



HAL
open science

Étude des transferts de charge dans les composés III-V et II-VI par une méthode de liaisons fortes

J.N. Decarpigny, M. Lannoo

► **To cite this version:**

J.N. Decarpigny, M. Lannoo. Étude des transferts de charge dans les composés III-V et II-VI par une méthode de liaisons fortes. *Journal de Physique*, 1973, 34 (7), pp.651-659. 10.1051/jphys:01973003407065100 . jpa-00207426

HAL Id: jpa-00207426

<https://hal.science/jpa-00207426>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
16.10 — 17.10

ÉTUDE DES TRANSFERTS DE CHARGE DANS LES COMPOSÉS III-V ET II-VI PAR UNE MÉTHODE DE LIAISONS FORTES

J. N. DECARPIGNY et M. LANNOO

Physique des Solides (*) ISEN, 3, rue F.-Baës, 59046 Lille-Cedex, France

(Reçu le 28 décembre 1972, révisé le 14 février 1973)

Résumé. — Un calcul self-consistent du transfert de charge dans les composés III-V et II-VI est décrit. On utilise un modèle de liaisons fortes, tout d'abord dans une approximation moléculaire, puis en tenant compte de l'influence de l'élargissement des bandes, par l'intermédiaire d'un développement en série de la fonction de Green. On obtient des valeurs de l'ionicité voisines de celles de Phillips et on prédit des transferts de charge en accord avec des résultats expérimentaux de diffraction et d'émission X. On prévoit des résultats sensiblement identiques pour les systèmes amorphes. L'extension du modèle à des défauts de structure est envisagée, ainsi que les améliorations pouvant lui être apportées.

Abstract. — A self-consistent calculation of the charge transfer in III-V and II-VI compounds is described. A tight-binding model is used, firstly in a molecular approximation and then taking account of the widening of the bands by means of a series expansion of the Green's function. Values of ionicity comparable to those of Phillips are obtained and charge transfers are predicted in agreement with experimental results about X ray diffraction and emission. Nearly identical results are obtained for the amorphous structure. The extension of the model to structure defects is considered as well as the possible improvements.

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

Cependant les méthodes qui conviennent particulièrement aux systèmes cristallins perdent de leur intérêt et deviennent difficiles à utiliser lorsque la symétrie de translation est rompue. C'est le cas pour les systèmes amorphes ainsi que pour les défauts de structure. Pour ces problèmes, la manière la plus simple de procéