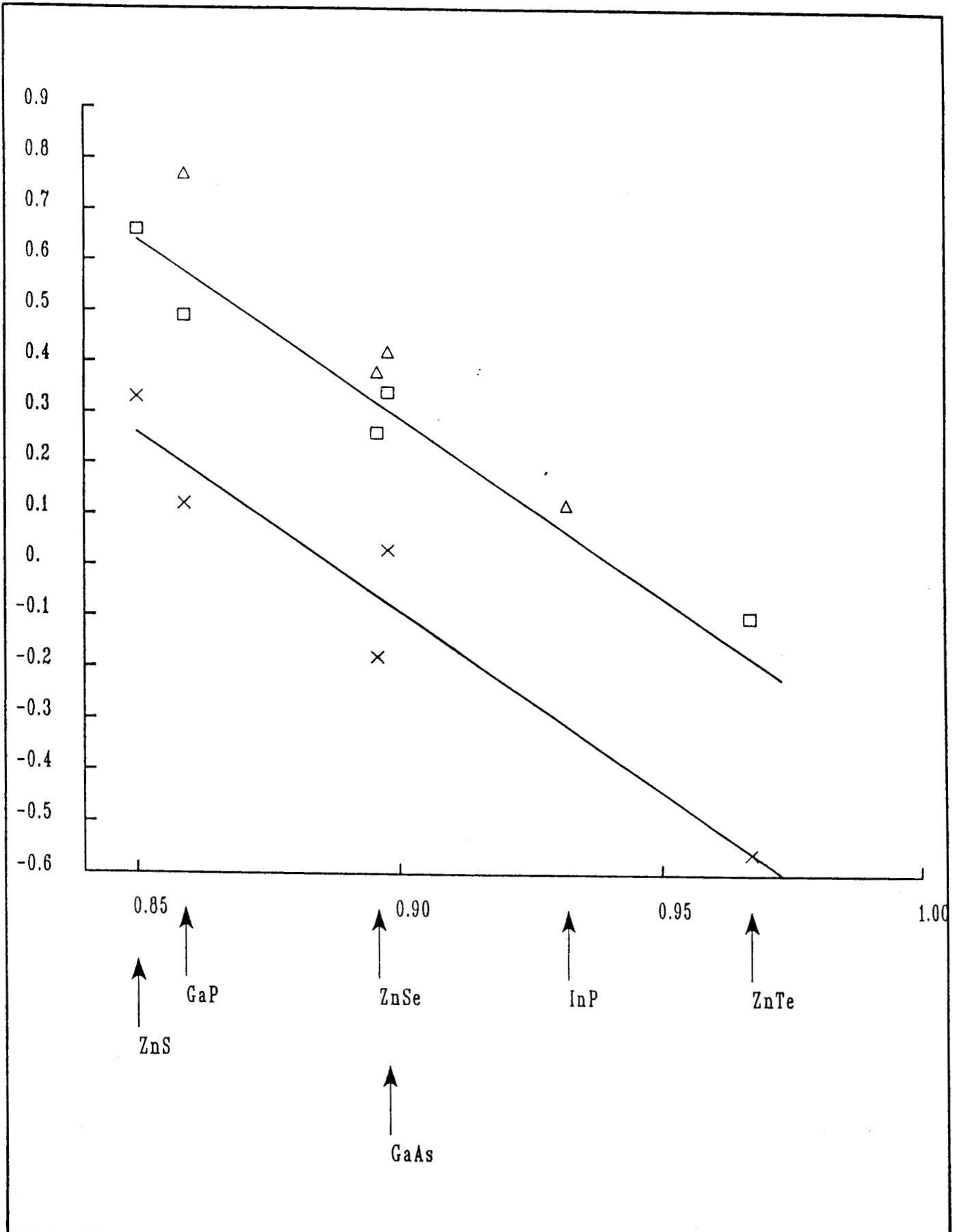
$$E\left(\left(t_2^*\right)^{m+1} e^{n-1}\right) - E\left(\left(t_2^*\right)^m e^n\right) = \epsilon_{t_2^*} - \epsilon_e \quad (7.2)$$

les énergies  $\epsilon_{t_2^*}$  et  $\epsilon_e$  étant calculées pour la configuration intermédiaire  $\left(t_2^*\right)^{m+1/2} e^{n-1/2}$ . Nous avons appliqué ce calcul à la transition  ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$  de  $\text{Cr}^{2+}$ . Les points obtenus (figure 7.2) sont en très bon accord avec l'expérience.

Le deuxième traitement utilise l'approche moléculaire qui nous permettra de donner simplement l'origine physique de ce comportement. Dans cette optique, les orbitales d de l'ion de transition interagissent avec les états du cristal. L'état  $t_2^*$  résulte de ce couplage (voir chapitre IV) si bien que sa fonction d'onde peut s'écrire :

$$\Psi = a_d \varphi_d + \sum_{\alpha} a_{\alpha} \varphi_{\alpha} \quad (7.3)$$

Figure 7.2 : Même légende que pour la figure 7.1 mais pour les transitions  ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$  de  $\text{Cr}^{2+}$  ( $\square$  expérimental,  $\triangle$  calculé) et  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  de  $\text{Co}^{2+}$  ( $\times$  expérimental).



où  $\varphi_d$  est l'orbitale d et  $\varphi_\alpha$  les états du cristal. La fonction d'onde  $\Psi$  est solution de l'équation :

$$H \Psi = E \Psi \quad (7.4)$$

L'équation (7.4) est ensuite projetée sur les fonctions atomiques. Nous obtenons l'ensemble d'équations suivant :

$$(E - E_d) a_d = \sum_{\alpha} V_{d\alpha} a_{\alpha} \quad (7.5)$$

$$(E - E_{\alpha}) a_{\alpha} = V_{\alpha d} a_d$$

Le coefficient  $a_{\alpha}$  peut être éliminé facilement :

$$E = E_d + \sum_{\alpha} \frac{|V_{d\alpha}|^2}{E - E_{\alpha}} \quad (7.6)$$

Pour pouvoir déduire un modèle simple et explicite, nous allons utiliser plusieurs approximations. En particulier, nous pouvons considérer que les états d de l'atome de transition se couplent surtout aux états du sommet de bande de valence. En effet, les voisins du défaut sont les anions et les combinaisons de symétrie  $T_2$  d'orbitales localisées sur les anions forment principalement le haut de bande de valence. De ce fait, nous remplaçons  $E_{\alpha}$  dans la formule (7.6) par  $E_v$  l'énergie du sommet de bande de valence. Nous obtenons donc :

$$(E - E_d) (E - E_v) = \sum_{\alpha} |V_{d\alpha}|^2 \quad (7.7)$$

Sachant que l'état e est quasiment atomique, nous écrivons :

$$\epsilon_e = E_d \quad (7.8)$$

L'écart dû au champ cristallin est par conséquent égal à :

$$\Delta = \epsilon_{t_2^*} - E_d \quad (7.9)$$

alors que l'énergie d'ionisation d'un électron de la bande de valence est :

$$E_I = \epsilon_{t_2^*} - E_v \quad (7.10)$$

Il apparaît donc clairement de (7.9), (7.10) et (7.7) que :

$$\Delta.E_I = \sum_{\alpha} |V_{d\alpha}|^2 \quad (7.11)$$

En ne considérant que les interactions aux premiers voisins, nous pouvons appliquer les lois empiriques de Harrison [1]. Dans ces lois, les interactions entre fonctions d et orbitales s,p varient en  $d^{-7/2}$  (d distance interatomique). Nous avons donc finalement :

$$\Delta.E_I \propto d^{-7} \quad (7.12)$$

L'évidence expérimentale est donc supportée par deux approches théoriques. Les lois de Harrison pour les interactions  $d \leftrightarrow s,p$  trouvent un nouveau support. Il faut remarquer que ces lois sont à l'origine déduites de structures de bandes déjà connues (voir chapitre III). Le fait que ces lois soient confirmées pour des défauts est très intéressant d'un point de vue théorique.

## VII.2 RELATION AVEC L'IONICITE

La loi en  $d^{-7}$  permet d'associer des propriétés électroniques avec des grandeurs géométriques. Ce type de comportement est significatif de l'influence du champ cristallin sur l'atome. La seconde loi que nous avons trouvée concerne également cette influence. Nous allons plus particulièrement étudier le paramètre  $\Delta$  en fonction de l'ionicté du cristal.

### VII.2.1 EVIDENCE EXPERIMENTALE

Sur la figure 7.3, nous avons tracé les énergies des transitions  $\text{Cr}^{2+}$  ( ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ ) et  $\text{Co}^{2+}$  ( ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ ) en fonction de l'ionicté  $F$  de Phillips [2] des divers composés. Nous voyons très nettement que le comportement général est là encore linéaire. Nous avons vérifié également cette variation linéaire pour les autres ions de transition (à partir des données collectées par Zunger [3]). Une telle relation avait été également obtenue par Hennel [4] pour quelques données numériques. Cette loi semble générale pour tous les éléments de transition. Néanmoins, il faut remarquer tout de suite que la pente de cette droite est caractéristique d'une transition interne d'un élément particulier. Cette pente semble donc être fonction des propriétés de l'atome et du défaut.

### VII.2.2 APPROCHE THEORIQUE

De la même manière que pour la première loi, nous avons utilisé deux approches. Les résultats du calcul complet en fonctions de Green donnent la même dépendance linéaire de  $\Delta$  avec l'ionicté (voir figure 7.3). Cependant, nous remarquons un décalage constant avec les données expérimentales qui peut s'expliquer par les corrections de multiplet (ces corrections seront quasi constantes pour  $\text{Cr}^{2+}$  car les localisations des états liés sur les orbitales  $d$  ne varient pas de manière importante). Pour obtenir une relation analytique simple de la dépendance de  $\Delta$  avec l'ionicté de Phillips, nous utilisons le modèle moléculaire du cristal parfait présenté au chapitre IV. Le semiconducteur est dans cette optique équivalent à un ensemble de molécules composées de 2 orbitales  $sp^3$  pointant l'une vers l'autre. Le calcul de l'ionicté dans le cadre de ce modèle a déjà été réalisé par Lannoo et Decarpigny [5]. Nous utiliserons la même approche. Dans ce modèle, si A et B sont respectivement l'anion et le cation, les éléments de matrice de l'Hamiltonien H sont :

**Figure 7.3 :** Relation entre l'énergie de transition interne et l'ionicté pour  $\text{Cr}^{2+} ({}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E})$  ( $\square$  expérimental,  $\times$  calculé) et pour  $\text{Co}^{2+} ({}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2)$  ( $\triangle$  observé).

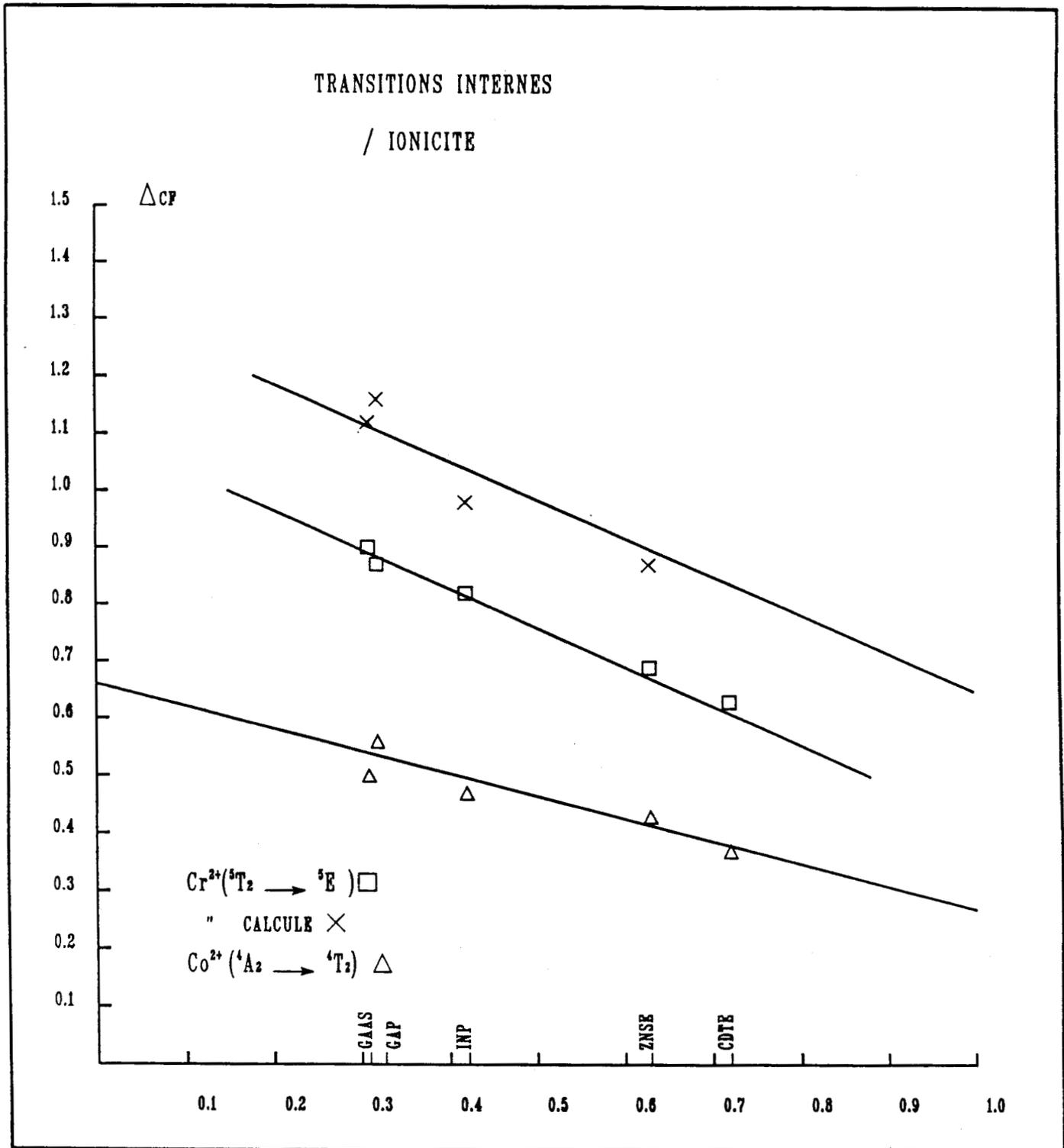
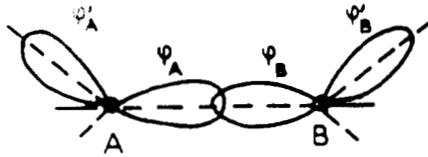


Figure 7.4 : Orbitales hybrides  $sp^3$ .



$$\begin{aligned}\alpha_A &= \langle \varphi_A | H | \varphi_A \rangle \\ \alpha_B &= \langle \varphi_B | H | \varphi_B \rangle \\ \beta &= \langle \varphi_A | H | \varphi_B \rangle\end{aligned}\quad (7.13)$$

La population électronique sur l'anion  $N_A$  dans le cristal parfait est donnée simplement par :

$$N_A = 4 (1 + \sqrt{F}) \quad (7.14)$$

où  $F$  est l'ionicité définie par : (voir [5])

$$F = \frac{(\alpha_A - \alpha_B)^2}{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2} \quad (7.15)$$

Dans cette même approche moléculaire, les orbitales  $d$  de symétrie  $t_2$  de l'atome de transition vont interagir principalement avec les orbitales  $sp^3$  de l'anion. En notant  $V$  ce couplage, nous aurons donc un Hamiltonien  $2 \times 2$  à diagonaliser :

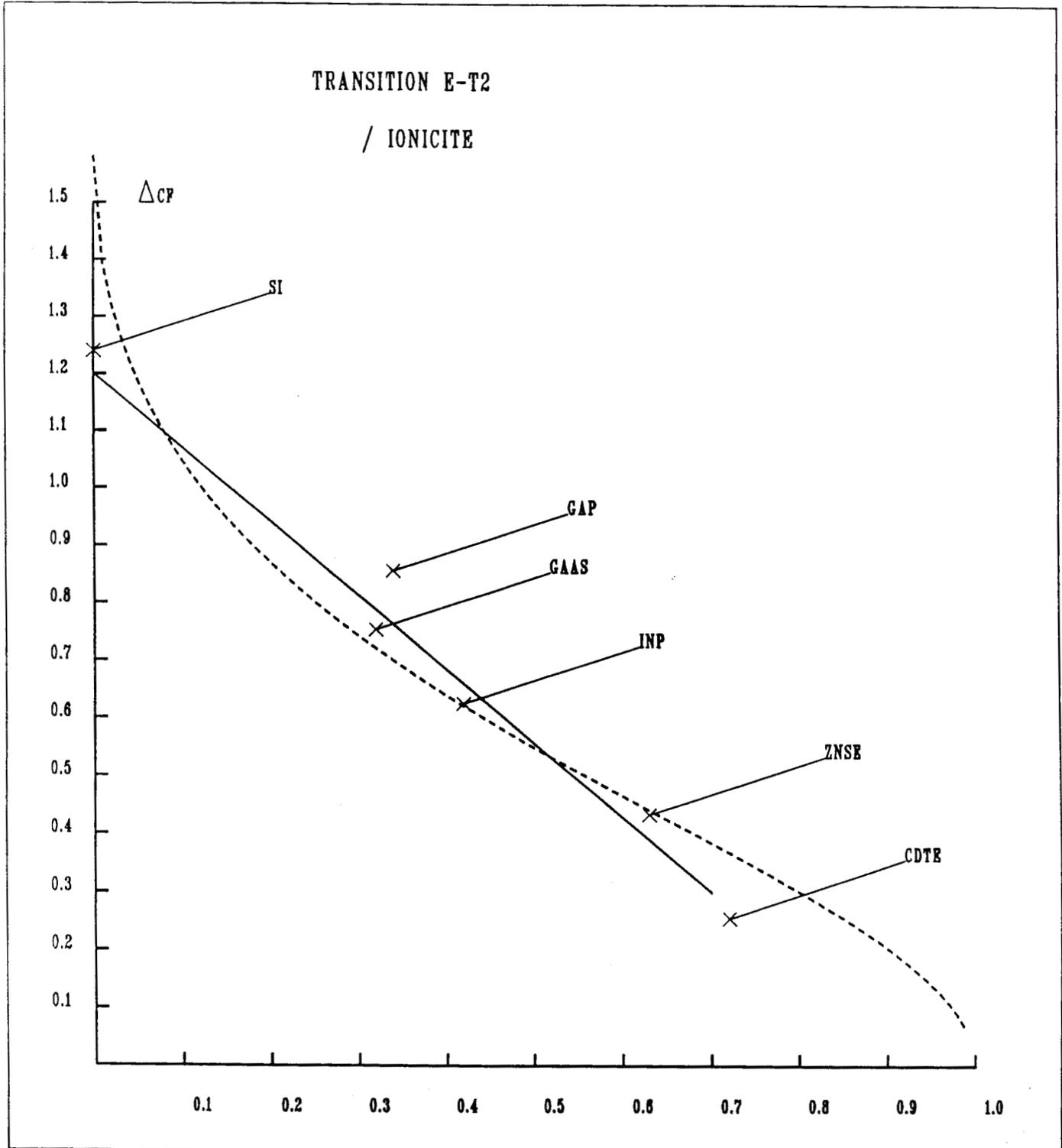
$$\begin{vmatrix} E_d & V \\ V & \alpha_A \end{vmatrix} \quad (7.16)$$

De même qu'au chapitre **IV**, les valeurs propres sont les énergies  $\epsilon_{t_2}$  et  $\epsilon_{t_2}^*$  (états liants et antiliants). En particulier :

$$\epsilon_{t_2}^* = \frac{\alpha_A + E_d}{2} + \sqrt{\left(\frac{\alpha_A - E_d}{2}\right)^2 + V^2} \quad (7.17)$$

Comme dans la partie précédente, nous prendrons :

**Figure 7.5 :** Energie de la transition  $e \rightarrow t_2^*$  en fonction de l'ionicité pour  $\text{Cr}^{2+} ({}^5T_2 \rightarrow {}^5E)$ . Les résultats sont obtenus par le modèle moléculaire (ligne pointillée) ou par le calcul autocohérent en fonctions de Green (croix).



$$\Delta = \epsilon_{t_2^*} - E_d \quad (7.18)$$

ce qui donne :

$$\Delta = \delta + \sqrt{\delta^2 + V^2} \quad (7.19)$$

avec :

$$\delta = \frac{\alpha_A - E_d}{2} \quad (7.20)$$

Pour être complet, nous devons déterminer  $E_d$  par un processus autocohérent comme au chapitre IV. Pour cela, la manière la plus simple consiste à imposer la neutralité sur l'atome de transition. Cette condition n'est pas très loin de la réalité en raison de l'écrantage très efficace (voir chapitre VI). Nous appliquons donc la neutralité sur chaque anion (celle-ci implique évidemment la neutralité sur le site). L'ensemble des quatre orbitales  $sp^3$  pointant vers le défaut doit posséder  $N_A$  électrons puisque  $N_A$  est la population des anions dans le cristal parfait. Au chapitre IV, nous avons vu que ces quatre orbitales hybrides pouvaient être combinées pour former trois états  $t_2$  et un état  $a_1$ . Nous pouvons considérer que l'état  $a_1$  contribue déjà pour  $\frac{N_A}{4}$ , de ce fait chaque état  $t_2$  doit apporter  $\frac{N_A}{4}$  électrons. Ceci peut s'écrire :

$$\frac{N_A}{4} = \frac{n_{t_2}}{6} \left\{ 1 - \frac{\delta}{\sqrt{\delta^2 + V^2}} \right\} + \frac{n_{t_2^*}}{6} \left\{ 1 + \frac{\delta}{\sqrt{\delta^2 + V^2}} \right\} \quad (7.21)$$

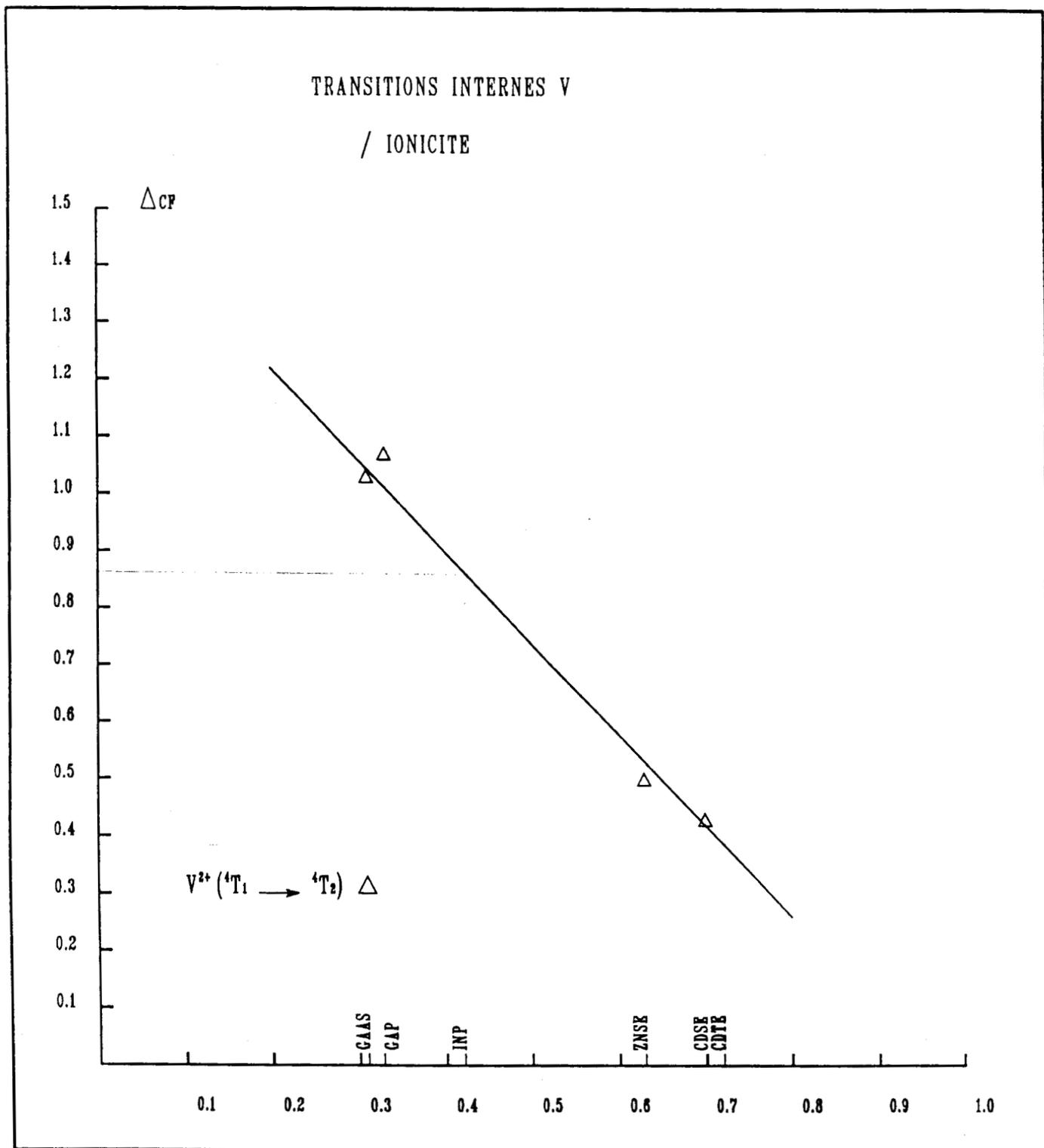
où  $n_{t_2}$  et  $n_{t_2^*}$  sont les occupations des états  $t_2$  et  $t_2^*$  ( $n_{t_2} = 6$ ). L'ensemble de ces équations peut se résoudre en éliminant  $\delta$  dans l'équation (7.21). Nous obtenons alors :

$$\Delta = V \sqrt{\frac{1 - K}{1 + K}} \quad (7.22)$$

où  $K$  est défini par :

$$K = \left| \frac{6\sqrt{F} - n_{t_2^*}}{6 - n_{t_2^*}} \right| \quad (7.23)$$

**Figure 7.6 :** Energie de la transition interne  $V^{2+} ({}^4T_1 \rightarrow {}^4T_2)$  en fonction de l'ionicité.



La condition de neutralité locale est valable principalement quand l'écrantage est le plus fort, c'est à dire quand  $n_{t_2}$  est faible (pour les ions relativement légers). De plus, cette formule (7.22) fait appel à de nombreuses approximations. En particulier, la polarisation de spin est exclue : celle-ci modifie fortement la pente de la droite (voir figures 7.3 et 7.5). Nous voyons cependant sur la figure 7.5 que la courbe résultant de l'équation (7.22) est très proche d'une droite. Les résultats du calcul en fonctions de Green restreint sont également en très bon accord, justifiant le modèle moléculaire utilisé. Il est donc clair que le comportement linéaire de  $\Delta$  avec l'ionicté résulte en grande partie des effets d'écrantage caractéristiques de ces impuretés.

### VII.3 CONCLUSION

Nous avons donc démontré que les propriétés spectroscopiques des ions de transition dans les semiconducteurs étaient fortement corrélées aux caractéristiques du cristal. Cette corrélation est significative d'un couplage important entre le défaut et la matrice cristalline. Les deux lois obtenues permettront de plus de rationaliser l'ensemble des données concernant ces défauts. Récemment, Hasegawa [6], Ledebor et Ridley [7] ont émis l'idée que les niveaux d'ionisation des atomes de transition dans les semiconducteurs pouvaient être liés à un niveau particulier (le vide ou tout autre niveau). Hasegawa propose par exemple une formule du type :

$$E = E_{H0} \pm (m + 1/2) \Delta E \quad (7.24)$$

où  $\Delta E$  est une constante,  $m$  un entier,  $E$  les énergies d'ionisation et  $E_{H0}$  est l'énergie moyenne des orbitales hybrides  $sp^3$  du matériau considéré. De telles approches sont intéressantes mais sont dans les deux cas dépourvues de soutien théorique. Nous analyserons plus particulièrement ces problèmes dans le chapitre X.

Ces relations peuvent également servir pour prédire des niveaux d'ionisation ou des transitions internes. Par exemple, sur la figure 7.6, plusieurs points sont connus pour GaAs, GaP, ZnSe et CdSe concernant la transition interne  $V^{2+}$  ( ${}^4T_1 \rightarrow {}^4T_2$ ). De ce fait, nous pouvons prévoir les valeurs suivantes :

$$\text{InP} \quad V^{2+} \quad ({}^4T_1 \rightarrow {}^4T_2) \rightarrow 0.86 \text{ eV}$$

$$\text{CdTe} \quad V^{2+} \quad ({}^4T_1 \rightarrow {}^4T_2) \rightarrow 0.38 \text{ eV}$$

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] W.A.Harrison  
"Electronic Structure and the Properties of Solids :  
the Physics of the Chemical Bond"  
Freeman, New York (1980)
  
- [2] J.C.Phillips  
Rev.Mod.Phys. 42, 317 (1970)
  
- [3] A.Zunger  
"Electronic Structure of 3d Transition Atom Impurities in  
Semiconductors"  
Solid State Physics, vol 39
  
- [4] A.M.Hennel  
Phys.Status Solidi 72B, K9 (1975)
  
- [5] M.Lannoo et J.N.Decarpigny  
Phys.Rev.B 8, 5704 (1973)
  
- [6] H.Hasegawa  
Solid State Commun. 58, 157 (1986)
  
- [7] L.A.Ledebo et B.K.Ridley  
J.Phys.C 15, L961 (1982)

## CHAPITRE VIII

### IMPURETES DE TRANSITION EN SITE INTERSTICIEL

L'application de méthodes de liaisons fortes pour les impuretés substitutionnelles s'est avérée très performante : l'utilisation des mêmes techniques pour les intersticiels est par conséquent intéressante. Dans le silicium, les atomes de transition sont pratiquement toujours observés en position intersticielle. La démarche générale de ce chapitre sera identique à celle qui nous a guidés à travers tout ce travail : la première partie visera à développer un modèle simple utilisant l'approximation moléculaire. Nous verrons que la mise au point d'un tel modèle est plus difficile que pour les substitutionnels mais que, néanmoins, il permettra de comprendre facilement le problème physique. Ensuite, nous appliquerons la méthode des fonctions de Green déjà présentée et finalement, nous analyserons les résultats par rapport aux autres théories et à l'expérience.

#### VIII.1 MODELE MOLECULAIRE

Comme cela a été signalé au chapitre I, l'ion de transition en site intersticiel correspond toujours à la symétrie  $T_d$ . De ce fait, nous pouvons considérer séparément les états  $a_1$ ,  $t_2$  et  $e$ . Néanmoins la configuration du problème n'est pas la même que pour les substitutionnels : les quatre premiers voisins de l'atome de transition sont toujours situés sur un tétraèdre mais, les seconds voisins ne sont pas très éloignés du site central.

$$\text{Distance premiers voisins : } \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

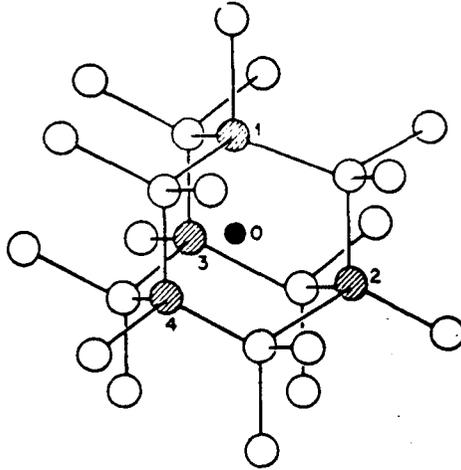
$$\text{Distance seconds voisins : } \frac{a}{2}$$

(a paramètre de maille)

Les liaisons entre les premiers voisins et les 6 seconds sont donc très proches des orbitales de l'ion métallique. De ce fait, il sera donc nécessaire de tenir compte de ces seconds voisins (voir figure 8.1).

Notre description est basée sur le modèle moléculaire en liaisons fortes du

**Figure 8.1 :** Structure atomique de l'interstitiel. L'interstitiel (0) et les plus proches voisins (1-4) sont repérés.



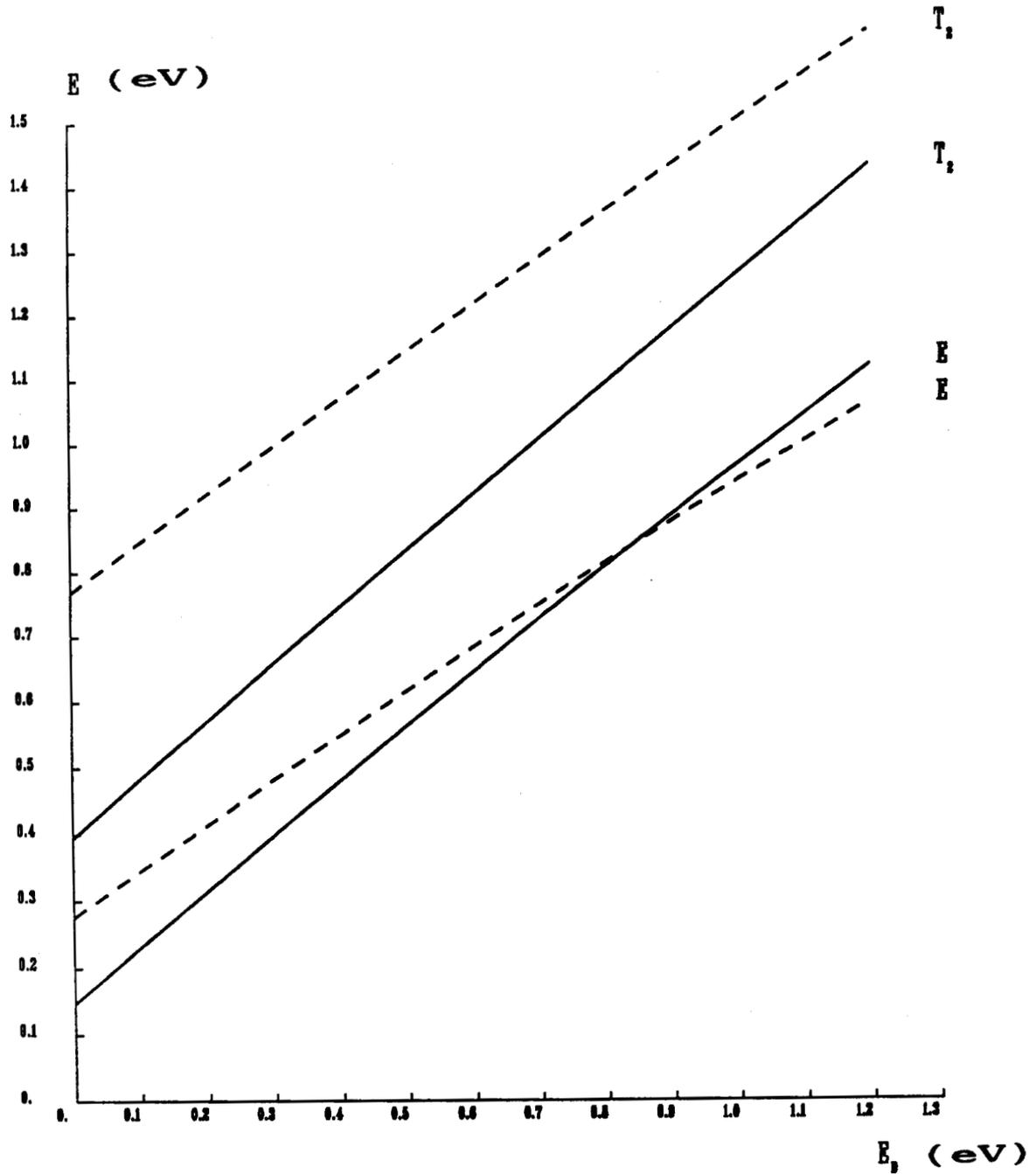
semiconducteur parfait. Nous utilisons les mêmes bases d'orbitales que précédemment. Comme cela a été présenté au chapitre IV, la base la plus simple pour décrire le cristal est l'ensemble des molécules composées de deux orbitales hybrides  $sp^3$  pointant l'une vers l'autre. Les bandes de valence et de conduction dans ce schéma sont alors représentées par 2 niveaux liants et antiliants. Les fonctions propres de l'Hamiltonien pour le cristal parfait sont des fonctions liantes (L) et antiliantes (AL) :

$$\varphi_L = \frac{\varphi_{ij} + \varphi_{ji}}{\sqrt{2}} \quad (8.1)$$

$$\varphi_{AL} = \frac{\varphi_{ij} - \varphi_{ji}}{\sqrt{2}}$$

où  $\varphi_{ij}$  est l'orbitale  $sp^3$  de l'atome  $i$  pointant vers l'atome  $j$ . D'après la figure 8.1, nous voyons que l'ion de transition est entouré par 6 liaisons entre premiers et seconds voisins, correspondant à 12 fonctions liantes et antiliantes. Nous allons donc considérer uniquement une molécule composée des 12 fonctions liantes et antiliantes et des 5 fonctions de l'ion de transition. Par symétrie, l'Hamiltonien peut être découpé pour chaque orbitale de l'ion de transition  $\Phi_a$ . La fonction d'onde finale peut se décomposer comme :

**Figure 8.2** : Niveaux  $e$  et  $t_2$  obtenus par le modèle moléculaire pour l'interstitiel en fonction de l'énergie  $E_d$  (traits continus). En traits pointillés ces mêmes niveaux sont représentés pour un couplage multiplié par 1.5.



$$\Psi = a_d \Phi_d + \sum_{\alpha} a_{\alpha} \Phi_{\alpha} \quad (8.2)$$

où  $\Phi_{\alpha}$  est une fonction du cristal parfait dans le modèle moléculaire (liante ou antiliante). En supposant que  $\Phi_d$  et  $\Phi_{\alpha}$  aient pour énergies respectives  $E_d$  et  $E_{\alpha}$ , les valeurs propres obéiront à l'équation suivante :

$$E - E_d = \sum_{\alpha} \frac{|H_{d\alpha}|^2}{E - E_{\alpha}} \quad (8.3)$$

où  $H_{d\alpha}$  est l'élément de matrice de l'Hamiltonien. Dans le modèle moléculaire, les énergies  $E_{\alpha}$  sont égales à  $E_{sp^3} \pm \beta$  (nous prendrons  $\beta > 0$ ). Nous pouvons donc décomposer l'équation (8.3) en deux parties :

$$E - E_d = \sum_{\alpha_1} \frac{|H_{d\alpha_1}|^2}{E + E_{sp^3} + \beta} + \sum_{\alpha_2} \frac{|H_{d\alpha_2}|^2}{E + E_{sp^3} - \beta} \quad (8.4)$$

L'équation (8.4) peut donc se réécrire sous la forme suivante :

$$E - E_d = \frac{|H_L|^2}{E - E_{sp^3} + \beta} + \frac{|H_{AL}|^2}{E - E_{sp^3} - \beta} \quad (8.5)$$

$$\text{où } |H_L|^2 = \sum_{\alpha_1} |H_{d\alpha_1}|^2$$

$$\text{et } |H_{AL}|^2 = \sum_{\alpha_2} |H_{d\alpha_2}|^2$$

En développant l'équation (8.5) nous obtenons une équation du 3<sup>ème</sup> degré qui peut se résoudre numériquement. Le coefficient  $a_d$  pour un niveau d'énergie  $E$  est donné par la relation suivante (obtenue en normalisant la fonction d'onde  $\Psi$  (8.2)) :

$$|a_d|^2 = \left[ 1 + \frac{|H_L|^2}{(E - E_{sp^3} + \beta)^2} + \frac{|H_{AL}|^2}{(E - E_{sp^3} - \beta)^2} \right]^{-1} \quad (8.6)$$

Le problème réside encore dans le choix des paramètres : pour  $\beta$ , nous utilisons les données de Van der Rest et Pêcheur [1] qui donnent pour le silicium :

$$\beta = 3.75 \text{ eV}$$

De même, nous allons référencer toutes nos énergies par rapport au sommet de bande de valence. Dans ce cas, nous avons :

$$E_{sp^3} = -0.7 \text{ eV}$$

Les valeurs de  $|H_{AL}|^2$  et  $|H_L|^2$  sont alors calculées en utilisant les règles de Harrison [2] (voir chapitre III). Les données pour le chrome sont résumées en table 8.1.

TABLE 8.1

	$ H_L ^2$	$ H_{AL} ^2$
Orbitale $d_{xy}$	2.00	0.84
Orbitale $d_{x^2-y^2}$	2.43	0.28

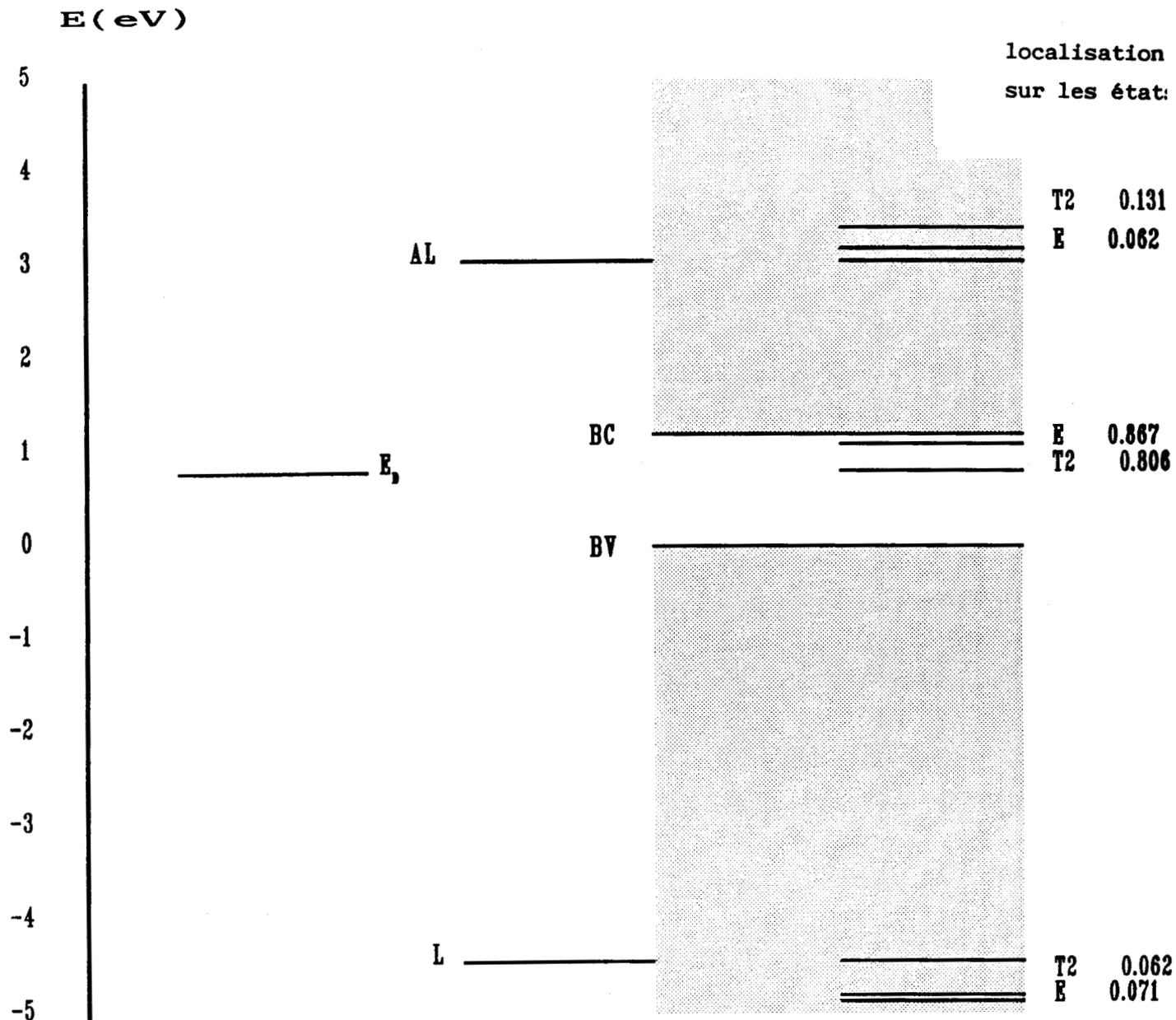
Nous voyons d'après la table 8.1 que les orbitales d de l'ion de transition se couplent surtout avec les états de la bande de valence. Le plus grand problème dans ce modèle consiste à calculer  $E_d$  d'une manière autocohérente. Une des techniques possibles serait d'assurer la neutralité du site central. Une autre serait, comme pour le modèle moléculaire dans le cas des substitutionnels, d'ajuster  $E_d$  en fonction de la charge  $n_d$ :

$$E_d = E_{d0} + U (n_d - n_{d0}) \quad (8.7)$$

Malheureusement, ces solutions donnent des résultats aberrants car nous verrons que ces systèmes manquent de flexibilité en particulier au niveau des potentiels sur les voisins. Nous pouvons néanmoins utiliser le modèle moléculaire non autocohérent pour étudier le comportement des niveaux obtenus. En premier lieu, comme l'écrantage dans le cristal sera encore très efficace, il est fort probable que le niveau  $E_d$  final soit dans une gamme d'énergie proche de la bande interdite du semiconducteur. De ce fait, nous avons tracé les niveaux obtenus en fonction de  $E_d$  ( $E_d$  variant de 0 à 1.2 eV) (voir figure 8.2).

Nous voyons que deux niveaux apparaissent dans la bande interdite. Le plus bas est un niveau  $t_2$  et l'autre un niveau e. Cet ordre confirme les autres travaux théoriques (voir chapitre III). Les niveaux e et  $t_2$  suivent pratiquement linéairement le niveau atomique  $E_d$ . L'écart e- $t_2$  est un paramètre important. Pour le chrome, sa valeur est de 0.25 eV pour

**Figure 8.3** : Schéma de la structure électronique résultant du modèle moléculaire dans le silicium. Les bandes de valence et de conduction sont repérées par rapport aux niveaux  $sp^3$  en accord avec les paramètres de structure de bandes de Pêcheur et Toussaint [7].



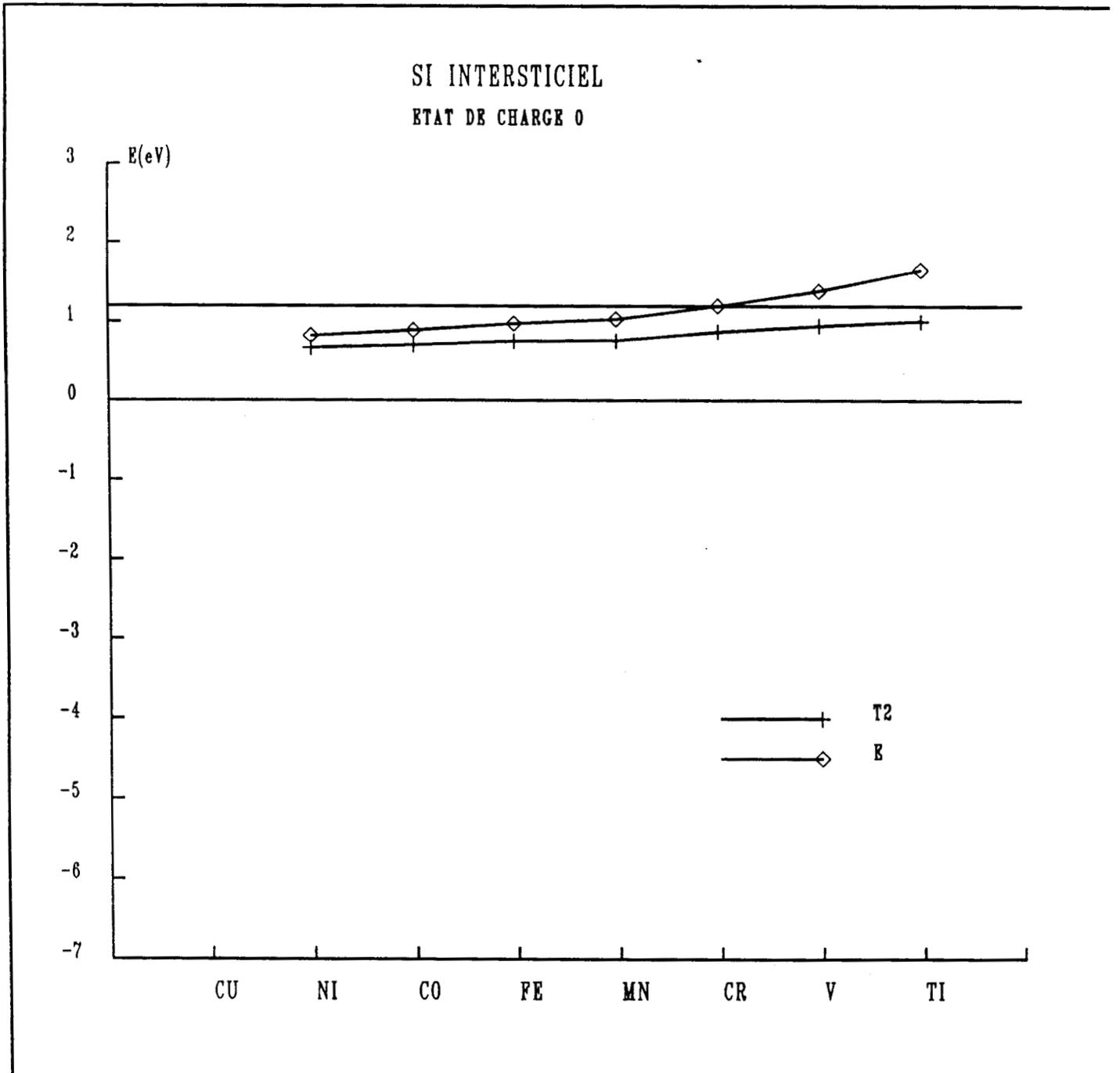
$E_d = 0$  eV et de 0.32 eV pour  $E_d = 1.2$  eV. En ce qui concerne les autres théories, les valeurs sont variables (voir chapitre III). Pour DeLeo, Watkins et Fowler [3], cet écart est de l'ordre de 0.2 eV pour Cr et devient rapidement très faible pour les ions plus lourds. Ces auteurs trouvent donc des valeurs plus faibles que les nôtres. Beeler, Andersen et Scheffler [4] ainsi que Katayama-Yoshida et Zunger [5] obtiennent un écart  $e-t_2$  de l'ordre de 1 eV, donc considérablement plus grand que pour nous. Zunger [6] explique cette réduction de l'écart  $e-t_2$  pour DeLeo et al. par l'utilisation par ces derniers de l'approximation muffin-tin qui diminue fortement les effets de covalence.

En ce qui nous concerne, l'écart  $e-t_2$  peut-être trop petit pourrait signifier que les paramètres de Harrison [2] sont inappropriés pour décrire l'interstitiel. En particulier, ces paramètres ne sont peut être pas valables pour les seconds voisins. Cependant, l'application d'un facteur multiplicatif (entre 0.1 et 2 par exemple) sur les paramètres aux seconds voisins ne modifie pas considérablement l'écart  $e-t_2$ . Un potentiel appliqué sur les voisins ne modifie pas non plus les résultats. Sur la figure 8.2 nous reportons les niveaux du calcul moléculaire avec des paramètres de couplage multipliés par 1.5 (aux premiers et seconds voisins). Nous voyons que l'écart  $e-t_2$  est passé à presque 0.6 eV, valeur qui devient alors comparable aux résultats de Zunger.

Il faut remarquer également que Zunger [5] doit incorporer la correction d'autointeraction pour obtenir des défauts vérifiant la règle de Hund (car sinon, l'écart  $e-t_2$  est plus important que l'écart créé par la polarisation de spin). De ce fait, nous pouvons supposer que ses calculs exagèrent l'effet du champ cristallin. Une valeur de 0.6 eV a été obtenue également par Pêcheur et Toussaint [7] (ils utilisent une technique de liaisons fortes mais ils ne suivent pas les règles de Harrison ; voir chapitre III). De plus, Beeler et al. [4] calculent une configuration de spin minimum pour  $Cr^0$  et  $Cr^+$ , en contradiction avec l'expérience.

Le modèle moléculaire permet donc déjà d'aboutir à certaines conclusions sur les paramètres d'interaction. Sur la figure 8.3, nous avons schématisé l'ensemble des états provenant de l'interaction des niveaux d avec les bandes. Les localisations et symétries des états y sont reportées. Nous voyons que les deux états  $e$  et  $t_2$  dans la bande interdite sont fortement localisés sur les fonctions d (de l'ordre de 85%). Cette localisation est plus forte que celle obtenue par Zunger [5]. Pour des couplages multipliés par 1.5, la localisation n'est plus que de 60%.

Figure 8.4 : Niveaux d'énergie monoélectroniques pour les intersticiels dans le silicium dans l'état de charge neutre et calculés dans le modèle de fonctions de Green.



En conclusion, le modèle moléculaire que nous venons de présenter est très simple à mettre en oeuvre. Il donne cependant la physique du défaut et permet de conclure avant d'effectuer des calculs plus complets.

## VIII.2 FONCTIONS DE GREEN

Nous avons appliqué la même technique de fonctions de Green pour les interstitiels que pour les substitutionnels. L'étude générale est donc la même qu'au chapitre V. Comme cela a été expliqué dans l'introduction, la matrice  $V$  de perturbation est étendue jusqu'aux seconds voisins. L'autocoherence du système est assurée par l'équation suivante au niveau de la sphère  $d$  :

$$E_d = E_{d0} + U (n_d - n_{d0}) \quad (8.8)$$

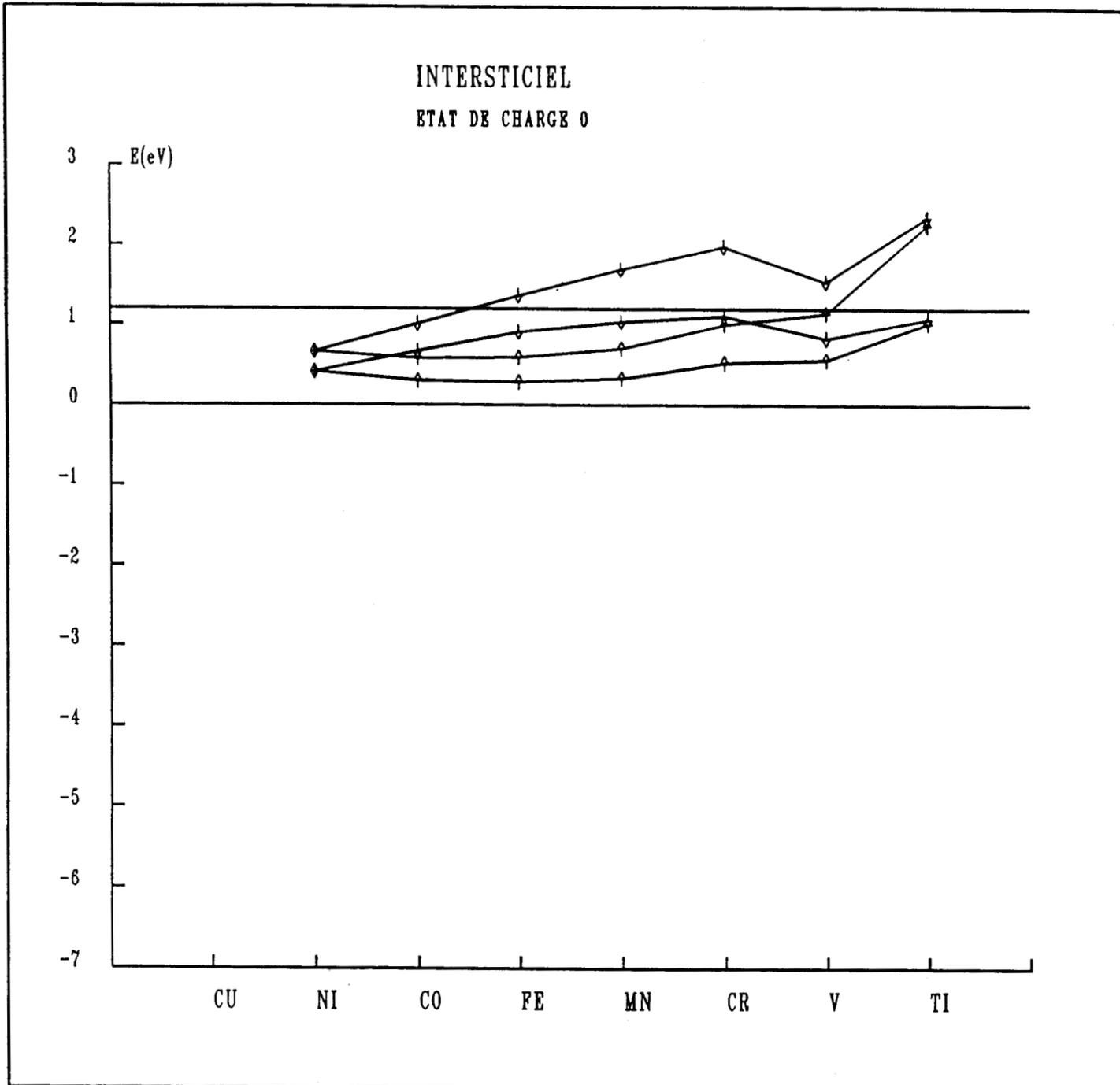
De plus, comme pour les substitutionnels, la neutralité globale du site est assurée en appliquant un potentiel  $V_{vois}$  sur les voisins (sur les premiers et les seconds ; l'application d'un potentiel uniquement sur les premiers voisins ne modifie pratiquement pas les résultats). L'ensemble est rendu autocoherent par itérations successives. La polarisation de spin peut être incluse de la même manière.

## VIII.3 RESULTATS

Les résultats du calcul restreint sont reportés sur la figure 8.4. L'écart  $e-t_2$  est du même ordre de grandeur que celui prédit par le modèle moléculaire. Par rapport aux calculs théoriques de Zunger et al. [5] ou Beeler et al. [4], cet écart est beaucoup plus petit (voir discussion précédente). La pente des niveaux en fonction du numéro atomique est également réduite. Tout cela provient sans doute du fait que le couplage entre l'ion de transition et le cristal est plus faible.

Comme les états  $e$  et  $t_2$  sont très localisés, nous n'avons pas été capables de calculer les niveaux non restreints pour certains ions à cause d'une polarisation de spin trop importante. La figure 8.5 est équivalente à la figure 8.4 mais pour un couplage multiplié par un facteur 1.5 et en considérant la polarisation de spin. Dans ce cas, l'accord avec Zunger [5] et Beeler [4] est meilleur (notons toutefois que ces divers auteurs trouvent des niveaux qui diffèrent parfois entre eux de près de 0.5 eV). Pour les ions lourds, les niveaux  $e$  et  $t_2$  restent dans la bande interdite : pour Zunger, le niveau  $t_2$  plonge profondément dans la bande de valence alors que pour Beeler cette décroissance est moins apparente. Comme dans

**Figure 8.5** : Niveaux monoélectroniques non restreints pour les intersticiels 3d dans le silicium (les termes de couplage sont multipliés par 1.5).



les autres théories, le titane a une configuration fondamentale de bas spin ainsi que le vanadium. Nous remarquons de plus dans notre modèle que l'écart  $e-t_2$  diminue fortement pour les ions lourds : Beeler obtient une réduction dans les mêmes proportions alors que pour Zunger, cet écart est presque constant. Là encore, la disparité des résultats est grande.

Les niveaux d'ionisation ont été également calculés : ils sont réunis dans la table 8.2. Dans l'ensemble, les niveaux donneurs et accepteurs simples sont relativement en accord avec l'expérience (surtout pour le couplage multiplié par 1.5 car, pour le couplage normal, de nombreux niveaux ne sont pas calculables). Par contre, les niveaux double accepteurs sont très loin de la réalité.

TABLE 8.2  
niveaux d'ionisation (eV)  
intersticiels dans Si  
(nc = non calculé)

Niveau	Couplage normal	Couplage x 1.5	Energie expérimentale
Ti(+/++)	0.6467	0.92	0.25
Ti(0/+)	nc	1.07	0.89
Ti(-/0)	1.13	1.08	1.09
V(+/++)	nc	0.82	0.30
V(0/+)	0.97	0.86	0.72
V(-/0)	nc	1.02	1.01
Cr(+/++)	nc	0.68	-
Cr(0/+)	1.22	1.11	0.95
Mn(+/++)	0.38	0.65	0.25
Mn(0/+)	1.03	0.98	0.75
Mn(-/0)	nc	1.07	1.06
Fe(0/+)	0.88	0.74	0.39
Co(0/+)	0.68	0.69	-
Co(-/0)	nc	nc	-

Il faut remarquer également que les effets de corrélation ne sont pas inclus dans les calculs. Comme pour les substitutionnels, ces effets sont susceptibles de modifier les énergies de plusieurs dixièmes d'eV.

#### VIII.4 CONCLUSION

Le modèle en liaisons fortes que nous avons développé pour les impuretés substitutionnelles n'est peut être pas aussi adaptée pour les intersticiels. En particulier, la comparaison avec les résultats théoriques en densité locale montre une sous-estimation des effets de covalence. Néanmoins, de nombreux effets ne sont pas pris en compte (corrélations,

relaxations) si bien qu'il est difficile de conclure en ce qui concerne la validité des modèles théoriques.

Les caractéristiques principales de la structure électronique de ces défauts ont été mises en évidence en partie par un modèle moléculaire simple. De plus, les tendances exprimées dans les énergies d'ionisation sont en assez bon accord avec les données expérimentales. En règle générale, du point de vue des résultats, notre modèle semble à mi-chemin entre les calculs de fonctions de Green et les techniques d'amas en densité locale.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] J. Van der Rest et P. Pécheur  
J. Phys. Chem. Solids, 45, 563 (1984)
  
- [2] W. A. Harrison  
"Electronic Structure and the Properties of Solids,  
The Physics of the Chemical Bond"  
New York, Freeman (1980)
  
- [3] G. G. Deleo, G. D. Watkins et W. Beall Fowler  
Phys. Rev. B 25, 4972 (1982)
  
- [4] F. Beeler, O. K. Andersen et M. Scheffler  
Phys. Rev. Lett. 55, 1498 (1985)
  
- [6] A. Zunger  
"Electronic Structure of 3d Transition-Atom Impurities in  
Semiconductors"  
Solid State Physics, vol 39
  
- [7] P. Pécheur et G. Toussaint  
Physica 116B, 112 (1983)



## CHAPITRE IX

### SECTIONS EFFICACES DE PHOTOIONISATION

Nous avons vu dans les chapitres précédents que les propriétés principales des impuretés de transition étaient valablement décrites par la théorie. Des niveaux ont été prédits, des lois générales ont été présentées. Cependant, comme le montrent des articles passant en revue des données expérimentales (voir par exemple l'article de Clerjoud [1]), les propriétés de nombreux ions de transition dans les semiconducteurs sont encore mal connues : des expériences ont été réalisées mais ne permettent pas toujours de conclure.

Au chapitre II, nous avons vu que l'analyse des défauts pouvait se faire par des expériences thermiques ou optiques. L'un des résultats des techniques optiques est la section efficace de photoionisation d'un défaut en fonction de l'énergie d'excitation. Cette donnée résulte plus particulièrement des mesures de spectroscopie optique des défauts profonds (Deep Level Optical Spectroscopy : D.L.O.S.). Elle permet d'accéder à de nombreuses informations telles que les positions des niveaux, le couplage électron-phonon, etc.... L'interprétation des résultats de DLOS nécessite la prise en compte de nombreux paramètres : la fonction d'onde de l'état du défaut, la structure de bande, le couplage électron-phonon et les distorsions. La plupart des modèles théoriques existants se basent sur un grand nombre d'approximations : ils prennent en compte la fonction d'onde localisée sur l'impureté dans une description très simple du cristal parfait. Dans la plupart des cas, la perturbation électronique engendrée par le défaut sur les états de bande est négligée. De plus, ces modèles comportent un certain nombre de paramètres qui sont ajustés sur l'expérience.

Récemment, certains chercheurs (Bremond, Guillot et Nouailhat avec qui nous avons collaboré pour tous les travaux concernant ce chapitre) ont également entrepris avec une amélioration des techniques de DLOS l'étude de la valeur absolue de la section efficace de photoionisation [2,3] qui permet une analyse plus complète des états localisés. Dans ce chapitre, nous allons donc présenter un modèle théorique complet qui prendra en considération la

### IX.1.2 CONTRIBUTION VIBRATIONNELLE

Les fonctions d'onde de l'équation (9.4) dépendent des positions des électrons et des noyaux. D'après l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde  $\Psi$  peut être écrite sous forme de produit d'une partie électronique et d'une partie vibrationnelle.

$$\Psi(\vec{r}_e, \vec{R}_N) = \varphi(\vec{r}_e, \vec{R}_N) \chi_i(\vec{R}_N) \quad (9.5)$$

où  $\vec{R}_e$  et  $\vec{R}_N$  représentent respectivement les déplacements des électrons et des noyaux.  $\vec{R}_N$  est considéré comme un paramètre dans la fonction d'onde électronique  $\varphi$ . Si les indices  $i$  et  $f$  définissent les états initiaux et finaux de la transition, la section efficace peut s'écrire :

$$\sigma(h\nu) = \frac{\beta}{h\nu} \sum_{i,f} \left| \langle \varphi_i(\vec{r}_e, \vec{R}_N) \chi_i(\vec{R}_N) | p_x | \varphi_f(\vec{r}_e, \vec{R}_N) \chi_f(\vec{R}_N) \rangle \right|^2 \delta(h\nu - |E_f - E_i|) \quad (9.6)$$

$$\text{où } \beta = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar}{m^2 c} \text{ et } p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

L'approximation de Condon consiste ensuite à négliger la dépendance de l'élément de matrice  $\langle \varphi_i(\vec{r}_e, \vec{R}_N) \chi_i(\vec{R}_N) | p_x | \varphi_f(\vec{r}_e, \vec{R}_N) \chi_f(\vec{R}_N) \rangle$  par rapport la position des noyaux. Cette approximation permet de séparer les contributions vibrationnelles et électroniques :

$$\sigma(h\nu) = \frac{\beta}{h\nu} \sum_{i,f} p_{e1}(i,f) \left| \langle \chi_i(\vec{R}_N) | \chi_f(\vec{R}_N) \rangle \right|^2 \delta(h\nu - |E_f - E_i|) \quad (9.7)$$

La contribution vibrationnelle est donc exprimée par le recouvrement des fonctions d'onde  $\chi_i$  et  $\chi_f$ . Ces fonctions seront prises comme solutions de l'oscillateur harmonique.

Nous allons considérer à présent que l'état électronique du défaut est couplé avec les déplacements du réseau. Pour simplifier, il est d'usage de ne considérer qu'une seule coordonnée locale  $Q$  qui est une fonction des coordonnées des atomes. Le système peut alors être décrit par un diagramme de configuration (voir figure 9.1). Le diagramme de configuration est le tracé des énergies électroniques respectives  $\epsilon_g$  et  $\epsilon_e$  de l'état fondamental ( $g$ ) et d'un état excité ( $e$ ) en fonction de la coordonnée  $Q$ . Nous supposons que ces énergies sont des fonctions paraboliques des déplacements autour des origines  $Q_g$  et  $Q_e$ . Les énergies de vibration sont données par les solutions du problème de l'oscillateur harmonique :

perturbation électronique du défaut dans le cristal. Ce modèle permettra d'analyser très finement les spectres obtenus pour les impuretés substitutionnelles dans InP.

## IX.1 GENERALITES

### IX.1.1 EXPRESSION GENERALE DE LA SECTION EFFICACE DE PHOTOIONISATION

Dans cette partie, nous allons déduire l'expression générale de la section efficace de photoionisation. Nous considérons un rayonnement électromagnétique agissant sur un électron du système. Si le potentiel vecteur de l'onde s'écrit  $\vec{A} = \vec{A}_0 e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r} - \omega t)}$ , la probabilité de transition d'un état initial  $|\Psi_i\rangle$  vers un état final  $|\Psi_f\rangle$  est donné par la règle d'or de Fermi :

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle \Psi_f \left| \frac{\hbar e}{2imc} \vec{A}_0 e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \cdot \vec{\nabla} \right| \Psi_i \right\rangle \right|^2 \delta(h\nu - |E_f - E_i|) \quad (9.1)$$

où  $\nu$  est la fréquence de rayonnement,  $E_f$  et  $E_i$  sont les énergies des états finaux et initiaux. Dans l'approximation dipolaire,  $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$  est remplacé par 1 car l'onde électromagnétique est supposée avoir une grande longueur d'onde par rapport à l'extension des fonctions d'onde. La section efficace de photoionisation  $\sigma$  est définie par :

$$\sigma = \frac{W}{\Phi} \quad (9.2)$$

où  $\Phi$  est le flux de photons incidents :

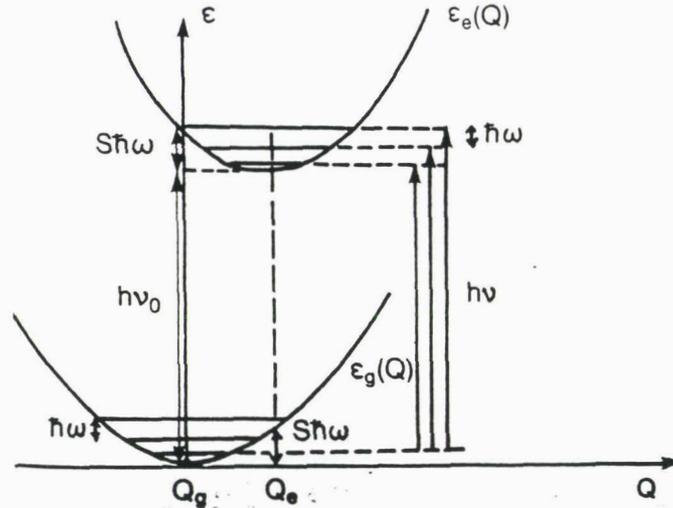
$$\Phi = \frac{A_0^2 \omega}{8 \pi \hbar c} \quad (9.3)$$

Nous pouvons considérer à présent une transition électronique entre un état de défaut  $\Psi_d$  et des états de bande  $\Psi_{b,k}$ . Dans ce cas, la section sera :

$$\sigma(h\nu) = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar}{m^2 c h\nu} \sum_{b,k} \left| \left\langle \Psi_{b,k} \left| -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right| \Psi_d \right\rangle \right|^2 \delta(h\nu - |E_{b,k} - E_d|) \quad (9.4)$$

où la lumière est polarisée suivant l'axe des x. La sommation dans (9.4) s'étend sur tous les vecteurs d'onde k et toutes les bandes b.

**Figure 9.1 :** Diagramme de configuration en fonction d'une coordonnée  $Q$  pour les transitions d'un état fondamental  $g$  vers des états de phonons d'un état excité  $e$ .



$$\left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (9.8)$$

où  $\hbar\omega$  est l'énergie moyenne des phonons. A  $T=0^\circ\text{K}$ , seul le niveau fondamental d'énergie  $\epsilon_g(Q_g) + \frac{\hbar\omega}{2}$  sera peuplé. Les transitions auront lieu vers tous les niveaux excités d'énergie  $\epsilon_e(Q_e) + \left(p + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$ . Les énergies permises de la transition seront donc :

$$h\nu = h\nu_0 + p\hbar\omega \quad (9.9)$$

$$\text{où } h\nu_0 = \epsilon_e(Q_e) - \epsilon_g(Q_g).$$

Il est alors facile de démontrer que la transition la plus probable est donnée pour l'énergie :

$$h\nu = h\nu_0 + S\hbar\omega \quad (9.10)$$

où  $S$  est le facteur de Huang-Rhys défini sur la figure 9.1. La transition la plus probable correspond à la transition verticale sur le diagramme de

configuration. Il est d'usage d'exprimer le paramètre de Frank-Condon :

$$d_{FC} = S\hbar\omega \quad (9.11)$$

Dans le cas général ( $T \neq 0^\circ\text{K}$ ), nous devons calculer les recouvrements  $\langle \chi_{g,n} | \chi_{e,n+p} \rangle$ . Le calcul a été effectué en détail en référence [4].

$$\langle \chi_{g,n} | \chi_{e,n+p} \rangle = \sqrt{\frac{n!}{(n+p)!}} \exp\left(-\frac{S}{2}\right) \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^{n+p-k}}{(n-k)!} (\sqrt{S})^{p+2(n-k)} C_{n+p}^k \quad (9.12)$$

Cette expression permet de calculer l'intensité relative  $W_p$  d'une transition impliquant  $p$  phonons. Diverses expressions sont obtenues dans plusieurs cas limites (basses températures par exemple). Dans le cas particulier de couplage fort, seules les transitions pour  $p \sim S$  sont probables.  $W$  s'exprime alors [4] :

$$W(h\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi S} (\hbar\omega)^2 \coth(\hbar\omega/2kT)} \exp\left(-\frac{(h\nu - h\nu_0 - S\hbar\omega)^2}{2S (\hbar\omega)^2 \coth(\hbar\omega/2kT)}\right) \quad (9.13)$$

L'équation (9.13) est une gaussienne centrée sur  $h\nu_0 + S\hbar\omega$ . Cette formule est très souvent utilisée pour les défauts ponctuels dans les semiconducteurs où les distorsions sont larges et donc le couplage est important ( $S$  très grand). D'autres modèles plus élaborés tenant compte par exemple du continuum de modes de phonons ont été mis au point. Néanmoins, ces améliorations mènent à des formalismes semblables à ceux développés auparavant.

### IX.1.3 CONTRIBUTION ELECTRONIQUE

La contribution électronique peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\sigma(h\nu) = \frac{\beta}{h\nu} \sum_{b,k} \left| \langle \varphi_{b,k} | -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} | \varphi_d \rangle \right|^2 \delta(h\nu - |E_{b,k} - E_d|) \quad (9.14)$$

où  $\varphi_d$  et  $\varphi_{b,k}$  sont les parties électroniques des fonctions d'onde de l'état localisé et des états de bande. Nous allons dans cette partie nous appliquer à décrire les modèles existants dans la littérature. La première hypothèse qui est souvent utilisée est de considérer les  $\varphi_{b,k}$  comme des solutions du cristal parfait, c'est à dire de négliger la perturbation engendrée par le défaut. Ensuite, la fonction d'onde du défaut est souvent

très difficile à obtenir si bien que des approximations importantes sont employées. De nombreux modèles diffèrent par la description de cette fonction. Finalement, la structure de bandes des matériaux est souvent très complexe et donc difficile à prendre en considération. Par analogie avec les défauts peu profonds, pour lesquels seuls les bords de bandes sont essentiels, les structures de bandes sont souvent simplifiées par des paraboles. Ensuite, le calcul de l'élément de matrice est souvent considérablement simplifié. Quand la fonction d'onde de l'état localisé est écrite en terme de fonctions de Bloch du cristal parfait, nous avons :

$$\varphi_d = \sum_{b,k} A_{b,k} \varphi_{b,k} \quad (9.15)$$

Les fonctions  $\varphi_{b,k}$  sont souvent remplacées par des ondes planes. De plus, les éléments de matrice entre fonctions de Bloch sont prises soit égales à une constante, soit proportionnelles à  $k$  pour des raisons développées en référence [4]. Le tableau suivant (tiré en partie de la référence [5]) résume les modèles les plus courants.

Auteur	Fonction d'onde	Elément de matrice	Structure de bande	$\sigma_{e1}(h\nu)$
Eagles [6]	$\exp(-\alpha r)$	cste	Bande parabolique	$\frac{(h\nu - E^0)^{1/2}}{h\nu \left( h\nu - E^0 + \frac{m_v^*}{m_c^*} E_p \right)^4}$
Lucovsky [7]	$\frac{1}{r} \exp(-\alpha r)$	$\sim k$	Bande parabolique	$\frac{(h\nu - E^0)^{3/2}}{(h\nu)^3}$
Grimmeis [8]	$\frac{1}{r} \exp(-\alpha r)$	$\sim k$	Bande parabolique Bande non parabolique	$\frac{(h\nu - E^0)^{3/2}}{h\nu \left( h\nu + E^0 \left( \frac{m_0}{m^*} - 1 \right) \right)^2}$ calcul
Bebb [9]	$r^{\nu-1} \exp\left(-\frac{r}{\nu}\right)$	cste $\sim k$	Bande parabolique	complexe complexe
Pantelides [10]	$\frac{1}{r} \exp(-\alpha r)$	calcul	calcul	calcul

Auteur	Fonction d'onde	Elément de matrice	Structure de bande	$\sigma_{e1}(h\nu)$
Kopylov -Pikhtin [11]	$\frac{1}{r} \exp(-\alpha r)$	cste $\sim k$	bande parabolique	complexe complexe
Jaros [12]	$\frac{1}{r} \exp(-\alpha r)$	$\exp\left(-\frac{2E}{E_p}\right) = n(E)$	bande parabolique	complexe
Monemar [13]	$\exp(-\alpha r)$ $\frac{1}{r} \exp(-\alpha r)$	cste $\sim k$ cste $\sim k$	bande parabolique	Déconvolution spectres expérimentaux
Loualiche [14]	$\exp(-\alpha r)$	calculé $\varphi_{\vec{k}} = x e^{-\lambda r} e^{i\vec{k}r}$	théorie $\vec{k}, \vec{p}$	analytique
Blow Inkson [15]	onde évanescence	calculé	calculé	calculé
Jones Inkson [16]	onde évanescence fonctions Bessel	calculé	calculé calculé +perturbation défaut	calculé
Jaros [17]	Fonctions Green	calculé	calculé	calculé

Nous pouvons voir à travers cette étude que les approximations sont nombreuses. Il a été démontré en particulier que les modifications des états de bande influent beaucoup sur la section efficace [18]. Il est également nécessaire de tenir compte de toute la structure de bandes, reprenant tous les minima des bandes. De plus, la fonction d'onde est souvent approchée. Tous ces points contribuent à rendre les modèles inaptes à une étude fine des sections efficaces de photoionisation sur une grande plage d'énergie.

## IX.2 DLOS

Les sections efficaces des niveaux profonds dans les semiconducteurs peuvent être obtenues en absorption optique, en photocapacité, en photoconductivité et en spectroscopie optique des défauts profonds (DLOS). Dans cette partie, nous nous intéresserons plus particulièrement à cette dernière technique d'où provient un grand nombre de données expérimentales. Le lecteur intéressé par plus de détails pourra consulter les ouvrages référencés [4] et [5].

La technique DLOS consiste en premier lieu à observer des retours à l'équilibre de populations de niveaux sous stimulation optique. Nous considérons par exemple les cinétiques de retour à l'équilibre d'un défaut en concentration totale  $N_T$ . La population  $b(t)$  de porteurs sur le défaut

est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{db(t)}{dt} = - G_n b(t) + G_p [N_T - b(t)] \quad (9.16)$$

où  $G_n$  et  $G_p$  sont les taux d'émission d'électrons et de trous du niveau vers les bandes de conduction et de valence. Nous supposons dans l'équation (9.16) que les défauts sont situés dans une région de charge d'espace (jonction p-n, barrière de Schottky) de sorte qu'il n'y ait pas de porteurs libres et donc de capture par les défauts. Les taux  $G_n$  et  $G_p$  se décomposent en une partie thermique et optique :

$$\begin{aligned} G_n &= g_n + \sigma_n^0 \Phi \\ G_p &= g_p + \sigma_p^0 \Phi \end{aligned} \quad (9.17)$$

où  $\Phi$  est le flux optique et  $\sigma_n^0$ ,  $\sigma_p^0$  les sections efficaces. Le principe de la DLOS (développée par Chantre [5]) est de calculer la dérivée à l'origine  $\left(\frac{db}{dt}\right)_{(t=0)}$ , c'est à dire la dérivée de la population du défaut au début de l'illumination.

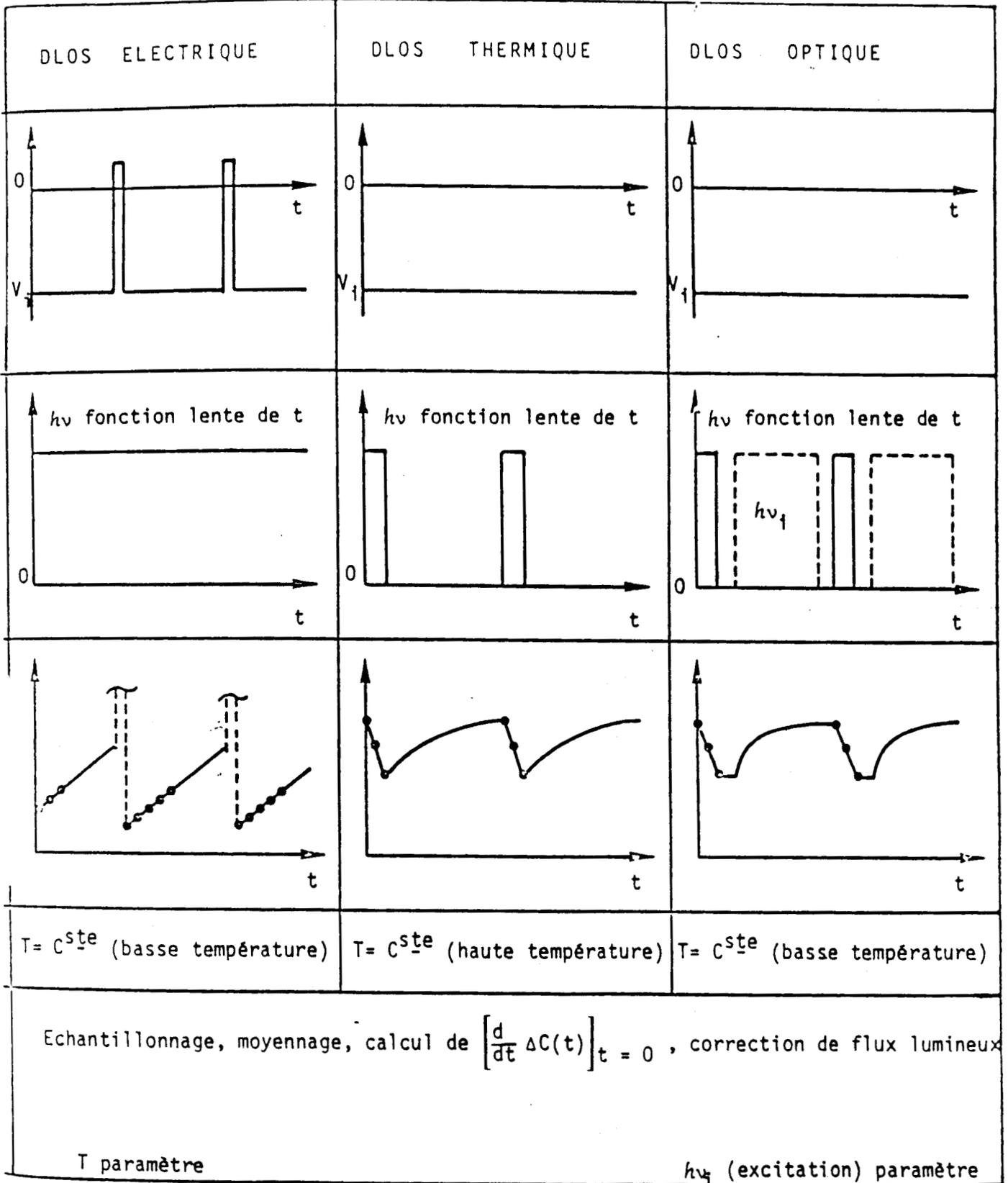
$$\left(\frac{db}{dt}\right)_{(t=0)} = - (g_n + \sigma_n^0 \Phi) b(0) + (g_p + \sigma_p^0 \Phi) [N_T - b(0)] \quad (9.18)$$

Il est alors possible d'éliminer l'une des transitions (vers la bande de valence ou de conduction) par un choix judicieux des conditions initiales ( $b(0) = 0$  ou  $N_T$ ). La dérivée à l'origine est alors proportionnelle à  $N_T$  et  $\sigma^0$ .

$$\left(\frac{db}{dt}\right)_{(t=0)} = \sigma^0 \Phi N_T \quad (9.19)$$

où  $\sigma^0$  représente  $\sigma_n^0$  ou  $\sigma_p^0$ . La dérivée  $\left(\frac{db}{dt}\right)_{(t=0)}$  est obtenue par analyse du transitoire de capacité à la jonction : nous n'insisterons pas sur les détails techniques. Plusieurs types de DLOS ont été mis au point : elles diffèrent sur la manière d'établir les conditions initiales. L'application

**Figure 9.2 :** Séquences expérimentales utilisées pour la mise en oeuvre des divers modes de fonctionnement de la DLOS [5].



de  $b(0)=0$  ou  $N_T$  peut se réaliser par excitation électrique, thermique ou optique (voir figure 9.2). Ces diverses possibilités permettent d'étudier des défauts différents dans des conditions variées.

### IX.3 FORMALISME GENERAL. APPLICATION AUX IMPURETES DE TRANSITION

#### IX.3.1 FORMALISME GENERAL DE LA PARTIE ELECTRONIQUE

Nous allons décrire dans ce paragraphe le formalisme général de la partie électronique de la section efficace de photoionisation. Ce formalisme a été développé particulièrement en référence [18] et [19] pour étudier l'influence des modifications des états de bandes sur la section efficace. Une application aux liaisons pendantes dans Si a été réalisée [20].

Dans la partie IX.1, nous avons déduit l'expression générale de la partie électronique de la section efficace de photoionisation.

$$\sigma(h\nu) = \frac{4\pi^2 c \hbar}{A_0^2 h\nu} \sum_{n,k} |\langle \Psi_d | \Omega_0 | \Psi_{n,k} \rangle|^2 \delta(h\nu - |E_{n,k} - E_d|) \quad (9.20)$$

$$\text{où } \Omega_0 = \frac{e}{mc} \vec{A}_0 \cdot \vec{p}$$

L'équation précédente peut se réécrire :

$$\sigma(h\nu) = \frac{4\pi^2 c \hbar}{A_0^2 h\nu} \left\langle \Psi_d \left| \Omega_0 \left( \sum_{n,k} |\Psi_{n,k}\rangle \langle \Psi_{n,k}| \delta(h\nu - |E_{n,k} - E_d|) \right) \Omega_0 \right| \Psi_d \right\rangle \quad (9.21)$$

Utilisant la relation :

$$\delta(h\nu - |E_{n,k} - E_d|) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \left( \frac{1}{h\nu - |E_{n,k} - E_d| + i\eta} \right) \quad (9.22)$$

et sachant que (cf. chapitre III) la fonction de Green est définie par :

$$G(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{n,k} \frac{|\Psi_{n,k}\rangle \langle \Psi_{n,k}|}{E - E_{n,k} + i\eta} \quad (9.23)$$

Nous en déduisons que :

$$\sigma(h\nu) = - \frac{4\pi^2 c \kappa}{A_0^2 h\nu} \text{Im} \langle \Psi_d | \Omega_0 G(E_d \mp h\nu) \Omega_0 | \Psi_d \rangle \quad (9.24)$$

(+ si transition vers la bande de conduction, - vers la bande de valence).

L'équation (9.24) permet un calcul complet des sections efficaces de photoionisation. Les fonctions de Green sont celles obtenues par les calculs exposés aux chapitres V et VI. De même, ces fonctions de Green permettent d'accéder facilement à la fonction d'onde de l'état lié  $\Psi_d$ . Nous ne tiendrons compte de l'extension de  $\Psi_d$  que jusqu'aux seconds voisins ce qui oblige à étendre les matrices de G et  $\Omega_0$  jusqu'aux troisièmes voisins (comme les états sont très localisés, ces approximations sont justifiées). La matrice de couplage optique sera développée en ne tenant compte que des couplages intraatomiques et interatomiques entre premiers voisins. La procédure de calcul est explicitée en annexe 1.

### IX.3.2 APPLICATION AUX IMPURETES DE TRANSITION.

L'équation (9.24) peut se réécrire (voir références [18,19]):

$$\sigma(h\nu) = - \frac{\beta}{h\nu} \text{Im} \langle \Psi_d | p_z G(E_d \mp h\nu) p_z | \Psi_d \rangle \quad (9.25)$$

$$\text{où } p_z = - i\kappa \frac{\partial}{\partial z} \text{ et } \beta = \frac{4\pi^2 e^2 \kappa}{m^2 c n} \left( \frac{E_{eff}}{E_0} \right)^2$$

si z est l'axe de polarisation. Le rapport  $\frac{E_{eff}}{E_0}$  est le rapport de champ effectif [47]. Il caractérise la modification locale du champ électromagnétique au voisinage du défaut par rapport au champ moyen  $E_0$  dans le cristal. Ce facteur est souvent obtenu empiriquement car sa détermination théorique n'est pas simple.

Les fonctions de Green de l'équation (9.25) ont déjà été calculées (cf. chapitres V et VI). Elles ont été obtenues par un calcul de type Hartree-Fock et donc ne tiennent pas compte des corrélations. De ce fait, les énergies d'ionisation calculées ne sont pas toujours très proches des énergies expérimentales (voir la discussion au chapitre VI). Des corrections des niveaux de 0.5 eV dues aux effets de corrélation sont tout à fait possibles. Cependant, une valeur correcte du seuil de transition optique est nécessaire pour comparer les spectres théoriques et expérimentaux. Par conséquent, si  $E_1$  est l'énergie calculée du niveau, nous avons décalé les fonctions de Green en énergie d'une valeur  $E_L - E_1$  dans le

but de tenir compte des seuils observés. Cette procédure revient à supposer que les fonctions d'onde ne sont pas altérées par le décalage en énergie.

La formule (9.25) ne donne que la partie électronique  $\sigma_e$  de la section efficace de photoionisation. Nous prendrons en compte la contribution vibrationnelle  $W(h\nu)$  dans l'approximation d'un couplage fort (cf. équation 9.13). Finalement, la section efficace totale est obtenue par convolution de la contribution électronique  $\sigma_e$  par  $W(h\nu)$  [4] :

$$\sigma(h\nu) = \frac{1}{h\nu} \int_0^{\infty} (2\pi\mu_2)^{-1/2} \epsilon \sigma_e(\epsilon) \exp\left(-\frac{(h\nu - \epsilon - d_{FC})^2}{2\mu_2}\right) d\epsilon \quad (10.30)$$

$$\text{avec } \mu_2 = d_{FC} \hbar\omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)$$

$d_{FC}$  et  $\hbar\omega$  sont ajustés pour avoir le meilleur accord entre la théorie et l'expérience (la valeur numérique de  $\hbar\omega$  n'est pas importante car les expériences ont été réalisées à haute température). Pour l'application au cas particulier de InP, nous avons pris  $n=3.1$  et  $\frac{E_{eff}}{E_0} = 3.87$  [47]. Comme la valeur absolue de rapport de champ effectif est approchée et comme la précision des mesures absolues en DLOS est de l'ordre de 50%, nous avons multiplié chaque spectre théorique par un facteur constant pour obtenir le meilleur accord avec l'expérience. Des valeurs proches de l'unité seront obtenues ce qui confirme la validité de notre approche.

Comme nous le verrons dans la partie suivante, nous avons appliqué cette technique à l'étude de plusieurs impuretés de transition dans InP. Les transitions observées expérimentalement se font du niveau fondamental du défaut dans l'état initial vers le niveau fondamental ou un niveau excité du défaut dans son état final. Il n'est pas évident a priori qu'une théorie à un électron puisse rendre compte de telles transitions. En effet, la fonction d'onde du système dans notre calcul de type Hartree-Fock correspond à un déterminant de Slater (voir chapitre III). Mais il est possible de construire d'autres déterminants de Slater avec lesquels il y aura des éléments de matrice de l'Hamiltonien multiélectronique. Par exemple, dans le cas des impuretés de transition, des déterminants de Slater peuvent être formés à partir des excitations des électrons  $e$  et  $t_2^*$  (pour plus de détails, voir en référence [48]). La fonction d'onde totale du système sera donc une combinaison de déterminants de Slater. Par chance, dans les cas qui nous concerneront, les fonctions d'onde des systèmes étudiés (états fondamentaux ou excités) correspondront toujours à des déterminants simples de Slater, même quand l'interaction de configuration

est prise en compte. Par conséquent, une transition monoélectronique  $e \rightarrow t_2^*$  décrit raisonnablement une transition interne.

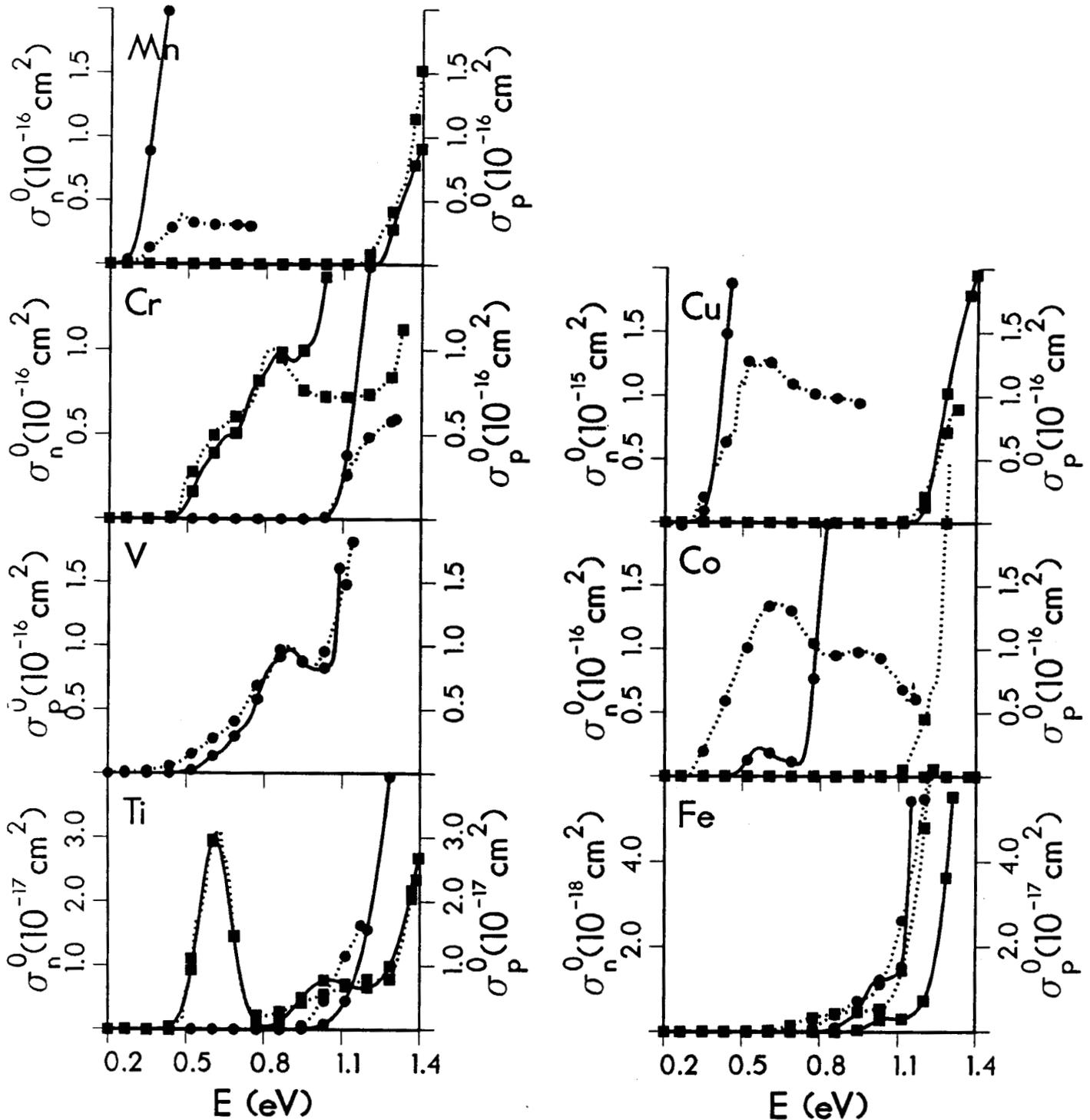
#### IX.4 RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie, le modèle théorique qui vient d'être défini est appliqué à l'étude des éléments de la troisième série de transition dans InP. Les spectres expérimentaux ont été obtenus par Brémond, Guillot et Nouailhat [3]. Les sections efficaces expérimentales et théoriques sont représentées sur la figure 9.3. Les lignes continues correspondent aux spectres théoriques, les lignes en pointillés aux spectres expérimentaux. Les sections efficaces de photoionisation  $\sigma_n^0$  et  $\sigma_p^0$  du titane, chrome, manganèse, cobalt et cuivre ont été déterminées par DL0S en valeur absolue. Pour le vanadium, seul  $\sigma_p^0$  a été obtenu expérimentalement ( $\sigma_n^0$  est à une amplitude très faible).

Les spectres de sections efficaces de photoionisation de la figure 9.3 sont caractérisés par des formes assez compliquées démontrant que différents types de transitions sont possibles. Le processus de photoionisation correspond à une transition du niveau fondamental d'un défaut dans son état initial vers le niveau fondamental ou un niveau excité du défaut dans son état final (état ionisé). De ce fait, nous pouvons déduire de l'analyse des spectres des diagrammes d'énergie représentant les différentes transitions observées. Les diagrammes résultant de l'analyse des sections efficaces de photoionisation des ions de la troisième série de transition sont reportés sur les figures 9.4 à 9.8. Les transitions sont schématisées par une flèche (de la bande de valence vers le niveau pour  $\sigma_p^0$  et de la bande de conduction vers le même niveau pour  $\sigma_n^0$ ). Par exemple, quand un niveau excité existe dans l'état final, la section efficace de photoionisation est la somme de deux contributions - une pour l'état fondamental, une autre pour l'état excité -, dont les seuils de transition sont distants de la valeur de l'énergie d'excitation du défaut dans l'état ionisé. Dans ce cas, la seconde contribution est représentée par une autre flèche de la bande correspondante vers l'état excité.

Les structures dans les bandes de valence et de conduction peuvent être également à l'origine de particularités dans le spectre de section efficace de photoionisation. Une structure comme le minimum de la bande de conduction au point L de la zone de Brillouin est observée. De même, des états résonants dans les bandes de valence et de conduction peuvent être à

**Figure 9.3 :** Sections efficaces de photoionisation en valeur absolue  $\sigma_n^0$  ( $\square$ ) et  $\sigma_p^0$  ( $\bullet$ ) : les spectres théoriques sont en traits continus, les spectres expérimentaux en traits pointillés. Les conditions de température utilisées pour  $\sigma_n^0$  et  $\sigma_p^0$  sont respectivement : Ti, 209 K, 258 K; V, 89 K; Cr, 89 K, 157 K; Mn, 80 K, 80 K; Fe, 218 K, 251 K; Co, 81 K, 81 K; Cu, 82 K, 82 K. Les paramètres utilisés pour le calcul théorique sont résumés dans le tableau 9.1 (conclusion, page 180).



l'origine de pics intenses. Du calcul en fonctions de Green, nous avons déduit que seuls les états  $t_2^*$  et  $t_2$  pouvaient être résonants respectivement dans les bandes de conduction et de valence. Sur les diagrammes, nous avons représenté ces structures par les niveaux correspondants dans les bandes.

La valeur absolue des sections efficaces  $\sigma_n^0$  et  $\sigma_p^0$  est une autre source importante d'informations, en particulier pour déterminer la symétrie des états. De l'analyse des spectres expérimentaux et théoriques, nous avons tiré les conclusions suivantes dans le cas d'une ionisation simple (ne faisant pas intervenir d'état excité). Dans le cas où un niveau de symétrie e est impliqué dans la transition,  $\sigma_n^0$  a une amplitude très faible, typiquement de l'ordre de  $10^{-18}$ - $10^{-19}$  cm<sup>2</sup>, dans la première partie du spectre puis montre un accroissement important pour les transitions vers la bande L. Dans cette même situation,  $\sigma_p^0$  a une valeur absolue plus importante entre  $10^{-16}$  et  $10^{-17}$  cm<sup>2</sup>.

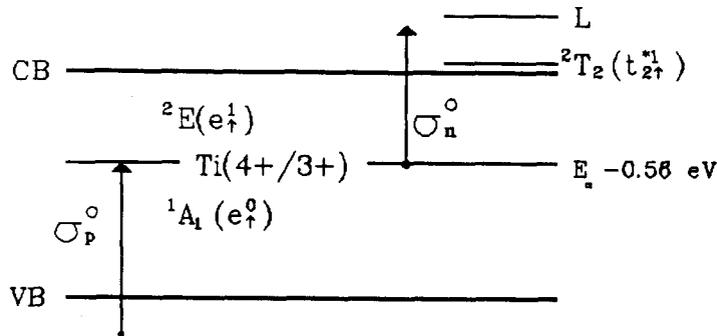
Quand un niveau  $t_2^*$  antiliant est impliqué,  $\sigma_p^0$  et  $\sigma_n^0$  sont tous les deux dans la gamme  $10^{-16}$ - $10^{-17}$  cm<sup>2</sup>. La très faible valeur absolue de  $\sigma_n^0$  dans le cas d'un état e est due au fait que le bas de bande de conduction a un caractère "s" important et qu'une transition d $\rightarrow$ s est interdite. Pour les états  $t_2^*$ , l'importante délocalisation des états "d" avec les orbitales du cristal contribue à l'obtention d'une forte valeur absolue. Nous allons maintenant examiner en détail les résultats pour chaque impureté de transition.

#### X.4.1 Ti(4+/3+)

Le titane dans InP est caractérisé par un niveau profond habituellement interprété comme le niveau donneur Ti(4+/3+). Des travaux récents localisent le niveau à  $E_c - 0.62$  eV [21,22], ou à  $E_c - 0.56$  eV par DLTS [23], et à  $E_c - 0.53$  eV en utilisant des mesures d'effets Hall [24]. Le calcul en fonctions de Green donne un niveau Ti(4+/3+) très proche du résultat expérimental. Par conséquent, les configurations électroniques sont respectivement  $e_{\uparrow}^0$  et  $e_{\uparrow}^1$  pour  $Ti^{4+}$  et  $Ti^{3+}$  ce qui signifie qu'un électron de type e est impliqué dans la photoionisation.

Les résultats de la figure 9.3 montrent un très bon accord entre la théorie et l'expérience.  $\sigma_p^0$  monte rapidement après le seuil d'ionisation pour être dans la gamme  $10^{-16}$  cm<sup>2</sup> alors que  $\sigma_n^0$  est inférieur à  $10^{-17}$  cm<sup>2</sup> dans une grande partie du spectre (0.8 à 1.3 eV). Comme nous en avons discuté précédemment, cette dissymétrie est une caractéristique d'un niveau de

**Figure 9.4 :** Diagramme d'énergie déduit de l'analyse des spectres expérimentaux et théoriques pour Ti(4+/3+).



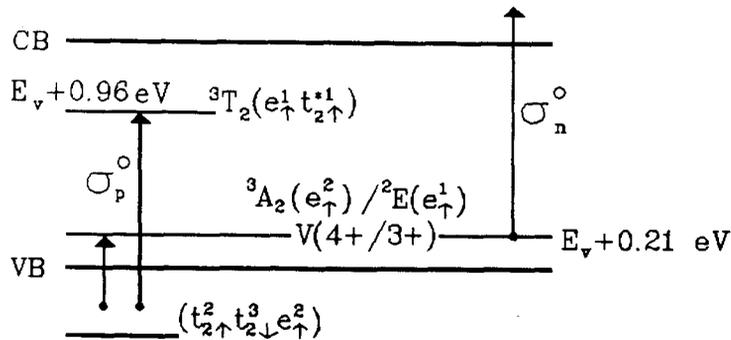
symétrie e. La transition vers le bas de bande L est clairement observée sur le spectre de  $\sigma_n^0$  vers 1.3 eV : l'amplitude de la section efficace de photoionisation croît rapidement indiquant que la transition  $e(d) \rightarrow L$  est permise.

Le premier pic sur la courbe  $\sigma_n^0$  ayant un maximum vers 0.62 eV a déjà été interprété comme une transition vers un état excité en résonance dans la bande de conduction [23]. Les expériences d'absorption optique [23] mettent en évidence deux raies sans phonon à 0.5472 eV et 0.5507 eV. Du calcul de fonctions de Green, nous trouvons que les états  $t_2^*$  sont en résonance dans la bande de conduction et qu'ils donnent effectivement naissance à un pic important dans la section efficace de photoionisation. Par conséquent, l'interprétation du pic comme la résonance de l'état excité  ${}^2T_2$  dans la bande de conduction est confirmée par la théorie. De plus, la présence d'une telle résonance dans une bande confirme que l'introduction des modifications soumises aux ondes de Bloch dans la proximité du défaut a une grande influence sur la section efficace de photoionisation [18].

#### IX.4.2 V(4+/3+)

Contrairement au vanadium dans GaAs, le vanadium dans InP n'a pas été intensivement étudié [1]. Du calcul en fonctions de Green, un seul niveau est prédit à 0.26 eV. Des expériences de DLTS et de photoluminescence, un

**Figure 9.5 :** Diagramme d'énergie déduit de l'analyse des spectres expérimentaux et théoriques pour  $V(4+/3+)$ .



niveau à 0.21 eV de la bande de valence a été observé et interprété comme le niveau donneur  $V(4+/3+)$  du vanadium [23] : ceci est en parfait accord avec nos résultats théoriques. Comme les configurations électroniques de  $V^{4+}$  et  $V^{3+}$  sont respectivement  $2E(e_\uparrow^1)$  et  $3A_2(e_\uparrow^2)$ , un électron de type e est encore impliqué dans la photoionisation. Par conséquent, les mêmes conclusions que pour Ti peuvent être faites. Par exemple, la section efficace  $\sigma_n^0$  est très difficile à mesurer parce qu'elle est au moins de deux ordres de grandeur plus petite que  $\sigma_p^0$ . Effectivement, nous avons trouvé que la section efficace de photoionisation calculée  $\sigma_n^0$  a une valeur absolue dans la gamme  $10^{-18} \text{ cm}^2$ , confirmant ainsi l'expérience. Par contre,  $\sigma_p^0$  est de l'ordre de  $10^{-16} \text{ cm}^2$  et nous pouvons voir sur la figure 9.3 que la courbe théorique reproduit la courbe expérimentale avec précision.

Le spectre théorique est en fait la somme de deux contributions. La première, correspondant à la photoionisation vers l'état fondamental  $3A_2$  de  $V^{3+}$ , rend compte de la courbe expérimentale jusque  $h\nu \approx 0.9 \text{ eV}$  mais continue à décroître après cette valeur au lieu d'augmenter rapidement. Donc, la seconde contribution doit provenir nécessairement d'une transition vers un état excité de  $V^{3+}$ . L'analyse des données de luminescence [1] suggère que l'état excité est  $3T_2$ , l'énergie de transition  $3A_2 \rightarrow 3T_2$  étant de 0.70 eV (déplacée de l'énergie d'ionisation 0.21 eV, ceci explique le seuil observé). Dans un schéma à un électron, l'état excité  $3T_2$  a une

configuration  $e\uparrow t_2^*1\uparrow$  correspondant au transfert d'un électron de l'orbitale  $e\uparrow$  vers l'orbitale  $t_2^*\uparrow$ . Nous avons donc ajouté à la première contribution la section efficace de photoionisation pour la transition de la bande de valence vers l'état  $t_2^*\uparrow$  de  $V^{3+}$  : le bon accord avec l'expérience confirme l'influence de l'état excité  ${}^3T_2$  de  $V^{3+}$ .

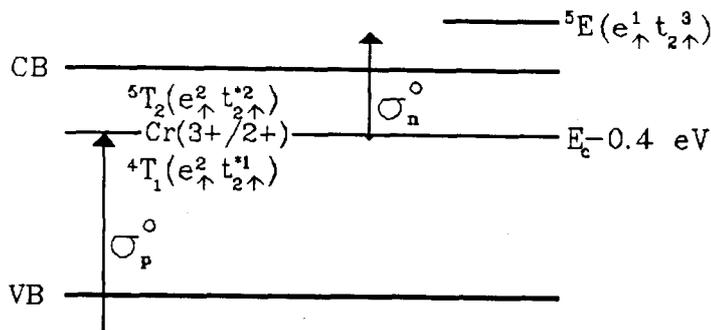
Un autre point important à mettre en évidence est le fait que le pic vers 0.88 eV soit déjà décrit par la première contribution. En réalité, ce pic correspond à la résonance de l'état liant  $t_2$  dans la bande de valence dans notre calcul en fonctions de Green. Cela donne une nouvelle interprétation simple de cette résonance : l'existence d'états  $t_2$  dans la bande de valence est pour la première fois observée expérimentalement. Ce résultat prouve à nouveau que l'intégration des résonances est nécessaire pour la description des sections efficaces de photoionisation des défauts profonds.

#### IX.4.3 Cr(3+/2+)

Dans InP, les états de charge  $Cr^{2+}$  et  $Cr^{4+}$  ont été identifiés par RPE (Résonance Paramagnétique Electronique). Un niveau interprété comme Cr(3+/2+) a été observé par DLTS [26] à  $E_c - 0.4$  eV. Le niveau donneur relatif au chrome a été trouvé à  $E_v + 0.55$  eV en utilisant des mesures d'effets Hall dépendant de la température [24]. Comme nous pouvons le voir au chapitre VII, les niveaux prédits par notre calcul sont Cr(4+/3+), Cr(3+/2+) et Cr(2+/1+). Si l'énergie du niveau Cr(3+/2+) est bien donnée, un écart important apparaît pour Cr(4+/3+) : ceci peut être attribué principalement aux effets de corrélation.

Le niveau observé par DLOS est Cr(3+/2+) pour lequel à la fois  $\sigma_p^0$  et  $\sigma_n^0$  ont été mesurés dans la gamme  $10^{-16}$  cm<sup>2</sup>. Le calcul prédit respectivement les configurations  ${}^4T_1(e\uparrow t_2^*1\uparrow)$  et  ${}^5T_2(e\uparrow t_2^*2\uparrow)$  pour  $Cr^{3+}$  et  $Cr^{2+}$ . Bien que les bonnes tendances soient données - en particulier, la même valeur absolue est obtenue pour  $\sigma_p^0$  et  $\sigma_n^0$  -, les sections efficaces de photoionisation calculées ne rendent pas compte aussi bien de l'expérience. Pour  $\sigma_p^0$ , le spectre correspond à la photoionisation d'un trou vers la bande de valence. La section efficace calculée  $\sigma_p^0$  concorde au début avec la section expérimentale mais croit trop rapidement dans la suite : néanmoins, il est souvent difficile de comparer dans cette gamme d'énergie - vers 1.4 eV - car la précision de la courbe expérimentale devient moins bonne.

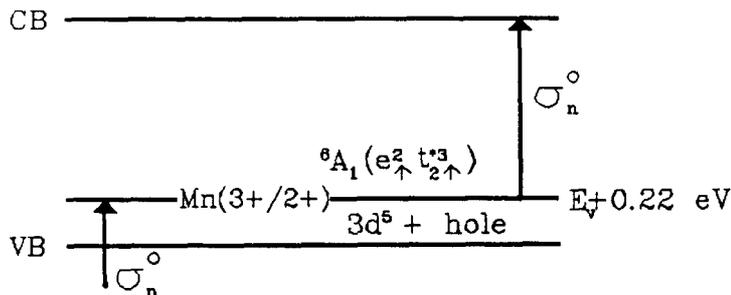
**Figure 9.6 :** Diagramme d'énergie déduit de l'analyse des spectres expérimentaux et théoriques pour Cr(3+/2+).



Pour  $\sigma_n^o$ , la section efficace de photoionisation est caractérisée par un pic important dont le maximum se situe vers 0.8 eV et qui a été attribué au niveau  $5E(e\uparrow t_2^*3)$  en résonance dans la bande de conduction. Notre calcul monoélectronique ne peut rendre compte d'une telle résonance. En effet, dans notre modèle,  $\sigma_n^o$  est la somme de deux contributions. La première est obtenue pour une transition entre un état  $t_2^*$  et la bande de conduction. La deuxième correspond à la transition d'un électron du niveau profond e vers le niveau profond  $t_2^*$ . Cette transition interne ne contribue à la section efficace de photoionisation que par un pic delta pour l'énergie de radiation égale à l'énergie de transition interne (ce pic est néanmoins élargi en gaussienne par le couplage électron-phonon). Par conséquent, nous avons ajouté à la première contribution une gaussienne dont l'intensité est donnée par l'élément de matrice entre les niveaux e et  $t_2^*$ . Dans un modèle plus complet tenant compte des effets multiélectroniques, l'état excité  $5E$  se couplera avec les autres états où un électron est excité dans la bande de conduction, expliquant la résonance observée.

Cette procédure mène à la courbe reproduite sur la figure 9.3 : un très bon accord est obtenu jusqu'à  $h\nu = 1.0 \text{ eV}$  mais la courbe calculée croit trop rapidement par la suite. Deux raisons peuvent être avancées pour un tel désaccord. Premièrement, la bande de conduction n'est pas très bien décrite dans la technique semi-empirique de liaisons fortes utilisée, en particulier au niveau des masses effectives (le seuil à 1.3 eV correspond à

**Figure 9.7 :** Diagramme d'énergie déduit de l'analyse des spectres expérimentaux et théoriques pour Mn(3+/2+).



une transition vers la vallée X de la bande de conduction et la densité d'états devrait être plus faible). Deuxièmement, la modification des états de bande induite par la résonance devrait être estimée.

#### IX.4.4 Mn(3+/2+)

Le manganèse dans les composés III-V est un cas très intéressant à cause de ses propriétés particulières. Dans GaAs par exemple, le manganèse est caractérisé par une très haute limite de solubilité et est observé dans l'état Mn<sup>2+</sup> par RPE. Dans l'état neutre, le manganèse est dominé par un caractère hydrogénoïde correspondant à la configuration 3d<sup>5</sup> + trou : l'évidence de ce comportement est fournie par les études d'absorption infrarouge [27] et plus récemment de résonance de spin électronique [28]. La situation pour l'impureté de manganèse dans InP est sans doute très proche.

Dans InP, le niveau accepteur Mn<sup>3+/2+</sup> est localisé à 220 meV au dessus du sommet de bande de valence. Le spectre de photoionisation est caractérisé par des lignes proches du seuil de transition [29] comme dans GaAs. Concernant le calcul en fonctions de Green, les niveaux et les sections efficaces de photoionisation (figure 9.3) sont obtenus en supposant que l'impureté a un caractère de défaut profond dans les deux états de charge, c.à.d que l'impureté est respectivement dans la configuration <sup>5</sup>T<sub>2</sub> (e<sup>2</sup> t<sup>2</sup>) et

${}^6A_1(e\uparrow t_2^*3\uparrow)$  pour  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{2+}$ .

L'énergie calculée du niveau accepteur est très éloignée de la valeur expérimentale ( il faut noter cependant que les effets multi-électroniques tendent à stabiliser  $Mn^{2+}$ , réduisant l'énergie d'ionisation ). La section efficace de photoionisation  $\sigma_p^0$  calculée avec l'hypothèse précédente diverge absolument du spectre expérimental. Par conséquent, il est normal de supposer que le manganèse se comporte dans InP comme dans GaAs, ayant la structure  $3d^5 + \text{trou}$ . Le fait que  $\sigma_p^0$  soit bien décrit par le modèle de Lucovsky [30] basé sur l'hypothèse d'une fonction d'onde hydrogénoïde confirme cette conclusion.

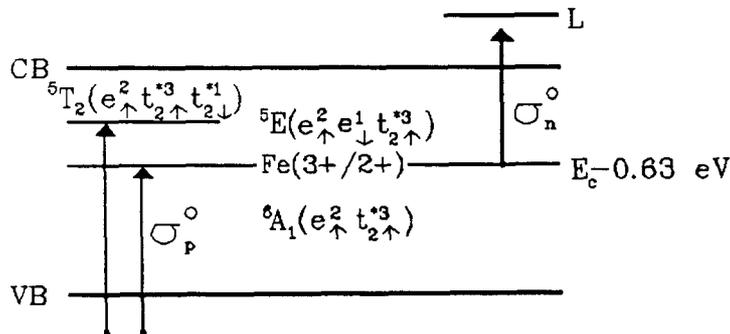
#### IX.4.5 Fe(3+/2+)

Le fer est sans doute l'impureté la plus étudiée dans InP parce qu'il est utilisé comme dopant pour obtenir des substrats semi-isolants. En effet, il est caractérisé par un niveau  $Fe(3+/2+)$  à  $E_c - 0.63$  eV observé par mesures DLTS [31], confirmant les études d'effet Hall [32-34], de photopacité [35] et de photoconductivité [36-39]. La luminescence de  $InP:Fe^{2+}$  a quatre lignes zero phonon autour de 0.35 eV qui sont interprétées comme la transition  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$  de  $Fe^{2+}$  [40].

De notre calcul de fonctions de Green, seuls deux états de charge sont possibles,  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$  ayant respectivement les configurations électroniques  ${}^6A_1(e\uparrow t_2^*3\uparrow)$  et  ${}^5E(e\uparrow e\downarrow t_2^*3\uparrow)$ . Dans un schéma à un électron, la transition interne  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$  correspond à une transition  $e\downarrow \rightarrow t_2^*\downarrow$ . Les sections efficaces de photoionisation expérimentales obtenues par DLOS ont déjà été présentées et en partie analysées en référence [41]. Comme l'électron impliqué dans la transition est un électron d'une orbitale de type e, le spectre  $\sigma_n^0$  a une très faible amplitude, dans la gamme  $10^{-18}$  cm<sup>2</sup>, sauf quand la transition s'opère vers la bande L pour  $h\nu > 1.2$  eV. Ce résultat est confirmé totalement et précisément par la théorie (le seuil de transition vers la bande L étant légèrement déplacé).

Un très bon accord est également obtenu pour  $\sigma_p^0$ . De l'analyse du spectre expérimental  $\sigma_p^0$  et par comparaison avec les autres données, la section efficace de photoionisation calculée est en réalité la somme de deux contributions, l'une pour la photoionisation de la bande de valence vers

**Figure 9.8 :** Diagramme d'énergie déduit de l'analyse des spectres expérimentaux et théoriques pour Fe(3+/2+).



l'état fondamental de  $\text{Fe}^{2+}$  ( ${}^5E$ ) et l'autre pour la transition vers l'état excité  ${}^5T_2$  de  $\text{Fe}^{2+}$ . Les deux contributions sont séparées par l'énergie observée de la transition  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ . Le spectre obtenu concorde bien avec le spectre expérimental confirmant l'analyse résumée sur la diagramme 9.8.

#### IX.4.6 Co(3+/2+)

Le cobalt est aussi un cas particulier dans la série des ions 3d dans InP comme nous allons le voir dans la suite. Comme dans GaAs et GaP, il n'y a pas d'évidence expérimentale d'existence du cobalt neutre. En revanche,  $\text{Co}^{2+}$  est observé en RPE [42]. En photoluminescence, les transitions  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  et  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  de  $\text{Co}^{2+}$  sont observées respectivement à 0.474 et 0.786 eV [43]. Le cobalt dans InP est connu pour être à l'origine d'un défaut profond à  $E_v + 0.24 \text{ eV}$  [44] qui peut être attribué à  $\text{Co}(3+/2+)$ . Les configurations électroniques de  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  habituellement admises sont  ${}^5E(e^2 e_1 t_2^3)$  et  ${}^4A_2(e^2 e_1 t_2^3)$  pour lesquelles le spin est maximum. Nous avons vu auparavant que notre calcul en fonctions de Green prédit le cobalt neutre dans une configuration de bas spin  ${}^3T_1(e^2 e_1 t_2^3)$  parce que les niveaux  $e_1$  sont dans la bande de valence et sont donc totalement occupés par des électrons.

Essayant d'obtenir le meilleur accord possible, nous avons basé notre calcul de la section efficace de photoionisation sur l'analyse de la référence [44]. Nous avons utilisé l'hypothèse que le cobalt neutre est dans une configuration de haut spin. Cela suppose implicitement que la

transition concerne un état de symétrie e. D'autre part, le pic vers 0.7 eV est habituellement interprété comme la transition vers l'état excité  ${}^4T_2$  de  $Co^{2+}$ .

Les résultats de la figure 9.3 montrent un désaccord important entre la théorie et l'expérience. La principale divergence concerne  $\sigma_n^0$ . Comme prévu, la section efficace calculée  $\sigma_n^0$  a une amplitude maximale de l'ordre de  $10^{-18}$  cm<sup>2</sup> en accord avec le fait qu'un électron de type e est impliqué dans la transition. Comme la courbe expérimentale  $\sigma_n^0$  atteint une amplitude de  $10^{-16}$  cm<sup>2</sup>, nous pouvons conclure que la transition ne concerne pas un électron de type e. Par conséquent, la configuration électronique du cobalt n'est pas celle habituellement admise. Dans une première approche, deux solutions sont possibles. La première est de supposer que le cobalt neutre est dans une configuration de bas spin comme le prédit notre calcul. Malheureusement, dans ce cas le niveau calculé  $Co(3+/2+)$  est très éloigné de la valeur expérimentale. De plus, un premier essai pour calculer la section efficace en utilisant cette hypothèse ne donne pas un meilleur accord. La seconde solution consiste à considérer que le cobalt neutre a une structure  $3d^7 + \text{trou}$  comme pour le manganèse. Une comparaison des spectres du cobalt et du manganèse montre que cette hypothèse n'est pas impossible. Dans tous les cas, des expériences supplémentaires sont nécessaires pour une meilleure compréhension de la structure électronique du cobalt neutre.

#### IX.4.7 Cu

Le cas du cuivre dans InP est beaucoup plus obscur. En dépit de nombreux travaux sur le cuivre dans les composés III-V, la position du cuivre en site substitutionnel n'est pas clairement établie [45]. Nous considérerons seulement ici le niveau situé à  $E_v + 0.3$  eV [45] et dénommé  $Cu_A$  dans la littérature. De notre calcul en fonctions de Green, plusieurs états de charge sont possibles si bien que l'identification est difficile. Nous avons essayé d'attribuer le niveau  $Cu_A$  au niveau double accepteur  $Cu(2+/1+)$  comme dans GaAs [46]. Nous n'obtenons pas un bon accord. D'autres travaux expérimentaux sont nécessaires pour une meilleure compréhension du cuivre dans InP.

#### IX.5 CONCLUSION

Les sections efficaces de photoionisation des impuretés 3d dans InP obtenues par DLDS ont été analysées en valeur absolue en utilisant une nouvelle technique de fonctions de Green. Cette analyse permet de dresser des diagrammes clairs des niveaux énergétiques du titane, vanadium, chrome et fer dans InP. Il apparaît que le manganèse et le cobalt n'ont pas les

structures électroniques habituellement admises.

TABLE 9.1 : Paramètres principaux utilisés ou obtenus par le calcul théorique :  $d_{FC}$  ,  $d_{FCi}$  sont les paramètres de Franck-Condon relatifs respectivement aux états fondamentaux et aux états excités ;  $E_{T_i}$  énergie utilisée pour la transition interne ;  $f$  est le facteur multiplicatif (voir le texte) ; les énergies des raies sans phonon (ZPL) des transitions internes obtenues par photoluminescence (PL) ou absorption optique (OA) ; les configurations électroniques déduites des analyses.

niveau	Ti <sup>4+/3+</sup>	V <sup>4+/3+</sup>	Cr <sup>3+/2+</sup>	Mn <sup>3+/2+</sup>	Fe <sup>3+/2+</sup>	Co <sup>3+/2+</sup>	Cu <sub>A</sub>
$E_C - E_T$ (eV)	0.56		0.4		0.63		
$E_T - E_V$ (eV)		0.21		0.22		0.24	0.3
$d_{FC}$ (eV)	0.175	0.065	0.075	0.075	0.035	0.075	0.075
$E_{T_i}$ (eV)	0.52	0.96	0.70		1.1	0.72	
$d_{FCi}$ (eV)	0.175	0.075	0.075		0.035	0.075	
$f$	0.61	1.1	1.4	1	1	1	1
transition interne seuil vu par DLOS	${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ Ti <sup>3+</sup> ; 0.53	${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ V <sup>3+</sup> ; 0.96	${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ Cr <sup>2+</sup> ; 0.75		${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ Fe <sup>2+</sup> ; 1.05	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ Co <sup>2+</sup> ; 0.72	

ZPL expériences P.L. ou O.A.	0.547 0.550 [23]	0.7054 [1]	0.756 [49]		0.348 [40]	0.474 [43]	
configuration	$e\uparrow$ $e\uparrow$	$e\uparrow$ $e\uparrow$	$e\uparrow t_2^1\uparrow$ $e\uparrow t_2^1$	$e\uparrow t_2^2\uparrow?$ $e\uparrow t_2^3\uparrow$	$e\uparrow t_2^3\uparrow$ $e\uparrow t_2^3\uparrow e\downarrow$	$e\uparrow t_2^3\uparrow e\downarrow?$ $e\uparrow t_2^3\uparrow e\downarrow$	?

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] B.Clerjaud  
J.Phys.C 18, 3615 (1985)
- [2] G.Martinez  
"14<sup>th</sup> Conference on Defects in Semiconductors" Paris (1986)
- [3] G.Brémont, G.Guillot et A.Nouailhat  
à publier
- [4] J.Bourgoin et M.Lannoo  
"Point Defects in Semiconductors II"  
Springer Series in Solid State Sciences 35
- [5] A.Chantre  
Thèse d'état, Université de Grenoble (1979)
- [6] Eagles
- [7] G.Lukovsky  
Solid State Commun. 3, 299 (1981)
- [8] H.G.Grimmeis et B.Skarstam  
Phys.Rev.B 23, 1947 (1981)
- [9] H.B.Bebb  
Phys.Rev.B 185, 116 (1969)
- [10] S.T.Pantelidés et J.Bernholc  
"Proceedings of the International Conference on Radiation Effects in  
Semiconductors"  
Dubrovnik (1976) édité par N.B.Urli et J.W.Corbett (IOP Bristol,  
1977), p465
- [11] A.A.Kopylov et A.N.Pikhtin  
Sov.Phys, Solid.State 16, 1200 (1975)

- [12] M.Jaros  
Phys.Rev.B 16, 3694 (1977)
- [13] B.Moneman et L.Samuelson  
Phys.Rev.B 18, 809 (1977)
- [14] S.Loualiche, A.Nouailhat, G.Guillot et M.Lannoo  
Phys.Rev.B 30, 5822 (1984)
- [15] K.J.Blow et J.C.Inkson  
J.Phys.C 13, 359 (1980)
- [16] I.L.Jones et J.C.Inkson  
Solid State Commun. 51, 59 (1984)
- [17] P.W.Banks, S.Brand et M.Jaros  
J.Phys.C 13, 6167 (1980)
- [18] J.Petit, G.Allan et M.Lannoo  
Phys.Rev.B 33, 8595 (1986)
- [19] J.Petit  
Thèse de doctorat, Université de Lille I, 1985
- [20] J.Petit, M.Lannoo et G.Allan  
Solid State Commun. 60, 861 (1986)
- [21] C.D.Brandt, A.M.Hennel, L.M.Pawlowicz, Y.T.Wu, T.Bryskiewicz,  
J.Lagowski, H.C.Gatos  
Appl.Phys.Lett. 48, 1162 (1986)
- [22] G.W.Iselev, B.S.Ahern  
Appl.Phys.Lett. 48, 1656 (1986)
- [23] G.Bremond, G.Guillot, A.Nouailhat, B.Lambert, Y.Toudic, M.Gauneau,  
B.Deveaud  
Proc. 14<sup>th</sup> Int. Conf. on Defects in Semiconductors  
Ed. H.J. Von Bardeleben (Trans.Tech.Publications Ltd, Switzerland)  
Material Science Forum, vol 10-12, 657 (1986)
- [24] B.Lambert, Y.Toudic, R.Coquille, G.Grandpierre and M.Gauneau  
Proc. 14<sup>th</sup> Int. Conf. on Defects in Semiconductors

Ed. H.J.Von Bardeleben (Trans. Tech. Publications Ltd, Switzerland)

Materials Science Forum, vol 10-12, 651 (1986)

[25] B.Deveaud, B.Plot, B.Lambert, G.Bremond, G.Guillot, A.Nouailhat,  
B.Clerjaud, C.Naud

J.Appl.Phys. 59, 3126 (1986)

[26] G.Bremond, G.Guillot, A.Nouailhat, G.Picoli

J.Appl.Phys. 59, 2038 (1986)

[27] R.A.Chapman and W.G.Hutchinson

Phys.Rev.Lett. 18, 443 822 (E) (1967)

[28] J.Schneider, U.Kaufmann, W.Wilkening and B.Baeumler, F.Kohl

Phys.Rev.Lett. 58, 240 (1987)

[29] B.Lambert, B.Clerjaud, C.Naud, B.Deveaud, G.Picoli and Y.Toudic

J.Electon.Mater. a 14, 1141 (1985)

[30] G.Lucovsky

Solid State Comm. 3, 229 (1965)

[31] G.Bremond, A.Nouailhat, G.Guillot and B.Cockayne

Electron. Lett. 17, 55 (1981)

[32] O.Mitzuno, H.Watanabe

Electron. Lett. 11, 118 (1972)

[33] K.P.Pande, G.G.Roberto

J.Phys.C: Solid State Phys. 9, 2899 (1976)

[34] G.W.Iseler

GaAs and Related Compounds 1978

p. 144 (Inst. Phys. Conf. Ser. 45) (1979)

[35] N.S.Grushko, A.A.Gutkin

Sov.Phys.Semicond. 8, 1179 (1975)

[36] G.G.Kovalevskya, V.I.Alyushina, S.V.Slobodchikov

Sov.Phys.Semicond. 8, 1217 (1975)

- [37] S.Fung, R.J.Nicholas, R.A.Stradling  
J.Phys.C: Solid State phys. 12, 5145 (1979)
- [38] D.C.Look  
Solid State Commun. 33, 237 (1980)
- [39] D.C.Look  
Phys.Rev.B 20, 4160 (1979)
- [40] W.H.Koschel, U.Kaufmann, S.G.Bishop  
Solid State Commun. 21, 1069 (1977)
- [41] G.Bremond, A.Nouailhat, G.Guillot, B.Cockayne  
Solid State Commun. 41, 477 (1982)
- [42] B.Lambert, B.Deveaud, Y.Toudic and B.Clerjaud  
Physica B 116, 467-9 (1983)
- [43] M.S.Solnick, P.J.Dean, P.R.Tapster, D.J.Robbins, B.Cockayne, W.R.Mac  
Ewan  
J.Lumin. 25/26, 241-4 (1981)
- [44] P.Rojo, P.Leyral, A.Nouailhat, G.Guillot, B.Lambert, B.Deveaud,  
R.Coquille  
J.Appl.Phys. 55, 395 (1984)
- [45] N.Kullendorff, L.Jansson, L.A.Ledebo  
J.Appl.Phys. 54, 3203 (1983)
- [46] Z.G.Wang, H.P.Gislason, B.Monemar  
J.Appl.Phys. 58, 230 (1985)
- [47] D.L. Dexter  
Solid State Physics  
édité par F.Seitz et D.Turnbull (Academic, New York, 1958), vol. 6.
- [48] J.S. Griffith  
"The Theory of Transition Metal Ions"  
Cambridge University Press
- [49] B. Clerjaud, C. Naud, G. Picoli, Y. Toudic  
J.Phys.C 17, 6469 (1984)

## CHAPITRE X

### IMPURETES DE TRANSITION ET DISCONTINUITES DE BANDES AUX HETEROJONCTIONS

Au chapitre VIII, nous avons mis en évidence des lois empiriques simples reliant des données spectroscopiques des impuretés de transition avec des grandeurs caractérisant le cristal semiconducteur. L'objet de ce chapitre est d'étudier une autre relation empirique très intéressante mise en évidence récemment par plusieurs auteurs et pour laquelle plusieurs modèles théoriques ont été avancés. Langer et Heinrich [3] ont proposé une loi empirique corrélant la position des niveaux des impuretés de transition avec les alignements de bandes aux hétérojonctions de semiconducteurs. Ces études sont importantes car elles allient des domaines différents de la physique des semiconducteurs, les défauts ponctuels et les hétérojonctions. D'ores et déjà, les applications de ces propriétés sont importantes (voir par exemple ref. [28]).

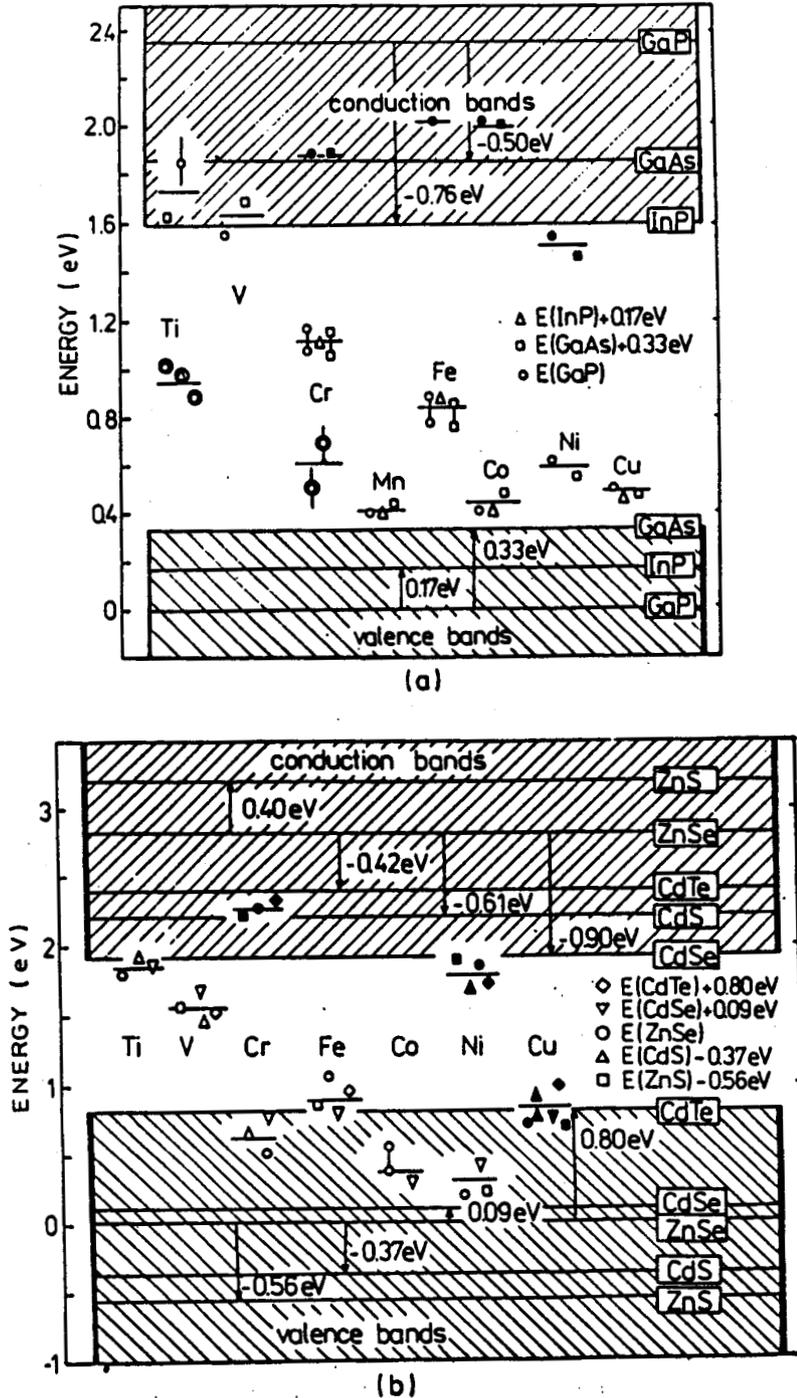
Les travaux concernés dans ce chapitre ont été réalisés en collaboration avec Langer et Heinrich.

#### X.1 EVIDENCE EXPERIMENTALE

Il est d'usage de repérer les niveaux d'ionisation des impuretés dans les semiconducteurs par rapport au sommet de bande de valence comme nous l'avons fait dans les chapitres précédents. Ceci peut s'expliquer par le fait que les niveaux expérimentaux (optiques et thermiques) sont repérés par rapport aux extrémités de bandes. Les niveaux peu profonds des défauts hydrogénéoïdes sont fortement liés à ces sommets de bande. Dans le cas des défauts profonds néanmoins, cette corrélation n'est plus possible. En particulier, certains auteurs [1,2,3] ont remarqué récemment que la position relative des niveaux d'ionisation pour la série des ions de transition était préservée quand on passe d'un semiconducteur à un autre isoivalent (III-V ou II-VI).

Il est donc possible d'aligner tous les niveaux d'ionisation respectifs dans deux semiconducteurs en déplaçant judicieusement leurs sommets de

**Figure 10.1 :** (a) Niveaux d'ionisation des impuretés 3d dans GaP, GaAs et InP. Les sommets de bande de valence respectifs de GaAs et InP sont décalés par rapport au sommet de bande de valence de GaP de telle manière que les niveaux d'énergie dans les trois matériaux soient alignés. (b) Idem pour CdTe, CdSe, CdS et ZnS par rapport à ZnSe.



bande de valence. En d'autres termes, il suffit par exemple d'ajuster le sommet de bande de valence de GaAs par rapport à celui de GaP pour mettre les niveaux équivalents des ions de transition en correspondance. Cet alignement est particulièrement apparent sur la figure 10.1 où les sommets de bande de valence de GaAs et InP ont été placés respectivement à 0.33 eV et 0.17 eV de celui de GaP de telle manière que l'écart entre les niveaux expérimentaux soit minimum (la même méthode est utilisée pour les semiconducteurs II-VI : voir figure 10.1). L'alignement des niveaux permet d'exprimer l'énergie d'ionisation  $E_i(AB)$  d'un ion de transition  $i$  dans un semiconducteur AB comme une simple somme (valeurs repérées par rapport au sommet de bande de valence) :

$$E_i(AB) = E_i(TM) + E(AB) \quad (10.1)$$

où  $E_i(TM)$  est caractéristique de l'ion de transition et  $E(AB)$  du matériau semiconducteur AB. En prenant GaP et ZnSe comme références ( $E(\text{GaP}) = E(\text{ZnSe}) = 0$ ), les paramètres  $E_i(TM)$  et  $E(AB)$  ont été calculés par une procédure de moindres-carrés à partir des énergies expérimentales. Les résultats sont résumés dans les tables 10.1 et 10.2.

TABLE 10.1

Niveaux moyens  $E(AB)$ .  
Les énergies sont en eV.

Composé	niveau	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
III-V	(-/0)	1.74	1.64	1.12	0.41	0.84	0.44	0.59	0.49
II-VI	(-/0)			2.27				1.79	0.83
	(0/+)	1.76	1.55	0.70	-3.4	0.89	0.37	0.36	

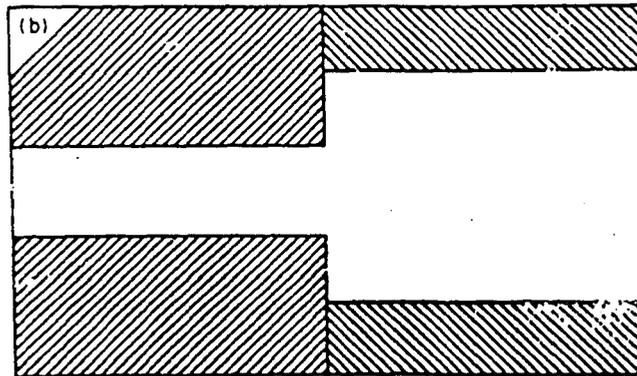
TABLE 10.2

Energies des sommets de bande de valence  $E_i(TM)$ .  
Les énergies sont en eV.

III-V		II-VI	
GaAs	+0.33	HgTe	+1.1
InP	+0.17	ZnTe	+0.9
GaP	0	CdTe	+0.80
AlAs	-0.12	HgSe	+0.7
		CdSe	+0.09
		ZnSe	0
		CdS	-0.37
		ZnS	-0.56

Cet alignement suggère en tout premier lieu que les niveaux des impuretés de transition sont liés à un niveau de référence. Ce fait a conduit Langer et Heinrich [3] à utiliser ces niveaux pour prédire les discontinuités de

**Figure 10.2 :** Discontinuité de bandes à une hétérojonction.



bandes aux hétérojonctions, cette discontinuité étant égale à la différence des énergies d'ionisation des ions de transition, énergies référencées par rapport au sommet de la bande de valence. Cette approche singulière est basée sur l'hypothèse que le niveau de référence qui semble exister pour les ions de transition peut être utilisé dans la procédure d'alignement de bandes aux hétérojonctions.

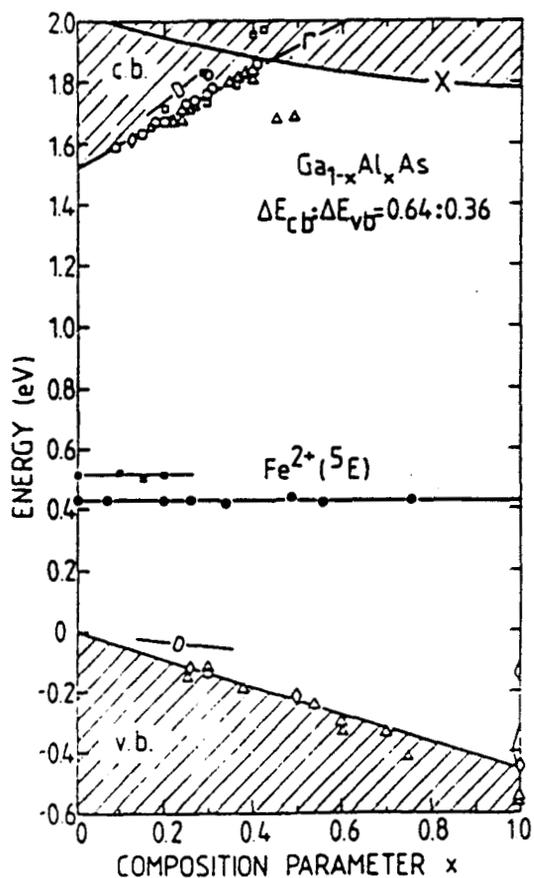
Une hétérojonction de semiconducteurs est une jonction de deux semiconducteurs différents. L'interface est caractérisée par une discontinuité des bandes de valence et de conduction  $\Delta E_v$  et  $\Delta E_c$ . Cette structure est schématisée sur la figure 10.2. La connaissance de cette discontinuité  $\Delta E_v$  ( $\Delta E_c$  est reliée à  $\Delta E_v$  et à la largeur de la bande interdite) est d'une grande importance technologique si bien que de nombreux travaux ont été entrepris pour déterminer les paramètres influant sur ces discontinuités (orientation cristalline, défauts d'interface, etc...). Un des problèmes est de savoir si  $\Delta E_c$  et  $\Delta E_v$  ne dépendent que des propriétés de volume des semiconducteurs (voir la discussion en référence [29]). La détermination expérimentale de ces discontinuités de bandes est très difficile car elle est masquée par de nombreux phénomènes parallèles.

Diverses techniques théoriques ont été employées pour calculer ces discontinuités [4,5, par exemple] : bien qu'un certain consensus commence à apparaître pour des hétérojonctions courantes, l'accord avec l'expérience n'est pas encore parfait (voir la table 10.3 qui présente une comparaison de valeurs de discontinuités obtenues par des théories et l'expérience).

TABLE 10.3

Hétérojonction	[4]	[5]	Expérimental
AlAs-GaAs	0.37	0.49-0.63	0.19[6] 0.38[7]
InAs-GaSb	0.38	0.27	0.45-0.56[8,9] 0.46[10]
AsGa-Ge	0.63	0.62	0.35[11] 0.56[12]
GaP-Si	0.61	0.48	0.80[11]
AlAs-Ge	1.05	0.89	0.95[11]
ZnSe-Ge	2.17	1.62	1.40[13] 1.52[14]
ZnSe-Ge	1.58	1.01	0.96[14]

**Figure 10.3 :** Position des bords de bandes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  repérés par rapport au niveau accepteur du fer et en fonction de la composition  $x$  (voir texte).



De ce fait, la détermination des discontinuités de bandes par l'intermédiaire des niveaux des ions de transition pourrait être d'un grand intérêt, dans la mesure où elle s'effectue avec une précision suffisante. En utilisant les résultats de la procédure de minimisation par moindres carrés précédemment décrite et le postulat de Langer et Heinrich [3], la discontinuité de bandes de valence à une hétérojonction AB-CD est donc donnée par la différence  $\Delta E = E(AB) - E(CD)$ . Cette approche a prouvé qu'elle reproduisait précisément les valeurs de discontinuités de bandes pour les hétérojonctions GaAlAs/GaAs [15], InPGaAsP/InP [15,30], InGaP/GaAs [31] et CdHgTe/CdTe [15]. De même, la figure 10.3 présente le diagramme de bandes de  $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) dans lequel le niveau accepteur du fer a été pris comme niveau indépendant de  $x$ . Cette même figure reprend toutes les données disponibles sur les discontinuités de bandes pour l'hétérojonction  $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs$ . L'accord est excellent. L'alignement est également vérifié pour les hétérojonctions  $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}/InP$ ,  $In_{1-x}Ga_xP/GaAs$  et  $Cd_{1-x}Hg_xTe/CdTe$  [29].

## X.2 MODELES THEORIQUES

Deux modèles théoriques ont été avancés et font l'objet d'intenses discussions. Pour Ledebor, Ridley [1] et Caldas, Fazzio, Zunger [2], les niveaux d'ionisation seraient liés au vide, c'est à dire que la position du niveau d'un ion de transition par rapport au vide serait indépendante du semiconducteur considéré. En particulier, Caldas, Fazzio et Zunger [2] ont tenté de repérer les niveaux accepteurs et donneurs dans les composés III-V et II-VI par rapport au vide en utilisant des valeurs expérimentales de travaux de sortie (voir figure 10.4). Ces auteurs obtiennent un alignement relativement bon dans les composés III-V. Dans les composés II-VI, les niveaux semblent s'aligner mais des écarts sont toutefois apparents : cette étude ne permet pas de conclure sur la validité du modèle car la précision des données et de la comparaison n'est pas suffisante.

Nous allons donc tout d'abord examiner ce modèle d'un point de vue expérimental. Sur la figure 10.5, nous présentons une comparaison des positions relatives des bandes de valence pour les semiconducteurs III-V et II-VI obtenues d'une part par notre procédure de moindres carrés, d'autre part par simple soustraction des affinités électroniques (ref. [32] pour les composés II-VI, ref. [33] pour GaAs et InP, ref. [34] pour GaP et ref. [35] pour AlAs). La soustraction des affinités produit des séparations de bandes de valence un peu plus importantes (voir aussi table 10.4 et ref. [15,16,29]).

**Figure 10.4 :** Niveaux d'ionisation dans divers semiconducteurs repérés par rapport au niveau du vide en utilisant les travaux de sortie expérimentaux. Données collectées par Caldas, Fazzio et Zunger [2].

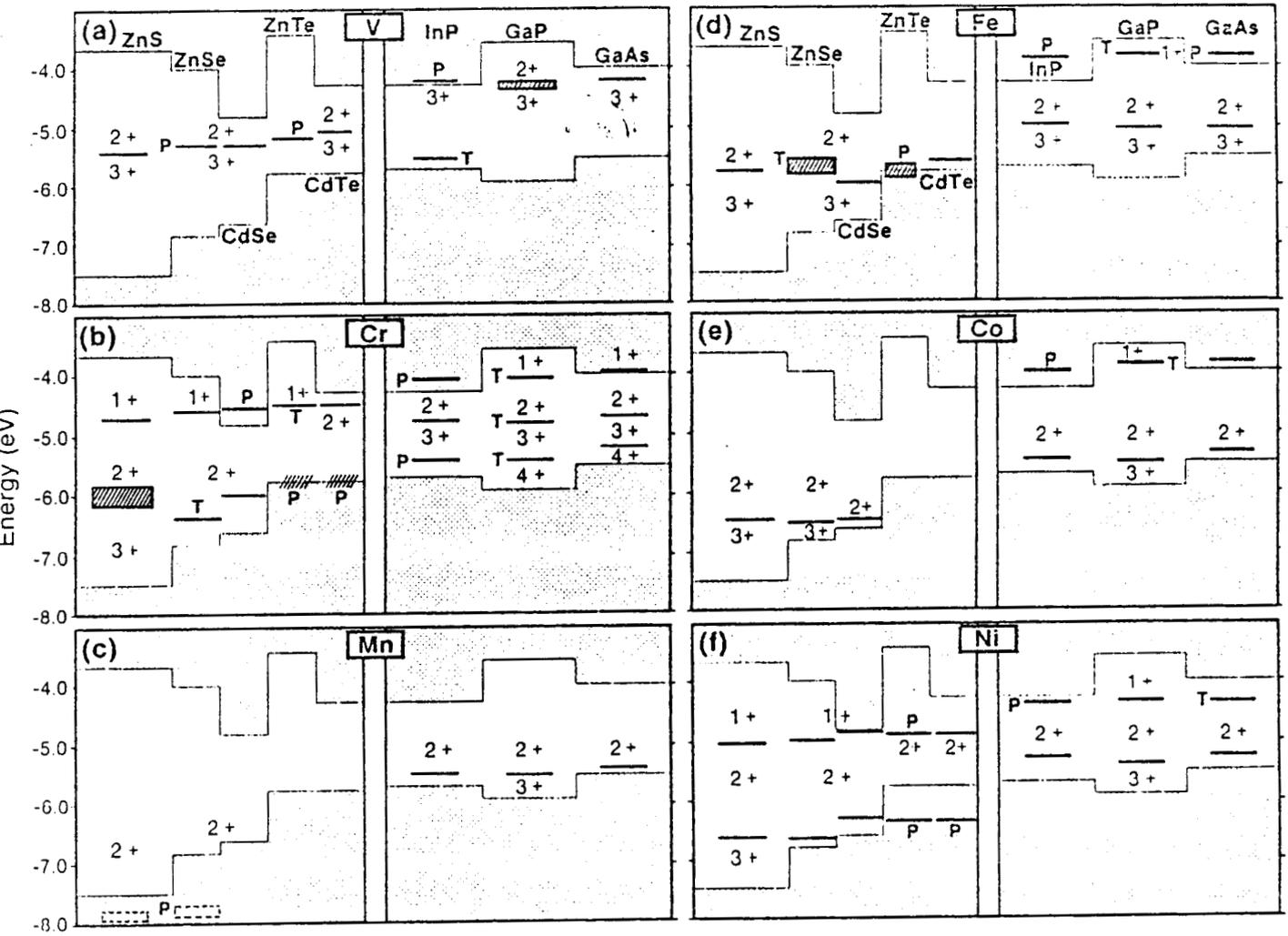


TABLE 10.4

Comparaison des positions des sommets de bandes de valence obtenues par :

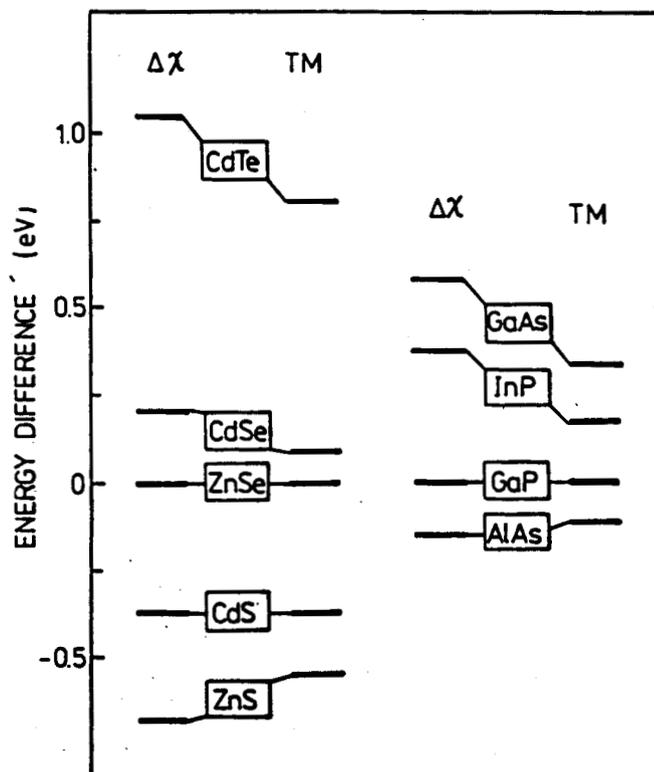
(a) procédure de moindres carrés ( $\Delta E_{exp}$  expérimental,  $\Delta E_{th}$  fonctions Green)

(b) soustraction des affinités électroniques  $\Delta\chi$

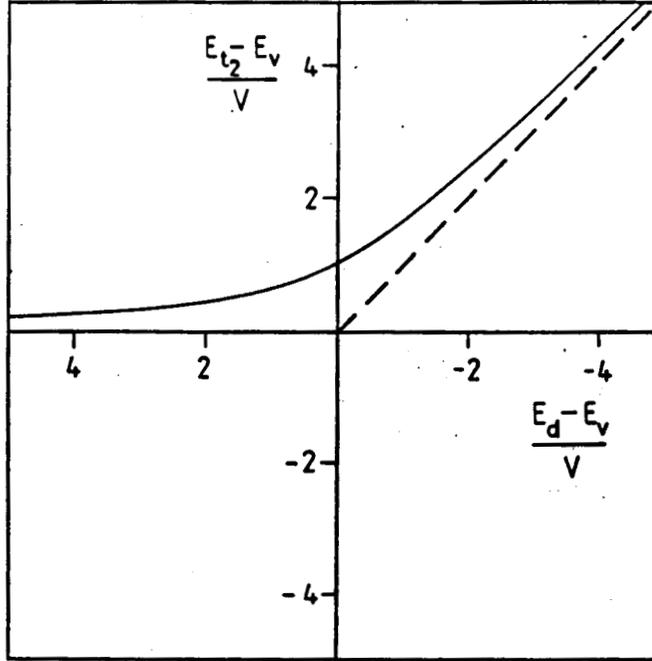
(c) différence des niveaux moyens de liaisons pendantes  $\overline{\Delta E_{db}}$

	$\Delta E_{exp}$	$\Delta E_{th}$	$\Delta\chi$	$\overline{\Delta E_{db}}$
		III-V		
GaAs	+0.33	+0.39	+0.57	+0.34
InP	+0.17	+0.11	+0.37	+0.03
GaP	0	0	0	0
AlAs	-0.12		-0.15	-0.11
		II-VI		
HgTe	+1.10			
CdTe	+0.80	+0.96	+1.04	+0.89
CdSe	+0.09		+0.20	
ZnSe	0	0	0	0
CdS	-0.37		-0.44	
ZnS	-0.56		-0.68	

**Figure 10.5 :** Comparaison des positions relatives des sommets de bande de valence dans les composés III-V et II-VI obtenues a) par la procédure de minimisation de l'écart entre niveaux d'ionisation d'impuretés de transition (TM) b) par différence entre seuils photoélectriques expérimentaux ( $\chi$ ).



**Figure 10.6 :** Représentation de  $(\epsilon_{t_2} - E_v)/V$  en fonction de  $(E_d - E_v)/V$  (voir équation 10.2).



Un modèle théorique est avancé par Caldas, Fazzio et Zunger (CFZ) [17]. Il est basé sur un modèle moléculaire simple qui a servi à expliquer les résultats obtenus en densité locale. Dans cette optique, l'état  $t_2$  antiliant ( $t_2^{\text{DBH}}$  dans la dénomination de CFZ) résulte de l'interaction de l'état  $t_2^0$  atomique avec un état  $t_2^{\text{VB}}$  de la bande de valence :

$$\epsilon_{\text{imp}} = \bar{\epsilon} + \sqrt{\Delta^2 + \beta^2} \quad (10.2)$$

$$\text{où } \bar{\epsilon} = \frac{1}{2} (\epsilon[t_2^0] + \epsilon[t_2^{\text{VB}}]) , \beta = \langle t_2^0 | v | t_2^{\text{VB}} \rangle$$

$$\text{et } \Delta = \frac{1}{2} (\epsilon[t_2^0] - \epsilon[t_2^{\text{VB}}])$$

CFZ tentent de montrer que  $\epsilon_{\text{imp}}$  est invariant quand le semiconducteur change, c'est à dire quand  $\epsilon[t_2^{\text{VB}}]$  change. Ces auteurs déclarent qu'il y a un effet de compensation entre  $\bar{\epsilon}$  et  $\Delta$  quand  $\epsilon[t_2^{\text{VB}}]$  varie. Nous pouvons examiner cette effet en traçant la courbe reliant  $\epsilon_{\text{imp}}$  à  $\epsilon[t_2^{\text{VB}}]$  (voir

**Figure 10.7 :** Composante sphérique  $l=0$  de la perturbation d'écrantage obtenue pour Si:Fe dans un modèle atomique (traits pointillés) et dans un modèle autocohérent (traits continus) par le calcul en densité locale de Zunger [2]. Les niveaux monoélectroniques obtenus pour ces deux potentiels sont représentés en haut à droite dans la figure.

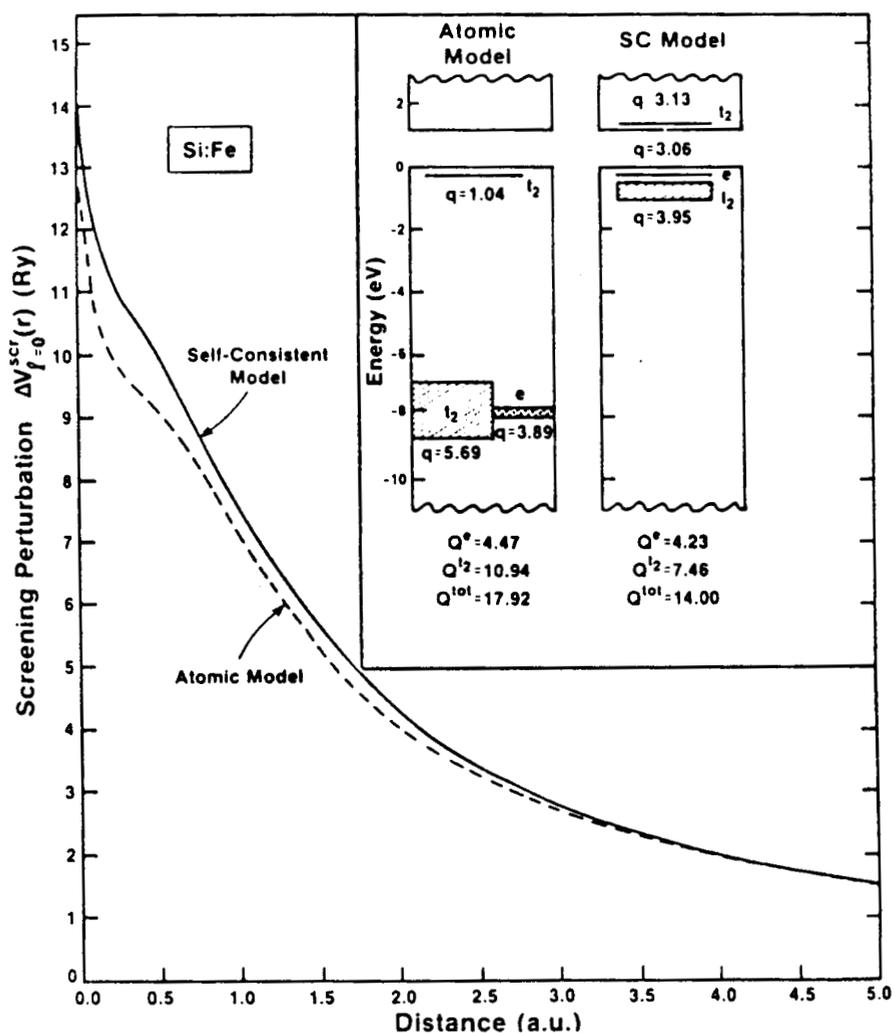


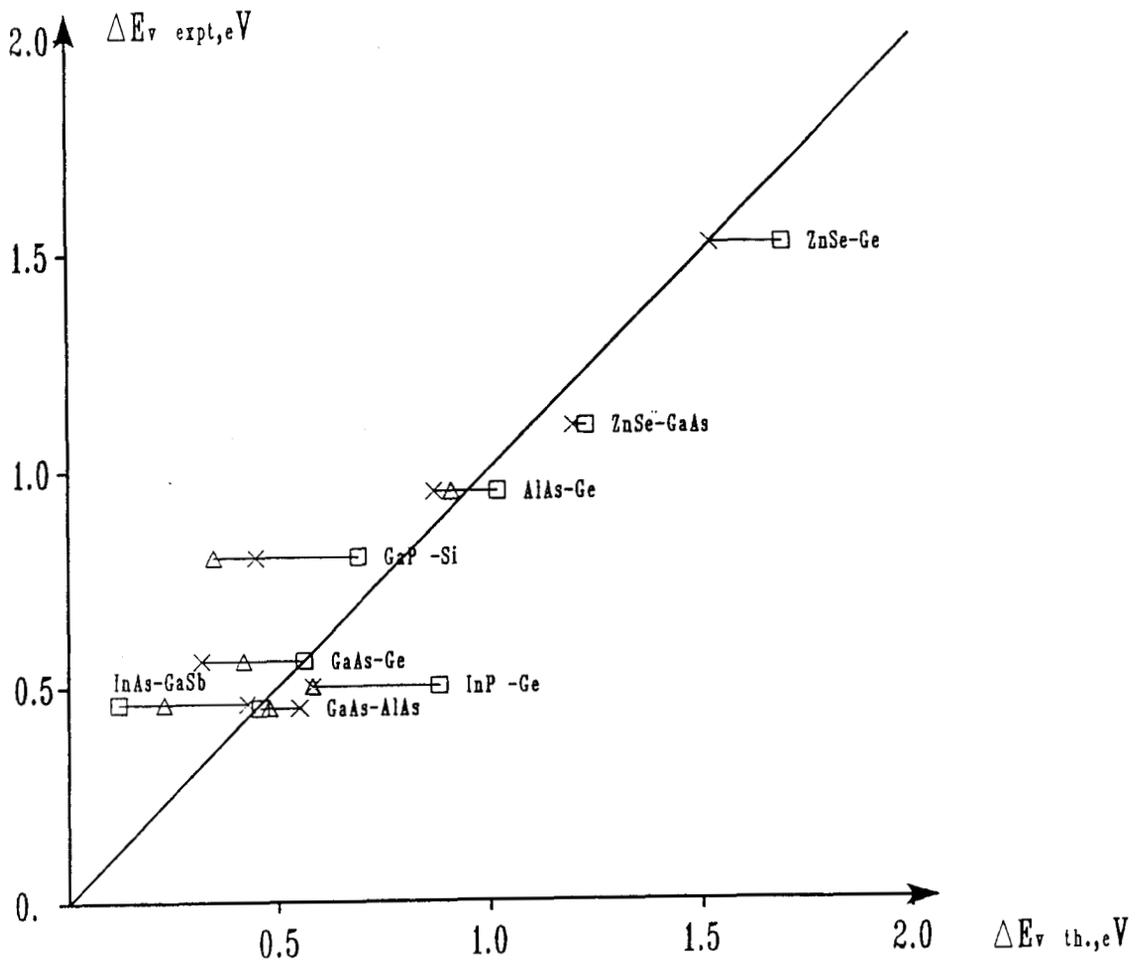
figure 10.6,  $E_v = \epsilon [t_2^{VB}]$ ,  $E_d = \epsilon [t_2^0]$ ,  $\epsilon_{t_2} = \epsilon_{imp}$ ). Comme il est clair sur cette figure,  $\epsilon_{t_2}$  tend vers l'énergie  $E_v$  quand  $E_v$  est au dessus de  $E_d$  et vers  $E_d$  dans le cas contraire. La situation physique correspond principalement au cas où  $E_v$  est au dessus de  $E_d$  (voir les données atomiques en annexe 4) et où le niveau d'impureté suit le niveau  $E_v$ . Cette conclusion est l'opposée de celle donnée par CFZ puisque évidemment  $E_v$  varie quand le semiconducteur change. Par conséquent, la démonstration présentée par CFZ n'est pas valable.

Dans l'autre cas où  $E_d$  serait au dessus de  $E_v$ ,  $\epsilon_{t_2}$  est lié à  $E_d$ . Pour être lié au vide, il faudrait supposer que  $E_d$  n'est pas modifié quand le semiconducteur change, gardant une distance constante de la valeur atomique  $E_{d_0}$ . A partir de notre modèle de fonctions de Green, nous avons observé que l'autocohérence modifie fortement l'énergie  $d$  dans le solide et que la variation induite n'est pas constante. Cette approche de CFZ nous amène donc à apporter une autre critique : le modèle n'est pas autocohérent, il ne prend pas en compte l'écrantage important qui caractérise les propriétés essentielles des défauts de transition dans les semiconducteurs. Dans la formule (10.2), il faut supposer que  $\epsilon [t_2^0]$  est invariable quand le substrat semiconducteur change : ceci est en contradiction avec la plupart des modèles admis. Zunger lui-même [18] a démontré l'importance de l'autocohérence qui entraîne une variation importante des niveaux (voir figure 10.7). D'un autre point de vue, il serait surprenant qu'un ion de transition ne subisse pas l'influence du milieu cristallin qui l'entoure.

Si les niveaux des impuretés de transition ne sont pas liés au vide (du moins pas directement), c'est qu'il existe un niveau de référence pour l'alignement des bandes aux hétérojonctions de semiconducteurs : c'est cette hypothèse qui a été avancée par Langer et Heinrich, sans toutefois y apporter des preuves théoriques. L'existence d'un niveau de référence pour les alignements de bandes est une idée qui a été reprise par plusieurs auteurs sous plusieurs formes : nous allons donc insister sur ce point fondamental.

Tout d'abord, des expériences menées sur les barrières de Schottky (métal-semiconducteur) montrent que le niveau de Fermi se place à une valeur constante indépendante du métal. Spicer [19] a proposé un modèle dans lequel le niveau de Fermi serait "bloqué" par les défauts de surface du semiconducteur. Par la suite, Tersoff [20] a utilisé le concept de niveau de charge neutre  $E_p$  dans les semiconducteurs. Celui-ci a été introduit par Tejedor, Flores et Louis [21] qui le définissent comme le

**Figure 10.8 :** Représentation des discontinuités de bandes de valence expérimentales en fonction des discontinuités théoriques déduites des niveaux moyens d'orbitales pendantes ( $\triangle$  paramètres de P. Vogl, H.P. Hjalmarson, and J.D. Dow, J.Phys.Chem.Solids, 44, 365 (1983);  $\square$  de la référence [24] pour les matériaux III-V et l'annexe 2 pour les II-VI; x de J.Tersoff, Phys.Rev.Lett. 52, 465 (1984)).



niveau jusqu'auquel les états de surface sont remplis quand celle-ci est électriquement neutre (c'est à dire quand tout le volume occupé par les fonctions d'onde évanescentes est neutre). L'alignement des bandes aux hétérojonctions consiste dans ce modèle à égaliser les niveaux  $E_B$  des deux semiconducteurs (pour une barrière de Schottky, cela consiste à aligner le niveau de Fermi et  $E_B$ ). En effet, en supposant que ces deux niveaux ne sont pas alignés, un transfert de charge aura lieu à l'interface ce qui va créer une zone dipolaire sur quelques distances interatomiques. L'écrantage est très fort (dans le métal bien sûr, mais aussi dans les semiconducteurs) si bien que le système réagit pour tendre vers la neutralité (et donc l'alignement des  $E_B$ ). Il est intéressant dès à présent de noter que la même approche a été utilisée pour les impuretés de transition dans les semiconducteurs.

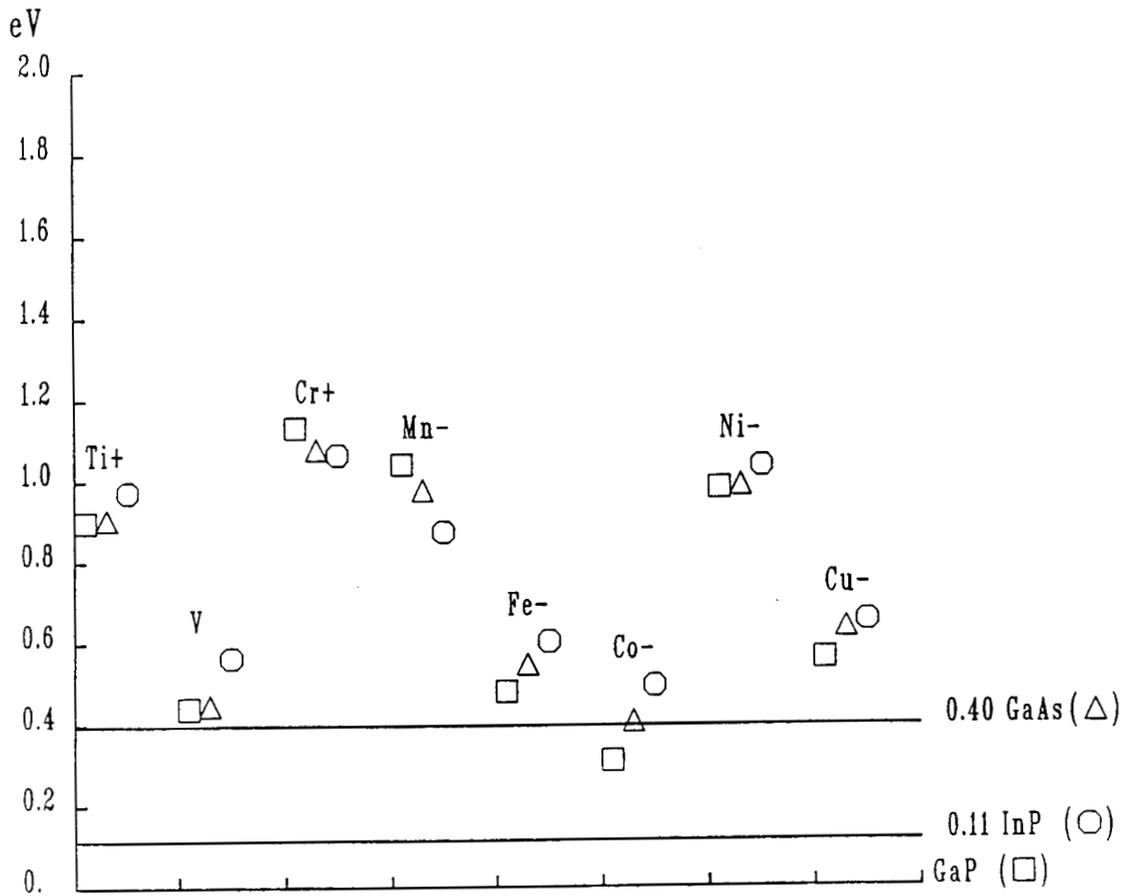
Tersoff a proposé une méthode de calcul de  $E_B$  mais l'origine de celui-ci est obscure. Récemment [22], nous avons interprété ce niveau de charge neutre comme l'énergie moyenne des orbitales pendantes (pour une surface non polaire) :

$$E_B \sim \overline{E_{db}} \quad (10.3)$$

$$\text{avec } \overline{E_{db}} = \frac{E_{db_A} + E_{db_C}}{2}$$

où  $E_{db_A}$  et  $E_{db_C}$  sont les énergies des orbitales pendantes de l'anion et du cation. Une démonstration de cette interprétation est donnée en référence [23]. Pour vérifier cette idée, nous avons entrepris le calcul de  $\overline{E_{db}}$  pour de nombreux semiconducteurs (table 10.5). Pour cela, nous utilisons les résultats des calculs en fonctions de Green pour la lacune (voir chapitre V) avec les paramètres de référence [24] pour les composés III-V et ceux donnés en annexe 2 pour les II-VI. La figure 10.8 illustre les discontinuités de bandes obtenues par la théorie en supposant l'alignement des niveaux moyens d'orbitales pendantes en comparaison avec les données expérimentales : l'accord est très bon.

**Figure 10.9 :** Niveaux d'ionisation calculés dans GaP, GaAs et InP. Les sommets de bande de valence de GaAs et InP ont été respectivement déplacés de 0.40 eV et 0.11 eV par rapport à celui de GaP.



**Figure 10.10** : Même légende que pour la figure 10.9 mais concernant ZnSe et CdTe.

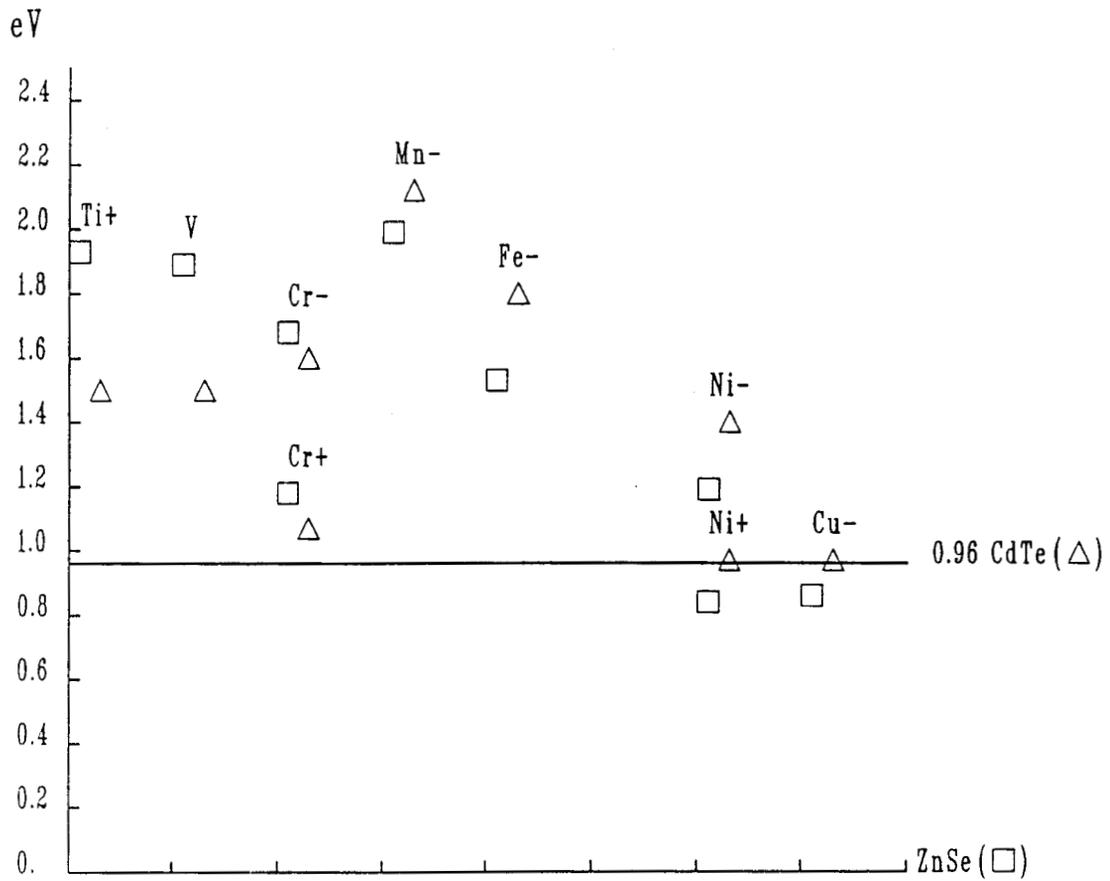


TABLE 10.5

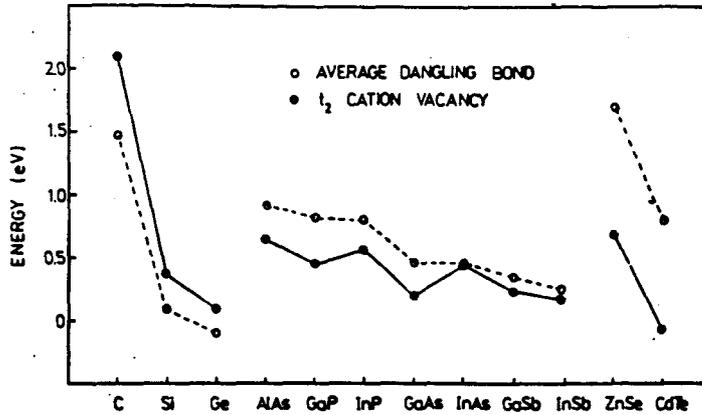
Matériau	$E_{db_A}$	$E_{db_C}$	$\overline{E_{db}}$
AlAs	1.37	0.47	0.92
GaSb	0.59	0.08	0.34
GaAs	0.83	0.10	0.46
GaP	1.34	0.28	0.81
InP	1.08	0.48	0.78
InAs	0.53	0.39	0.46
InSb	0.41	0.08	0.24
Si	0.11	0.11	0.11
Ge	-0.10	-0.10	-0.10
C	1.48	1.48	1.48
CdTe	1.72	-0.12	0.80
ZnSe	2.79	0.54	1.69

Tersoff et Harrison [25] ont proposé un modèle pour expliquer le fait que les niveaux d'impuretés de transition puissent servir de niveau de référence pour déterminer les discontinuités aux hétérojonctions. S'appuyant sur le modèle moléculaire développé à l'origine par Picoli, Chomette et Lannoo [26] (voir chapitre IX), ces auteurs montrent que pour un paramètre coulombien  $U$  relativement grand ( $U = 8$  eV), les niveaux des ions de transition sont liés au niveau de la lacune du cation. Ils ont ensuite essayé de relier ce niveau de lacune avec le niveau de charge neutre  $E_B$ , mais cette partie n'est pas claire.

A partir de ce qui vient d'être développé, il semble intéressant d'étudier tous ces problèmes dans le cadre du calcul autocohérent en fonctions de Green. Dans un premier temps, nous allons vérifier que les niveaux théoriques respectent bien l'alignement observé. Comme nous l'avons fait précédemment [3,29], nous avons appliqué un déplacement vertical aux structures de bandes de telle sorte que l'écart moyen entre les niveaux d'une même impureté dans les divers semiconducteurs soit minimisé. L'alignement est très bon, en accord avec l'expérience (voir figure 10.9 et 10.10). Par exemple, les déplacements verticaux obtenus, 0.11 eV (GaP-InP), 0.39 eV (GaP-GaAs) et 0.96 eV (ZnSe-CdTe) sont très proches de ceux obtenus avec les valeurs expérimentales (0.17, 0.33 et 0.80 respectivement ; voir table 10.4 pour une comparaison générale).

A présent, il est donc intéressant de considérer l'interprétation du niveau  $E_B$  comme niveau moyen autocohérent des liaisons pendantes. Utilisant les valeurs de  $\overline{E_{db}}$  de la table 10.5, nous calculons les valeurs des discontinuités de bande d'hétérojonctions hypothétiques en effectuant la

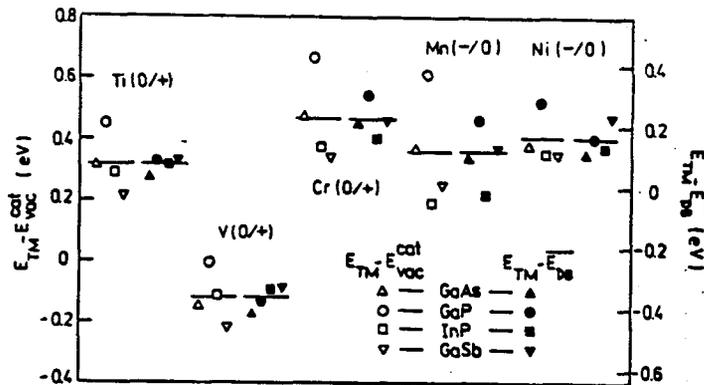
**Figure 10.11 :** Comparaison de la position du niveau  $t_2$  de la lacune du cation ( $\bullet$ ) par rapport au niveau moyen d'orbitales pendantes ( $\circ$ ) dans divers semiconducteurs.



différence des  $\overline{E_{db}}$  des deux semiconducteurs. Nous obtenons respectivement 0.34, 0.03 et 0.89 eV pour GaP-GaAs, GaP-InP et ZnSe-CdTe, valeurs très proches de celles obtenues par alignement des niveaux d'impureté. (voir table 10.4)

Comme nous l'avons noté auparavant, Tersoff et Harrison [25] ont montré simplement avec le modèle moléculaire qu'un niveau d'impureté de transition suit à une distance fixe le niveau  $t_2$  de la lacune cationique. Or nous avons vu que le niveau de charge neutre correspondait au niveau moyen d'orbitales pendantes. La figure 10.11 montre que la différence entre ces deux niveaux n'est pas constante. Pour clarifier ceci, nous avons calculé dans le modèle de fonctions de Green les différences d'énergie entre les niveaux des impuretés de transition et le niveau moyen de liaison pendante ou le niveau  $t_2$  de la lacune du cation. Le résultat représenté sur la figure 10.12 démontre que les niveaux d'ionisation sont plus liés au niveau moyen des liaisons pendantes  $\overline{E_{db}}$  qu'au niveau de lacune. Bien que le modèle moléculaire offre une explication transparente du phénomène, sa précision numérique n'est pas suffisante pour pouvoir donner des conclusions. En effet, comme il est expliqué au chapitre IV, les niveaux obtenus par le modèle moléculaire dans les composés III-V et II-VI diffèrent de ceux obtenus en fonctions de Green d'une valeur à peu près constante. Ceci est dû au potentiel sur les voisins qui est introduit dans le modèle complet pour

**Figure 10.12 :** Différence d'énergie entre les niveaux calculés et a) les niveaux  $t_2$  des lacunes cationiques (symboles vides) b) les niveaux moyens d'orbitales pendantes (symboles pleins) dans plusieurs semiconducteurs III-V.



assurer la neutralité dans la cellule centrale. De ce fait, ce potentiel accroît indirectement l'influence du cristal sur l'impureté si bien que les niveaux des impuretés de transition sont plus liés au niveau moyen d'orbitales pendantes qu'au niveau de lacune.

L'alignement des niveaux dans les composés III-V et II-VI est bien vérifié. Néanmoins, quelques écarts existent. Ceux-ci peuvent être évidemment des conséquences d'incertitude dans les expériences ou dans notre calcul, mais ils peuvent être compris également en considérant de petits effets dépendant du matériau. En particulier, nous avons vu que la polarisation de spin augmentait avec l'ionicté du semiconducteur. De la même manière, la levée de dégénérescence des niveaux due au champ cristallin est une fonction de l'ionicté. De ce fait, nous pouvons considérer que l'alignement des niveaux est plus valable pour les composés d'ionicté voisine.

Il faut noter dans ce chapitre que dans la même optique que ce qui a été développé précédemment, Hasegawa [27] a postulé l'existence d'un niveau de référence  $E_{H0}$  dont la définition est :

$$E_{H0} = - \left( \frac{\epsilon_s + 3\epsilon_p}{4} \right)_{av} + \Delta U \quad (10.4)$$

où  $\Delta U$  tient compte de l'interaction électron-électron. Hasegawa trouve que les niveaux des impuretés suivent une loi simple :

$$E = E_{HO} + (n + \frac{1}{2}) \Delta E \quad (10.5)$$

L'interprétation théorique de cette loi n'a pas encore été développée.

### X.3 CONCLUSION

L'origine physique de l'alignement des niveaux d'impuretés de transition est claire : à cause des fortes interactions électrostatiques dans la sphère  $d$ , les niveaux d'ions de transition sont liés à un niveau caractéristique du matériau, ce dernier correspondant à l'énergie moyenne des liaisons pendantes. Il apparaît que la possibilité de prendre les niveaux des ions de transition comme références pour déterminer les discontinuités de bandes aux hétérojonctions est liée à l'importance du concept de liaison pendante. Les données expérimentales et les calculs théoriques montrent que l'écrantage électrostatique aux interfaces tend à aligner les niveaux moyens d'orbitales pendantes des deux semiconducteurs en réduisant au maximum les dipôles électriques. Ce même écrantage lie fortement les niveaux d'ionisation des impuretés de transition avec les niveaux d'orbitales pendantes. De plus, les calculs que nous avons effectués démontrent qu'aucune connection directe entre les niveaux des impuretés des transitions et le niveau du vide n'est possible. Néanmoins, récemment, Lefebvre, Lannoo et Allan [36] ont montré que l'énergie du niveau de charge neutre  $E_p$  était à peu près constante par rapport au niveau du vide pour les semiconducteurs III-V et II-VI. Ceci démontre que les observations de Ledebor, Ridley [1] et Caldas, Fazzio, Zunger [2] montrant qu'un niveau d'une impureté de transition est invariant par changement de semiconducteur sont confirmées par la théorie. Cependant, cette connection est indirecte et l'argument physique de Caldas, Fazzio et Zunger n'est pas valable.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] L.A.Ledebo et B.K.Ridley  
J.Phys.C 15, L961 (1982)
- [2] M.J.Caldas, A.Fazzio et A.Zunger  
Appl.Phys.Lett 45, 671 (1984)
- [3] J.M.Langer et H.Heinrich  
Phys.Rev.Letters 55, 1414 (1985)
- [4] C.G.Van de Walle et R.M.Martin  
J.Vac.Sci.Technol.B 4, 1055 (1986)
- [5] a) C.Priester, G.Allan et M.Lannoo  
Phys.Rev.B 33, 7386 (1986)  
b) B.Haussy, C.Priester, G.Allan et M.Lannoo  
Phys.Rev.B , to be published
- [6] R.Dingle  
Festkörperprobleme - Advances in Solid State Physics,  
ed.H.R.Queisser (Vierveg, Braunschweig, 1975) vol 15, p21
- [7] A.D.Katnani et R.S.Bauer  
Phys.Rev.B 33, 1106 (1986)
- [8] W.I.Wang et F.Stern  
J.V.Sci.Technol. B3, 1280 (1985)
- [9] J.Batey et S.L.Wright  
J.Appl.Phys. 59, 200 (1986)
- [10] J.Sasaki, L.L.Chang, R.Ludeke, C.A.Chang, G.A. Sai-Halasz  
et L.Esaki  
Appl.Phys.Lett. 31, 211 (1977)
- [11] G.Margaritondo  
Phys.Rev.B 31, 2526 (1985)

- [12] J.R.Warlop, E.A.Kraut, S.P.Kowalozyk et R.W.Grand  
Surf.Sci., 132, 513 (1983)
- [13] A.D.Katnani et G.Margaritondo  
Phys.Rev.B 28, 1944 (1983)
- [14] S.P.Kowalczyk, E.A.Krant, J.R.Warlop et R.W.Grant  
J.Vac.Sci.Technol. 21, 482 (1982)
- [15] H.Heinrich et J.M.Langer  
Festkörperprobleme ~~XXVI~~ (1986)  
édité par P.Grosse (Vieweg, Braunschweig, 1986), vol. 26, p. 251
- [16] S.M.Sze  
"Physics of Semiconductor Devices"  
Wily, New York 1982
- [17] A.Zunger  
"Electronic Structure of 3d Transition-Atom Impurities in  
Semiconductors"  
Solid State Physics, vol 39
- [18] A.Zunger et U.Lindeflt  
Phys.Rev.B 27, 1191 (1983)
- [19] W.E.Spicer, I.Lindau, P.Skeath et C.Y.Yu  
J.Vac.Sci and Technology 17, 1019 (1081)
- [20] a) J.Tersoff  
Phys.Rev.B 30, 4874 (1984)  
b) J.Tersoff  
Phys.Rev.Lett. 25, 2755 (1986)
- [21] C.Tejedor, F.Flores et E.Louis  
J.Phys.C 10, 2163 (1977)
- [22] M.Lannoo  
Revue de Physique Appliquée, à publier
- [23] I.Lefebvre, M.Lannoo, C.Priester, G.Allan et C.Delerue  
Phys.Rev B 36, 1336 (1987)

- [24] D.N.Talwar et C.S.Ting  
Phys.Rev.B 25, 2660 (1982)
- [25] J.Tersoff et W.A.Harrison  
Phys.Rev.Lett. 58, 2367 (1987)
- [26] G.Picoli, A.Chomette et M.Lannoo  
Phys.Rev.B 30, 7138 (1984)
- [27] H.Hasegawa  
Solid State Commun. 58, 157 (1986)
- [28] D.D.Nolte, W.Walukiewicz, et E.Haller  
Phys.Rev.Lett. 59, 501 (1987)
- [29] -Jerzy M.Langer, C.Delerue, M.Lannoo, Helmut Heinrich  
Phys.Rev.B 38, 7723 (1988)  
-C.Delerue, M.Lannoo, Jerzy M.Langer  
Phys.Rev.Lett. 61, 199 (1988)
- [30] D.V.Lang, M.B.Panish, F.Capasso, J.Allan, R.A.Hamm,  
A.M.Sergent et W.T.Tsang  
Appl.Phys.Lett. 50, 736 (1987)
- [31] M.A.Rao, E.J.Caine, H.Kroemer, S.I.Long et D.I.Baci  
J.Appl.Phys. 61, 643 (1987)
- [32] Landolt-Börnstein : Numerical Data and Functional Relationships in  
Science and Technology, édité par O.Madelung, M.Schultz et H.Weiss  
(Springer-Verlag, Berlin, 1982), Group. 3, Vol. 17, parties a et b.
- [33] G.W.Gobeli et F.G.Allen  
Semicond.Semimetals 2, 263 (1966)
- [34] G.M.Guichar, C.A.Sebene, C.D.Thuault  
Surf.Sci. 86, 789 (1979)
- [35] M.K.Kelly, D.W.Niles, E.Colavita, G.Margaritondo, M.Henzer  
Appl.Phys.Lett. 46, 768 (1985)
- [36] I.Lefebvre, M.Lannoo and G.Allan  
Phys.Rev.B 39, 13518 (1989)

## CONCLUSION GENERALE

L'ensemble des travaux entrepris dans le cadre de cette thèse a permis de dégager un certain nombre de conclusions. Tout d'abord, les données expérimentales ont été analysées ce qui a dévoilé un double comportement des ions de transition dans les semiconducteurs : certaines propriétés physiques sont significatives d'un couplage important entre l'impureté et la matrice cristalline, d'autres sont presque caractéristiques de l'ion libre. Ensuite, les théories actuelles ont été analysées ce qui a mis en évidence l'importance du travail qui restait à effectuer pour une compréhension suffisante de ces défauts. Nous avons aussi montré qu'un modèle moléculaire renormalisé s'avère très efficace et relativement précis pour décrire les propriétés fondamentales des ions de transition en substitution dans les semiconducteurs.

Nous avons mis au point un calcul complet de fonctions de Green dans un formalisme de liaisons fortes. Nous avons vu que ce modèle donnait des résultats aussi bons que ceux obtenus en densité locale qui pourtant met en jeu des procédures beaucoup plus complexes. De plus, nous avons pu incorporer simplement la polarisation de spin qui représente une première étape du traitement des effets à plusieurs électrons. Pour la première fois, le calcul a été étendu à tous les états de charge dans les semiconducteurs III-V et II-VI les plus courants : certains résultats confirment déjà la validité de notre modèle.

Plusieurs lois empiriques reliant des données spectroscopiques des impuretés de transition à des grandeurs caractéristiques du matériau semiconducteur ont été mises en évidence : des modèles simples basés sur l'approximation moléculaire ont permis de clarifier l'origine physique de ces lois. Ces relations permettent de rationaliser l'ensemble des données expérimentales et par conséquent de prédire des niveaux avec une confiance accrue. Les mêmes calculs pour les interstitiels dans le silicium ont traduit les tendances principales des propriétés physiques de ces défauts. Nous avons aussi entrepris un calcul complet des sections efficaces de photoionisation. L'analyse des sections efficaces dans InP a permis de déceler plusieurs anomalies dans la série des ions 3d. Finalement, la possibilité d'utiliser les niveaux des impuretés de transition comme références pour la détermination des discontinuités de bandes aux

hétérojonctions de semiconducteurs a été discutée. Un modèle où le concept de liaison pendante est primordial a trouvé un support théorique important. Tous ces résultats sont assez satisfaisants et nous permettent de croire que les modèles proposés ont encore de nombreuses applications possibles. Il faut quand même signaler que, pour obtenir une description d'ensemble satisfaisante, il reste à inclure dans le cadre de notre approche les effets de corrélation et donc la structure de multiplets correspondante.

## ANNEXE 1

CALCUL DES ELEMENTS  
DE COUPLAGE OPTIQUE

Le but de cette partie est de développer le calcul de la matrice de couplage optique  $\Omega_0$ . Comme nous avons travaillé en liaisons fortes, cette matrice sera exprimée dans une base d'orbitales atomiques. L'ion de transition sera représenté par une orbitale s, trois orbitales p et 5 orbitales d, les atomes du cristal par une orbitale s et trois orbitales p. Nous ne considérons que les couplages entre premiers voisins. De ce fait, nous allons d'abord envisager le cas de deux atomes (numérotés 1 et 2) situés à une distance R l'un de l'autre sur un axe X. Les axes Y et Z sont définis perpendiculairement à cet axe. Si  $(\vec{I}, \vec{J}, \vec{K})$  est la base associée à ce système d'axes, le vecteur polarisation  $\vec{A}_0$  s'écrit :

$$\vec{A}_0 = a \vec{I} + b \vec{J} + c \vec{K} \quad (\text{A.1.1})$$

d'où :

$$\Omega_0 = \frac{e \vec{A}_0 \cdot \vec{p}}{mc} = - \frac{i \hbar e}{mc} \left( a \frac{d}{dx} + b \frac{d}{dy} + c \frac{d}{dz} \right) \quad (\text{A.1.2})$$

D'après (A.1.2), nous devons donc calculer les matrices de  $\frac{d}{dx}$ ,  $\frac{d}{dy}$  et  $\frac{d}{dz}$  (opérateurs antisymétriques). Nous utilisons une base de fonctions atomiques. A priori, les fonctions atomiques de Slater sont les plus réalistes :

$$\begin{aligned} |\Psi_s\rangle &= \frac{(2\theta_s)^n}{2} \sqrt{\frac{2\theta_s}{\pi (2n)!}} r^{n-1} e^{-\theta_s r} \\ |\Psi_{p_x}\rangle &= \frac{(2\theta_p)^n}{2} \sqrt{\frac{6\theta_p}{\pi (2n)!}} x r^{n-2} e^{-\theta_p r} \\ |\Psi_{d_{xy}}\rangle &= A xy r^{n-3} e^{-\theta_d r} \\ |\Psi_{d_{x^2-y^2}}\rangle &= B (x^2-y^2) r^{n-3} e^{-\theta_d r} \end{aligned} \quad (\text{A.1.3})$$

où A et B sont des coefficients de normalisation, n est le nombre quantique principal de la couche considérée et  $\theta_s$ ,  $\theta_p$ ,  $\theta_d$  sont des paramètres

fonctions de l'atome considéré (des expressions identiques existent pour les autres fonctions p et d). Des valeurs de paramètres ont été calculés par Clementi et Raimondi pour tous les atomes (E.Clementi et D.L.Raimondi, The Journal of Chemical Physics, Vol 38, 2686, 1963 ; Vol 47, 1300, 1967). En réalité, pour des questions de simplification de calculs, nous avons utilisé des fonctions de type gaussienne :

$$\begin{aligned}
 |\Psi_s\rangle &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \\
 |\Psi_{p_x}\rangle &= 2\beta^{1/2} \left(\frac{2\beta}{\pi}\right)^{3/4} x e^{-\beta r^2} \\
 |\Psi_{d_{xy}}\rangle &= 4\gamma \left(\frac{2\gamma}{\pi}\right)^{3/4} xy e^{-\gamma r^2} \\
 |\Psi_{d_{x^2-y^2}}\rangle &= 2\gamma \left(\frac{2\gamma}{\pi}\right)^{3/4} (x^2-y^2) e^{-\gamma r^2}
 \end{aligned}
 \tag{A.1.4}$$

Les paramètres  $\alpha, \beta$  et  $\gamma$  seront ajustés. Pour cela, nous considérons que les orbitales de Slater et les gaussiennes doivent donner la même valeur de  $\langle r^2 \rangle$ . Avec les gaussiennes, nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 - \text{ pour } |\Psi_s\rangle, \langle r^2 \rangle &= \frac{3}{4\alpha} \\
 - \text{ pour } |\Psi_p\rangle, \langle r^2 \rangle &= \frac{5}{4\beta} \\
 - \text{ pour } |\Psi_d\rangle, \langle r^2 \rangle &= \frac{7}{4\gamma}
 \end{aligned}
 \tag{A.1.5}$$

Avec les fonctions de Slater :

$$- \text{ pour toutes, } \langle r^2 \rangle = \frac{(n+1)(2n+1)}{2\theta^2}
 \tag{A.1.6}$$

De ce fait, nous avons :

$$\begin{aligned}
 \alpha &= \frac{3}{2} \frac{\theta_s^2}{(n+1)(2n+1)} \\
 \beta &= \frac{5}{2} \frac{\theta_p^2}{(n+1)(2n+1)} \\
 \gamma &= \frac{5}{2} \frac{\theta_d^2}{(n+1)(2n+1)}
 \end{aligned}
 \tag{A.1.7}$$

Nous avons tout d'abord calculé les éléments de matrice des opérateurs  $\frac{d}{dx}$ ,  $\frac{d}{dy}$  et  $\frac{d}{dz}$  pour des orbitales d'un même atome (couplages intraatomiques). Par symétrie, de nombreux termes sont nuls. Tous les éléments ne dépendent alors que de deux paramètres :  $\Omega_A$  et  $\Omega_1$ .

$$\Omega_A = \frac{4\sqrt{2} \alpha^{7/4} \beta^{5/4}}{(\alpha+\beta)^{5/2}} \quad (\text{A.1.8})$$

$$\Omega_1 = \frac{4 \beta^{3/2} \gamma (4\beta\gamma)^{3/4}}{(\beta+\gamma)^{7/2}} \quad (\text{A.1.9})$$

La matrice est alors (de haut en bas :  $\frac{d}{dx}$ ,  $\frac{d}{dy}$ ,  $\frac{d}{dz}$ ) : (matrice antisymétrique)

#### Interaction s-p

	s	p <sub>x</sub>	p <sub>y</sub>	p <sub>z</sub>
s	0	$\Omega_A$	0	0
p <sub>x</sub>	0	0	$\Omega_A$	0
p <sub>y</sub>	0	0	0	$\Omega_A$
p <sub>z</sub>	0	0	0	$\Omega_A$

#### Interaction p-d

	d <sub>xy</sub>	d <sub>yz</sub>	d <sub>xz</sub>	d <sub>y<sup>2</sup>-z<sup>2</sup></sub>	d <sub>3x<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>
p <sub>x</sub>	0	0	0	0	$\frac{2}{\sqrt{3}} \Omega_1$
p <sub>y</sub>	$\Omega_1$	0	0	0	0
p <sub>z</sub>	0	0	0	$\Omega_1$	0
d <sub>xy</sub>	0	0	$\Omega_1$	0	0
d <sub>yz</sub>	0	$\Omega_1$	0	0	0
d <sub>xz</sub>	0	0	0	0	0
d <sub>y<sup>2</sup>-z<sup>2</sup></sub>	0	0	0	0	0
d <sub>3x<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>	0	0	0	0	0

Toutes les autres interactions sont nulles ou déduites des précédentes. Ensuite, nous pouvons calculer les couplages entre les fonctions d de l'ion de transition et les orbitales de l'atome voisin (sur l'axe x). La matrice s'écrit alors :

	$ s_2\rangle$	$ p_{x_2}\rangle$	$ p_{y_2}\rangle$	$ p_{z_2}\rangle$
$ d_{xy}\rangle$	0	0	$\Omega_3$	0
	$\Omega_2$	$\Omega_3$	0	0
	0	0	0	0
$ d_{yz}\rangle$	0	0	0	0
	0	0	0	$\Omega_4$
	0	0	$\Omega_2$	0
$ d_{xz}\rangle$	0	0	0	$\Omega_3$
	0	0	0	0
	$\Omega_2$	$\Omega_3$	0	0
$ d_{y^2-z^2}\rangle$	0	0	0	0
	0	0	$\Omega_4$	0
	0	0	0	$-\Omega_4$

$ d_{3x^2-r^2}\rangle$	$\Omega_5$	$\Omega_6$	0	0
	0	0	$\Omega_7$	0
	0	0	0	$\Omega_7$

Les intégrales  $\Omega_2, \Omega_3, \Omega_4, \Omega_6, \Omega_7$  sont :

$$\Omega_2 = -\frac{4\alpha^2\gamma}{(\gamma+\alpha)^{7/2}} (4\alpha\gamma)^{3/4} R e^{-\left(\frac{\alpha\gamma}{\alpha+\gamma} R^2\right)} \quad (\text{A.1.10})$$

$$\Omega_3 = -2\Omega_1 e^{-\left(\frac{\beta\gamma}{\beta+\gamma} R^2\right)} \left[ \frac{1}{2} - \beta R^2 \frac{\gamma}{\gamma+\beta} \right] \quad (\text{A.1.11})$$

$$\Omega_4 = -\Omega_1 e^{-\left(\frac{\beta\gamma}{\beta+\gamma} R^2\right)} \quad (\text{A.1.12})$$

$$\Omega_5 = -\frac{8\alpha\gamma}{\sqrt{3}} (4\alpha\gamma)^{3/4} \left[ \alpha R - \frac{\alpha^2\gamma R^3}{\gamma+\alpha} \right] \frac{e^{-\left(\frac{\alpha\gamma}{\alpha+\gamma} R^2\right)}}{(\gamma+\alpha)^{7/2}} \quad (\text{A.1.13})$$

$$\Omega_6 = \frac{2}{\sqrt{3}} \Omega_1 e^{-\left(\frac{\beta\gamma}{\beta+\gamma} R^2\right)} \left[ -1 - \frac{5\beta^2 R^2}{(\beta+\gamma)} + 5\beta R^2 - \frac{2\beta^2\gamma^2 R^4}{(\beta+\gamma)^2} \right] \quad (\text{A.1.14})$$

$$\Omega_7 = \frac{\Omega_1}{\sqrt{3}} \left[ 1 + \frac{2\beta\gamma R^2}{(\beta+\gamma)} \right] e^{-\left(\frac{\beta\gamma}{\beta+\gamma} R^2\right)} \quad (\text{A.1.15})$$

Il ne reste plus à calculer que les termes interatomiques entre orbitales s,p. Nous noterons avec un indice 1(2) les paramètres concernant l'atome 1(2). La matrice s'écrit :

	$ s_2\rangle$	$ p_{x_2}\rangle$	$ p_{y_2}\rangle$	$ p_{z_2}\rangle$
$ s_1\rangle$	$\Omega_8$ 0 0	$\Omega_9$ 0 0	0 $\Omega_{10}$ 0	0 0 $\Omega_{10}$
$ p_{x_1}\rangle$	$-\Omega'_9$ 0 0	$\Omega_{11}$ 0 0	0 $\Omega_{12}$ 0	0 0 $\Omega_{12}$
$ p_{y_1}\rangle$	0 $-\Omega'_{10}$ 0	0 $\Omega'_{12}$ 0	$\Omega_{12}$ 0 0	0 0 0
$ p_{z_1}\rangle$	0 0 $-\Omega'_{10}$	0 0 $\Omega'_{12}$	0 0 0	$\Omega_{12}$ 0 0

où :

$$\Omega_8 = \frac{2^{5/2} (\alpha_1 \alpha_2)^{7/4}}{(\alpha_1 + \alpha_2)^{5/2}} R e^{-\left(\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} R^2\right)} \quad (\text{A.1.16})$$

$$\Omega_9 = \frac{2^{5/2} \alpha_1^{7/4} \beta_2^{5/4}}{(\alpha_1 + \beta_2)^{5/2}} e^{-\left(\frac{\alpha_1 \beta_2}{\alpha_1 + \beta_2} R^2\right)} \quad (\text{A.1.17})$$

$$\Omega_{10} = \Omega_9 \quad (\text{A.1.18})$$

$$\Omega_{11} = \frac{2^{7/2} \beta_2 (\beta_1 \beta_2)^{5/4}}{(\beta_1 + \beta_2)^{5/2}} R \left[ \Omega_{11}^0 \right] e^{-\left(\frac{\beta_1 \beta_2}{\beta_1 + \beta_2} R^2\right)} \quad (\text{A.1.19})$$

$$\text{avec } \Omega_{11}^0 = 3 - 2\beta_2 R^2 + \frac{4\beta_2^2 R^2 - 3\beta_2}{\beta_1 + \beta_2} - \frac{2\beta_2^3 R^2}{(\beta_1 + \beta_2)^2}$$

$$\Omega_{12} = \frac{2^{7/2} (\beta_1 \beta_2)^{9/4}}{(\beta_1 + \beta_2)^{7/2}} R e^{-\left(\frac{\beta_1 \beta_2}{\beta_1 + \beta_2} R^2\right)} \quad (\text{A.1.20})$$

Les indices ' dans la matrice signifient qu'il faut inverser les indices 1

et 2 par rapport au terme d'origine. Il suffit donc d'exprimer toutes ces matrices pour tous les couples de premiers voisins et ensuite de procéder à un changement de base pour revenir à la base de départ. Soient  $(0, \vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$  et  $(0, \vec{X}', \vec{Y}', \vec{Z}')$  les deux repères. Si les deux atomes ont pour positions  $M_1$  et  $M_2$  avec  $M_1(x_1, y_1, z_1)$  et  $M_2(x_2, y_2, z_2)$  dans le premier repère  $(0, \vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$ . Le deuxième repère est construit de telle manière que  $\vec{X}'$  soit l'axe  $M_1M_2$ . Nous pouvons définir par exemple :

$$\vec{X}' = \frac{\overrightarrow{M_1M_2}}{\|\overrightarrow{M_1M_2}\|} = \begin{cases} \frac{x_2 - x_1}{R} = a_x \\ \frac{y_2 - y_1}{R} = a_y \\ \frac{z_2 - z_1}{R} = a_z \end{cases} \quad (\text{A.1.21})$$

$$\text{où } R = \|\overrightarrow{M_1M_2}\|$$

Par orthogonalisation, nous pouvons également définir :

$$\vec{Y}' = \begin{cases} 0 = b_x \\ \frac{z_2 - z_1}{\sqrt{(z_2 - z_1)^2 + (y_2 - y_1)^2}} = b_y \\ - \frac{y_2 - y_1}{\sqrt{(z_2 - z_1)^2 + (y_2 - y_1)^2}} = b_z \end{cases} \quad (\text{A.1.22})$$

$$\vec{Z}' = \begin{cases} \frac{-(y_2 - y_1)^2 - (z_2 - z_1)^2}{R \sqrt{(z_2 - z_1)^2 + (y_2 - y_1)^2}} = c_x \\ \frac{(x_2 - x_1)(y_2 - y_1)}{R \sqrt{(z_2 - z_1)^2 + (y_2 - y_1)^2}} = c_y \\ \frac{(x_2 - x_1)(z_2 - z_1)}{R \sqrt{(z_2 - z_1)^2 + (y_2 - y_1)^2}} = c_z \end{cases}$$

Soient  $(\Psi_s, \Psi_{p_x}, \Psi_{p_y}, \Psi_{p_z}, \Psi_{d_{xy}}, \Psi_{d_{yz}}, \Psi_{d_{xz}}, \Psi_{d_{y^2-z^2}}, \Psi_{d_{3x^2-r^2}})$

et  $(\Psi'_s, \Psi'_{p_x}, \Psi'_{p_y}, \Psi'_{p_z}, \Psi'_{d_{xy}}, \Psi'_{d_{yz}}, \Psi'_{d_{xz}}, \Psi'_{d_{y^2-z^2}}, \Psi'_{d_{3x^2-r^2}})$   
les deux bases d'orbitales ( $\mathcal{B}$  et  $\mathcal{B}'$ ). On démontre facilement :

$$(\mathcal{B}') = P (\mathcal{B})$$

(A.1.23)

La matrice de passage P se décompose en trois blocs :

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & P_p & 0 \\ 0 & 0 & P_d \end{pmatrix}$$

où :

$$P_p = \begin{pmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{pmatrix}$$

$$P_d = \begin{pmatrix} a_x b_y + a_y b_x & a_y b_z + a_z b_y & a_x b_z + a_z b_x & a_y b_y - a_z b_z & \sqrt{3} a_x b_x \\ b_x c_y + b_y c_x & b_y c_z + b_z c_y & b_x c_z + b_z c_x & b_y c_y - b_z c_z & \sqrt{3} b_x c_x \\ a_x c_y + a_y c_x & a_y c_z + a_z c_y & a_x c_z + a_z c_x & a_y c_y - a_z c_z & \sqrt{3} a_x c_x \\ b_x b_y - c_x c_y & b_y b_z - c_y c_z & b_x b_z - c_x c_z & P_{d_{44}} & \frac{\sqrt{3}}{2} (b_x^2 - c_x^2) \\ a_x a_y & a_y a_z & a_x a_z & P_{d_{54}} & P_{d_{55}} \end{pmatrix}$$

où :

$$P_{d_{44}} = \frac{b_y^2 - b_z^2 - c_y^2 + c_z^2}{2}$$

$$P_{d_{54}} = \frac{(2a_y^2 - b_y^2 - c_y^2) - (2a_z^2 - b_z^2 - c_z^2)}{2\sqrt{3}}$$

$$P_{d_{55}} = \frac{2a_x^2 - b_x^2 - c_x^2}{2}$$

Des valeurs typiques sont données pour le chrome dans InP dans la table A1.1 :

TABLE A.1.1

Paramètre	Type d'orbitale	Valeur
$\Omega_A$	Cr	0.23042
$\Omega_A$	In	0.27992
$\Omega_A$	P	0.42856
$\Omega_1$	Cr	0.01425
$\Omega_1$	P	0.15260
$\Omega_2$	Cr	-.00480
$\Omega_3$	Cr	0.01253
$\Omega_4$	Cr	-.00153
$\Omega_5$	Cr	0.01552
$\Omega_6$	Cr	-.01552
$\Omega_7$	Cr	0.00900

Nous voyons dans cette table que les termes interatomiques avec les fonctions d sont relativement faibles : le couplage d-p est très faible. De ce fait, la délocalisation de la fonction est le facteur important qui facilite les transitions.

## ANNEXE 2

## PARAMETRES DE STRUCTURE DE BANDE

Notre but est de déterminer une technique simple de calculs des paramètres aux seconds voisins. Nous nous basons sur l'article de Talwar et Ting d'où proviennent les paramètres pour les composés III-V. (D.N.Talwar et C.S.Ting, Phys.Rev.B 25, 2660 (1982)). Nous utilisons les mêmes notations. Le but est de calculer les paramètres  $P_1, P_2, \dots, P_{23}$  dont les définitions sont données dans ces articles. Talwar et Ting expriment les énergies en certains points particuliers de la zone de Brillouin. Ces énergies sont définies à partir des variables intermédiaires suivantes :

$$\begin{aligned}
 A &= P_1 + 3P_{18} \\
 B &= P_2 + 3P_{19} \\
 C &= P_3 + 2P_{14} + P_{10} \\
 D &= P_4 + 2P_{15} + P_{11} \\
 E &= P_2 - P_{19} \\
 F &= P_3 - 2P_{14} + P_{10} \\
 G &= P_1 - P_{18} \\
 H &= P_4 - 2P_{15} + P_{11} \\
 I &= P_3 - P_{10} \\
 J &= P_4 - P_{11} \\
 K &= P_3 + P_{12} \\
 L &= P_4 + P_{13}
 \end{aligned}
 \tag{A.2.1}$$

Tout d'abord, nous allons calculer les énergies et les interactions aux premiers voisins ; ensuite, nous affinerons le modèle en ajustant les paramètres aux seconds voisins. Les énergies aux points  $\Gamma$  sont :

$$\begin{aligned}
 E(\Gamma_{1c}) &= \left( \frac{A+B}{2} \right) + \left( \left( \frac{A-B}{2} \right)^2 + P_5^2 \right)^{1/2} \\
 E(\Gamma_{1v}) &= \left( \frac{A+B}{2} \right) - \left( \left( \frac{A-B}{2} \right)^2 + P_5^2 \right)^{1/2} \\
 E(\Gamma_{15c}) &= \left( \frac{C+D}{2} \right) + \left( \left( \frac{C-D}{2} \right)^2 + P_8^2 \right)^{1/2} \\
 E(\Gamma_{15v}) &= \left( \frac{C+D}{2} \right) - \left( \left( \frac{C-D}{2} \right)^2 + P_8^2 \right)^{1/2}
 \end{aligned}
 \tag{A.2.2}$$

**Figure A.2.1** : Paramètres (en eV) de structure de bandes en liaisons fortes pour divers semiconducteurs III-V (D.N.Talwar and C.S.Ting, Phys.Rev.B 25, 2660 (1982)).

No. of interaction integrals <sup>a</sup>	GaP	GaAs	GaSb	AlAs	InP	InAs	InSb
$P_1 = E_{xx}(000)0$	-6.284 78	-6.723 57	-6.092 77	-6.151 67	-6.294 08	-7.179 30	-6.839 22
$P_2 = E_{xx}(000)1$	-2.789 20	-3.978 33	-3.885 60	-1.992 17	-3.428 65	-4.486 77	-3.914 58
$P_3 = E_{xx}(000)0$	1.094 28	0.640 95	0.810 05	1.210 70	1.842 85	1.660 00	0.810 00
$P_4 = E_{xx}(000)1$	2.382 00	2.874 07	2.347 75	2.331 75	2.608 85	2.335 62	2.662 10
$P_5 = 4E_{xx}(0.5,0.5,0.5)$	-7.750 00	-6.900 00	-6.350 00	-7.160 00	-6.300 00	-6.400 00	-5.800 00
$P_6 = 4E_{xx}(0.5,0.5,0.5)01$	5.260 00	5.240 00	5.100 00	5.252 00	4.800 00	5.400 00	4.570 00
$P_7 = 4E_{xx}(0.5,0.5,0.5)10$	4.870 00	4.321 00	4.110 00	4.050 00	4.080 00	4.000 00	3.850 00
$P_8 = 4E_{xx}(0.5,0.5,0.5)11$	2.440 00	2.000 00	1.600 00	2.008 00	2.280 00	2.000 00	1.500 00
$P_9 = 4E_{xy}(0.5,0.5,0.5)$	5.560 00	5.500 00	5.500 00	4.850 00	5.300 00	5.460 00	5.290 00
$P_{10} = 4E_{xx}(0,1,1)0$	-1.137 63	-0.339 05	-0.920 05	-1.120 60	-0.720 05	-0.824 10	-0.670 80
$P_{11} = 4E_{xx}(0,1,1)1$	-1.186 10	-1.756 33	-2.012 15	-1.166 95	-1.338 15	-1.202 47	-2.007 10
$P_{12} = 4E_{xy}(1,1,0)0$	0.760 00	0.600 00	0.760 00	0.760 00	0.520 00	0.550 00	0.600 00
$P_{13} = 4E_{xy}(1,1,0)1$	1.330 00	0.960 00	1.330 00	1.330 00	0.910 00	0.880 00	0.960 00
$P_{14} = 4E_{xx}(1,1,0)0$	0.854 47	0.444 45	0.599 40	0.552 20	0.384 15	0.227 35	0.472 20
$P_{15} = 4E_{xx}(1,1,0)1$	1.189 20	1.120 77	1.007 80	1.105 35	0.739 10	0.983 13	0.710 70
$P_{16} = 4E_{xx}(1,1,0)0$	0.024 00	0.045 20	0.042 00	0.040 00	0.087 00	0.056 00	0.081 00
$P_{17} = 4E_{xx}(1,1,0)1$	0.083 20	0.096 40	0.060 00	0.073 00	0.102 00	0.086 00	0.094 00
$P_{18} = 4E_{xx}(1,1,0)0$	-0.167 27	-0.047 38	-0.162 77	-0.025 57	-0.031 58	-0.092 40	-0.115 63
$P_{19} = 4E_{xx}(1,1,0)1$	-0.181 40	-0.065 33	-0.224 40	-0.076 47	-0.034 15	-0.125 58	-0.119 77
$P_{20} = 4E_{xx}(0,1,1)0$	1.180 00	0.780 00	0.750 00	0.540 00	0.900 00	0.840 00	0.780 00
$P_{21} = 4E_{xx}(0,1,1)1$	-0.080 00	-0.080 00	-0.240 00	-0.120 00	-0.006 00	-0.080 00	-0.040 00
$P_{22} = 4E_{xy}(0,1,1)0$	0	0	0	0	0	0	0
$P_{23} = 4E_{xy}(0,1,1)1$	0	0	0	0	0	0	0

Nous allons considérer que les points  $\Gamma$  sont donnés par les énergies et les interactions aux premiers voisins. Donc, nous décidons que les contributions des paramètres aux seconds voisins dans A,B,C,D sont nulles. Cela donne les relations suivantes :

$$P_{18} = 0$$

$$P_{19} = 0$$

(A.2.3)

$$2P_{14} + P_{10} = 0$$

$$2P_{15} + P_{11} = 0$$

L'examen de la figure A2.1 donnant les paramètres pour les composés III-V montre que ces relations sont raisonnables. Pour déterminer les énergies, nous considérons que l'écart entre les énergies s et p de l'anion et du cation est réduit par rapport à celui des atomes libres.

$$\begin{aligned} P_2 - P_1 &= \beta_s (E_s(c) - E_s(a)) \\ P_4 - P_3 &= \beta_p (E_p(c) - E_p(a)) \end{aligned} \quad (\text{A.2.4})$$

où  $\beta_s$  et  $\beta_p$  sont des coefficients de réduction et  $E_s(c)$  est l'énergie atomique s du cation, etc... . En combinant les équations (A.2.2) et en utilisant (A.2.4), nous avons :

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{1}{2} \left( \beta_s (E_s(a) - E_s(c)) + E(\Gamma_1^c) + E(\Gamma_1^v) \right) \\ P_2 &= \frac{1}{2} \left( \beta_s (E_s(c) - E_s(a)) + E(\Gamma_1^c) + E(\Gamma_1^v) \right) \\ P_3 &= \frac{1}{2} \left( \beta_p (E_p(a) - E_p(c)) + E(\Gamma_{15}^c) + E(\Gamma_{15}^v) \right) \\ P_4 &= \frac{1}{2} \left( \beta_p (E_p(c) - E_p(a)) + E(\Gamma_{15}^c) + E(\Gamma_{15}^v) \right) \end{aligned} \quad (\text{A.2.5})$$

De même, à partir des valeurs précédentes, nous avons :

$$\begin{aligned} P_5 &= \frac{1}{2} \left( \left( E(\Gamma_1^c) - E(\Gamma_1^v) \right)^2 - (P_2 - P_1)^2 \right)^{1/2} \\ P_8 &= \frac{1}{2} \left( \left( E(\Gamma_{15}^c) - E(\Gamma_{15}^v) \right)^2 - (P_4 - P_3)^2 \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{A.2.6})$$

Pour les points X, nous avons :

$$\begin{aligned} E(X_{1c}) &= \left( \frac{G+H}{2} \right) + \left( \left( \frac{G-H}{2} \right)^2 + P_6^2 \right)^{1/2} \\ E(X_{1v}) &= \left( \frac{G+H}{2} \right) - \left( \left( \frac{G-H}{2} \right)^2 + P_6^2 \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{A.2.7})$$

Sachant que  $G = P_1$  et  $H = P_4 - 4P_{15}$  en utilisant les relations (A.2.3), nous obtenons :

$$P_{15} = \frac{1}{4} (P_4 - E(X_{1c}) - E(X_{1v}) + P_1) \quad (\text{A.2.8})$$

Nous procédons de la même manière pour les points  $X_{3c}$  et  $X_{3v}$  définis par :

$$\begin{aligned} E(X_{3c}) &= \left( \frac{E+F}{2} \right) + \left( \left( \frac{E-F}{2} \right)^2 + P_7^2 \right)^{1/2} \\ E(X_{3v}) &= \left( \frac{E+F}{2} \right) - \left( \left( \frac{E-F}{2} \right)^2 + P_7^2 \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{A.2.9})$$

Nous en déduisons :

$$P_{14} = \frac{1}{4} (P_3 - E(X_{3c}) - E(X_{3v}) + P_2) \quad (\text{A.2.10})$$

De ces mêmes équations, nous avons :

$$P_6 = \frac{1}{2} \left( (E(X_{1c}) - E(X_{1v}))^2 - (P_1 - P_4 + 4P_{15})^2 \right)^{1/2} \quad (\text{A.2.12})$$

$$P_7 = \frac{1}{2} \left( (E(X_{3c}) - E(X_{3v}))^2 - (P_2 - P_3 + 4P_{14})^2 \right)^{1/2}$$

Nous en déduisons :

$$P_9 = \frac{1}{2} \left( (2E(X_{5v}) - (P_3 + P_4 - P_{10} - P_{11}))^2 - (P_3 - P_4 - P_{10} + P_{11})^2 \right)^{1/2} \quad (\text{A.2.13})$$

De même,  $L_{3v}$  a pour énergie :

$$E(L_{3v}) = \left( \frac{K + L}{2} \right) - \left( \left( \frac{K - L}{2} \right)^2 + \left( \frac{P_8 + P_9}{2} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (\text{A.2.14})$$

Pour la suite du calcul, nous allons supposer que :

$$P_{12} = P_{13} \quad (\text{A.2.15})$$

ce qui nous permet d'écrire :

$$P_{12} = E(L_{3v}) - \left( \frac{P_3 + P_4}{2} \right) + \left( \left( \frac{P_3 - P_4}{2} \right)^2 + \left( \frac{P_8 + P_9}{2} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (\text{A.2.16})$$

Nous pouvons alors prendre tous les autres paramètres nuls. Néanmoins, en imposant par exemple  $P_{20} = P_{21}$ , il est possible d'ajuster ces paramètres pour obtenir une valeur d'énergie  $E(L_{1c})$  correcte. Les énergies atomiques sont celles de Herman et Skillman. De même, d'après Vogl, Hjalmarson et Dow (P.Vogl, H.P.Hjalmarson et J.D.Dow, J.Phys.Chem.Solids, 44, 365 (1983)), nous prenons :

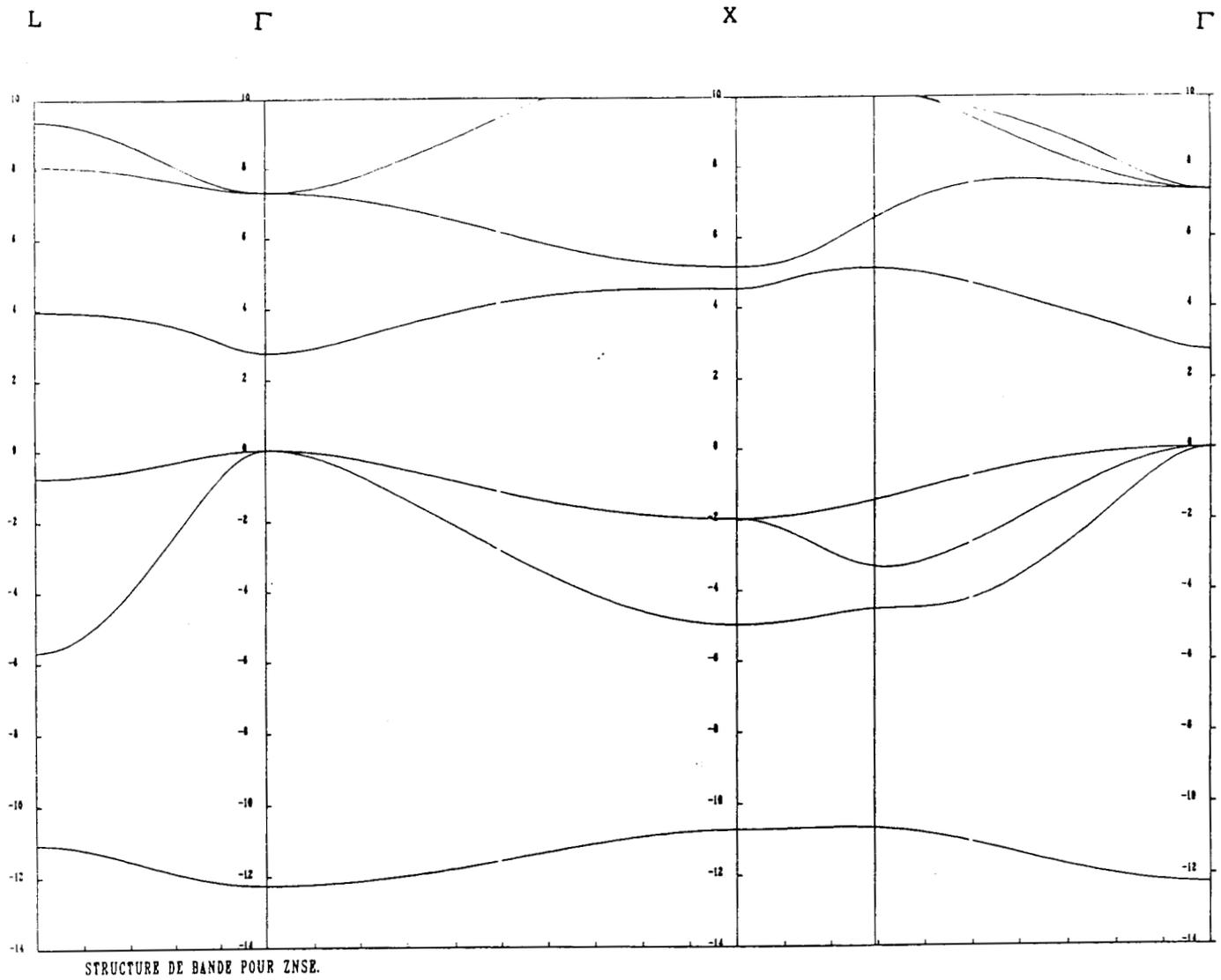
$$\beta_s = 0.8$$

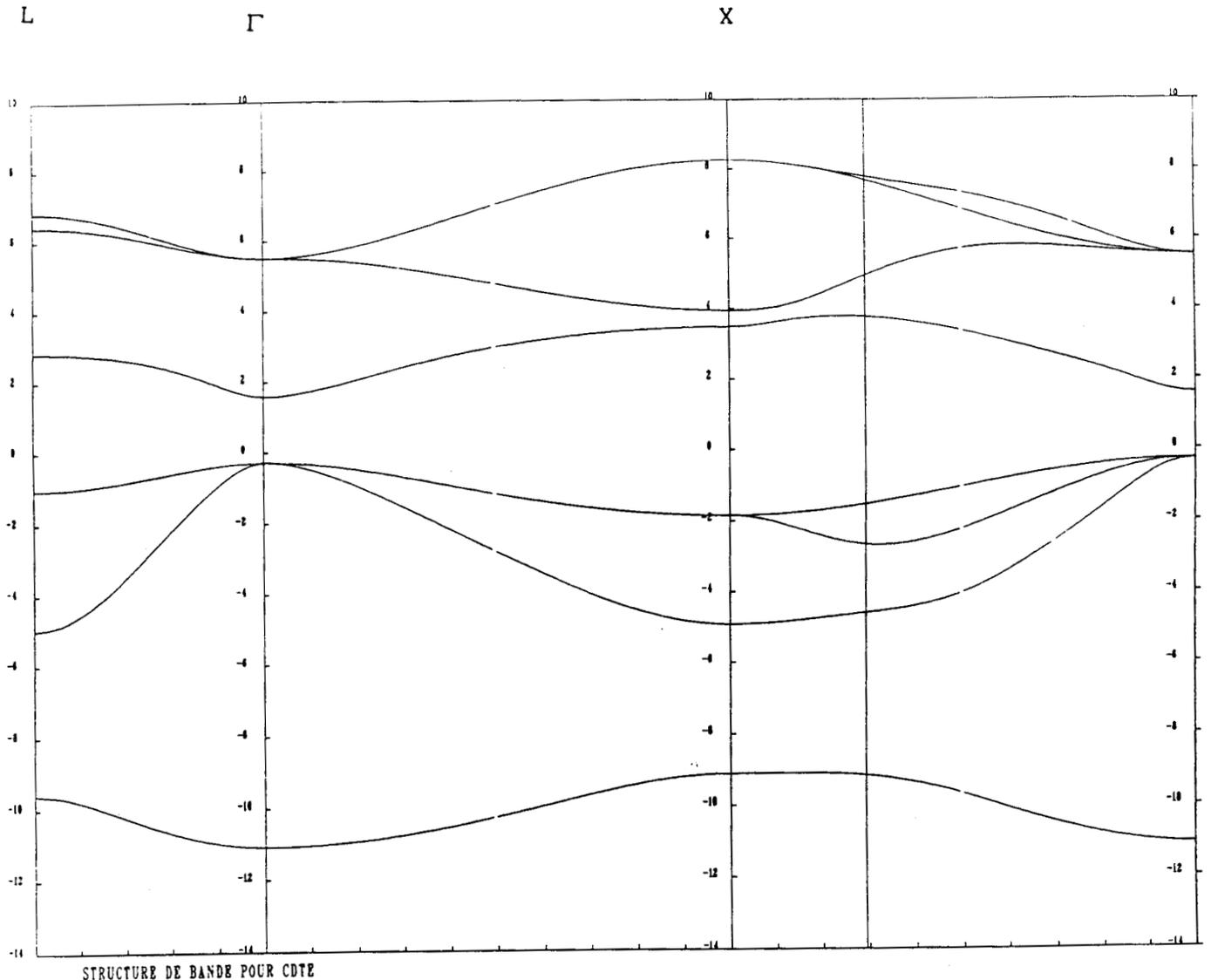
$$\beta_p = 0.6 \quad (\text{A.2.17})$$

Nous voyons sur les figures A2.2 et A2.3 les structures de bandes obtenues pour CdTe et ZnSe. Les valeurs des énergies aux points particuliers ont été

tirées des calculs en pseudopotentiel non locaux de Chelikowsky et Cohen (J.R.Chelikowsky et M.L.Cohen, Phys.Rev.B, 14, 556 (1976)). Pour CdTe, comme le couplage spin-orbite est important, nous avons pris un point  $\Gamma$  intermédiaire.

Figure A.2.2 : Structure de bandes de ZnSe.



**Figure A.2.3 :** Structure de bandes de CdTe.

## ANNEXE 3

## INFLUENCE DES ORBITALES S ET P

Le choix d'une base minimale d'orbitales d pour les ions de transition peut sembler a priori arbitraire puisque les atomes libres présentent la plupart du temps un électron s dans leur état fondamental (de même, les métaux de transition ont une population partielle s). Il est important de préciser l'influence de ces électrons sur l'autocohérence du système et de trouver la configuration finale de l'impureté de transition. Des calculs récents ont montré (A.Zunger, "Electronic Structure of 3d Transition-Atom Impurities in Semiconductors", Solid State Physics, vol 39) qu'il y avait un transfert  $s \rightarrow d$ .

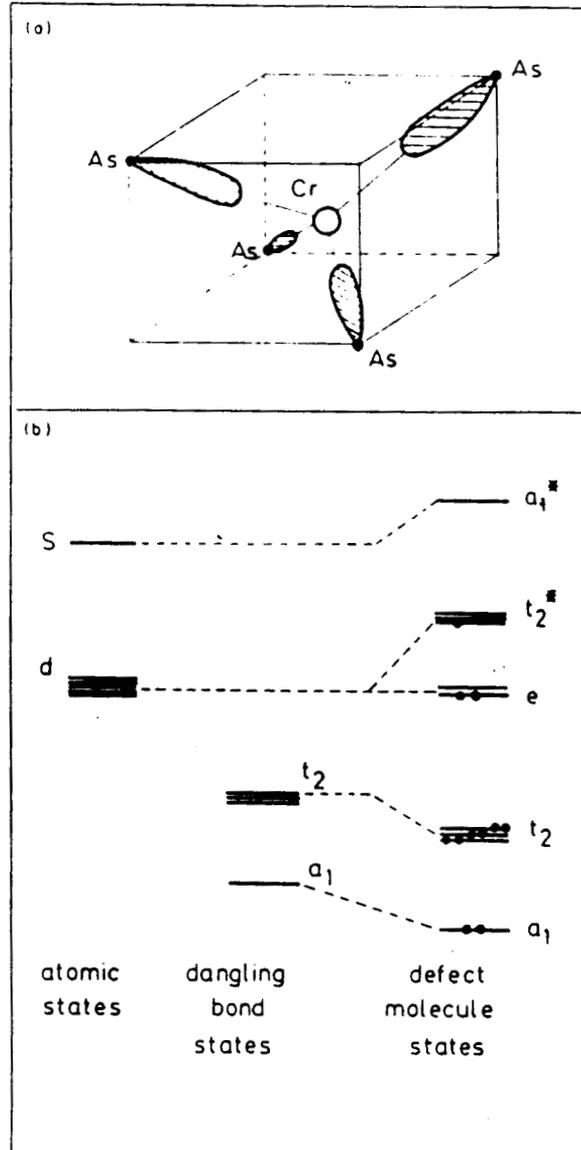
Le but de cette partie est de donner une explication simple au transfert  $s \rightarrow d$ . Pour cela, nous procéderons en deux étapes. En premier lieu, utilisant de simples arguments de symétrie, il est clair qu'il y a un transfert d'un électron  $A_1$  vers une orbitale  $T_2$ . En effet, si nous examinons la situation avant le couplage entre l'atome de transition et le cristal, nous voyons qu'il y a trois électrons sur des orbitales de symétrie  $A_1$  : un électron sur l'orbitale s de l'atome de transition, deux sur l'orbitale  $A_1$  de la lacune (nous partons de la configuration  $d^2s$  pour l'atome libre). Après couplage entre l'état  $A_1$  de la lacune et l'état s de l'atome de transition, le système est caractérisé par un état  $A_1$  liant dans la bande de valence et un état  $A_1^*$  dans la bande de conduction (les calculs que nous présentons par la suite le prouvent). Il n'y a donc plus que deux électrons sur des orbitales de symétrie  $A_1$  (voir figure A6.1).

En second lieu, il reste à connaître la proportion de caractère s atomique de l'état  $A_1$  résultant. Nous utilisons pour cela le modèle moléculaire appliqué à l'orbitale s. Le formalisme est exactement celui développé au chapitre IV. Les niveaux dans le cristal sont obtenus après diagonalisation de l'Hamiltonien suivant :

$$\begin{vmatrix} E_s & V \\ V & E_{A_1}(\text{lacune}) \end{vmatrix} \quad (\text{A.3.1})$$

Le paramètre de couplage V peut a priori être dérivé des règles de

**Figure A.3.1 :** Structure électronique du chrome dans GaAs déduite du modèle moléculaire.



Harrison:

$$V = \langle s|H|A_1 \rangle \approx 6.3 \text{ eV} \quad (\text{A.3.2})$$

Ce couplage est très important : cela mène à une situation très covalente, c'est à dire qu'un électron se trouve sur l'orbitale s de l'ion de transition. De plus, énergétiquement, le niveau  $A_1$  liant se retrouve très bas dans la bande de valence. Ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus en densité locale par exemple. Cette différence peut être comprise si nous comparons les énergies des orbitales s des atomes de transition et des atomes du cristal semiconducteur. Les tables de Herman et Skillman donnent -5.86 eV pour l'orbitale s de  $\text{Cr}(d^5s^1)$ , valeur qui doit être comparée à -14.24 eV pour Si, -11.39 pour Ga, etc... . Il est raisonnable de penser que l'interaction entre des orbitales (en liaisons fortes) d'énergies très différentes n'est pas convenablement exprimée par les lois de Harrison. Nous devons prendre en compte les différences entre les énergies. Nous allons donc réduire V par rapport à la valeur précédente. Pour ceci un raisonnement simple consiste à écrire l'état de liaison pendante  $|A_1\rangle$  dans une base atomique centrée sur l'atome central ; nous obtenons :

$$|A_1\rangle = \sum_i a_i |i\rangle \quad (\text{A.3.3})$$

$$\text{où } a_i = \langle i|A_1\rangle$$

Par conséquent, le terme de couplage est :

$$\langle s|H|A_1\rangle = \sum_i \langle i|A_1\rangle \langle s|H|i\rangle \quad (\text{A.3.4})$$

Gardant uniquement le premier terme de cette sommation ( $|i\rangle = |s\rangle$ ), nous obtenons (valable car  $\langle s|A_1\rangle$  est important) :

$$\langle s|H|A_1\rangle = E_s \langle s|A_1\rangle \quad (\text{A.3.5})$$

Cette relation peut être écrite pour une orbitale s de l'atome de transition ou du silicium parfait (le cas des autres semiconducteurs est identique).

$$\begin{aligned} \langle s_{Si} | H | A_1 \rangle &= E_{s_{Si}} \langle s_{Si} | A_1 \rangle \\ \langle s_{TM} | H | A_1 \rangle &= E_{s_{TM}} \langle s_{TM} | A_1 \rangle \end{aligned} \quad (A.3.6)$$

Comme les extensions spatiales des fonctions dans Si et pour l'ion de transition sont semblables (voir par exemple les données atomiques de E.Clémenti et D.L.Raimondi, The Journal of Chemical Physics, Vol 38, 2686, 1963; Vol 47, 1300, 1967), nous pouvons écrire simplement :

$$\langle s_{Si} | A_1 \rangle = \langle s_{TM} | A_1 \rangle \quad (A.3.7)$$

Ceci implique :

$$\langle s_{TM} | H | A_1 \rangle = \langle s_{Si} | H | A_1 \rangle \cdot \frac{E_{s_{TM}}}{E_{s_{Si}}} \quad (A.3.8)$$

$\langle s_{Si} | H | A_1 \rangle$  est le terme de couplage entre l'état s du silicium et l'état  $A_1$  de la lacune dans le silicium qui peut être calculé selon les règles de Harrison. Par conséquent, le terme de couplage est réduit par le rapport de l'énergie s de l'atome de transition à l'énergie s du silicium (cela donne un facteur 0.4 pour Cr dans Si). Utilisant le modèle moléculaire dont l'Hamiltonien a été calculé précédemment avec le terme de couplage réduit, nous obtenons un état  $A_1$  liant très proche de l'état  $A_1$  de la lacune et un état  $A_1$  antiliant dans la bande de conduction fortement localisé sur l'orbitale s de l'ion de transition.

L'analyse des données atomiques montre qu'il faut prendre en compte également les orbitales p de l'atome de transition. Ces orbitales se transforment comme  $T_2$  : elles vont donc interagir avec les niveaux  $T_2$  de la lacune. Le terme de couplage entre une orbitale p et une orbitale  $T_2$  de la lacune sera réduit par rapport aux prescriptions de Harrison pour la même raison que nous venons de développer pour l'orbitale s. Leur influence sera donc très faible.

Pour confirmer ceci, nous avons mis au point un calcul autocohérent similaire à celui présenté au chapitre V mais incluant les orbitales s et p de l'ion de transition. Nous écrivons alors pour les énergies d,s,p :

$$\begin{cases}
 E_d = E_{d0} + U_{dd} \Delta n_d + U_{ds} \Delta n_s + U_{dp} \Delta n_p \\
 E_s = E_{s0} + U_{sd} \Delta n_d + U_{ss} \Delta n_s + U_{sp} \Delta n_p \\
 E_p = E_{p0} + U_{pd} \Delta n_d + U_{ps} \Delta n_s + U_{pp} \Delta n_p
 \end{cases}
 \quad (A.3.9)$$

Le recouvrement entre l'orbitale s (p) de l'ion de transition et les orbitales pendantes est très important si bien que nous pensons que le niveau  $E_d$  est peu sensible à  $\Delta n_s$  et  $\Delta n_p$ . Nous écrivons donc :

$$U_{dp} = U_{ds} = U_{pd} = U_{sd} = 0 \quad (A.3.10)$$

Les autres paramètres coulombiens sont déduits des spectres énergétiques pour les ions de transition obtenus par Hodges et al. (L.Hodges, R.E.Watson et H.Ehrenreich, Phys.Rev.B 5, 3953 (1972)). En utilisant la procédure définie précédemment, nous obtenons des valeurs pour les énergies  $t_2^*$ ,  $t_2$  et  $e$  très proches de celles calculées en négligeant les orbitales s et p. Cette conclusion permet de valider les résultats présentés au cours de cet ouvrage.

## ANNEXE 4

## PARAMETRES

Les valeurs du paramètre d'échange moyen  $J$  sont dérivées de valeurs des paramètres de Racah  $B$  et  $C$  donnés par Griffith ("The Theory of Transition Metal Ions", Cambridge University Press).

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
B	85	83	89	109	108	110	130
C	310	302	349	391	455	479	539
J	376	367	411	478	522	543	622

Les valeurs dans cette table sont exprimées en meV.

Les valeurs atomiques des énergies  $d$ ,  $s$  et  $p$  sont calculées avec la méthode de Herman et Skillman ("Atomic Structure Calculation"). Ces valeurs pour les trois séries de transition sont résumées dans les tables suivantes :

	$E_{d0}$	$E_{s0}$	$E_{p0}$	
Ti	4.86	5.35	3.05	en eV
V	5.70	5.61	3.12	
Cr	6.50	5.86	3.18	
Mn	7.28	6.09	3.24	
Fe	8.02	6.31	3.28	
Co	8.74	6.52	3.32	
Ni	9.44	6.72	3.36	
Cu	10.12	6.92	3.39	

036 119 539

	$E_{d0}$	$E_{s0}$	$E_{p0}$
Y	3.95	4.92	2.85
Zr	5.01	5.21	2.95
Nb	6.08	5.46	3.02
Mo	7.16	5.67	3.08
Tc	8.23	5.85	3.14
Ru	9.32	6.01	3.18
Rh	10.42	6.16	3.21
Pd	11.53	6.29	3.24
Ag	12.64	6.42	3.27

	$E_{d0}$	$E_{s0}$	$E_{p0}$
Hf	4.91	5.36	2.96
Ta	5.96	5.59	3.03
W	7.02	5.79	3.09
Re	8.10	5.97	3.14
Os	9.18	6.12	3.18
Ir	10.28	6.26	3.21
Pt	11.39	6.38	3.24
Au	12.51	6.49	3.26



## RESUME

La structure électronique des impuretés 3d de transition en site substitutionnel ou interstitiel dans les semiconducteurs IV-IV, III-V et II-VI est étudiée. Nous effectuons d'abord un calcul complet autocohérent en fonctions de Green par la méthode des liaisons fortes. La polarisation de spin est incluse. Les niveaux d'ionisation sont calculés pour les impuretés dans Si, GaAs, GaP, InP, ZnSe et CdTe. D'autre part, nous construisons un modèle moléculaire renormalisé simple qui rend compte de l'essentiel de la physique de ces défauts.

Nous mettons en évidence deux lois empiriques liant des données spectroscopiques des impuretés de transition avec l'ionicté et le paramètre de maille du cristal semiconducteur. Ces lois sont confirmées et expliquées par nos résultats théoriques. Une étude systématique des sections efficaces de photoionisation des impuretés de la première série de transition dans InP est entreprise. La comparaison des spectres théoriques et expérimentaux permet une meilleure compréhension de la structure électronique de ces impuretés.

Finalement, le problème de la connection entre les discontinuités de bandes aux hétérojonctions et les niveaux des impuretés est examiné. Nous proposons un modèle théorique qui pour la première fois explique cette relation.

## MOTS-CLES

- Semiconducteur
- Défaut
- Ion de Transition
- Discontinuité de bandes
- Structure électronique
- Liaisons fortes
- Section de photoionisation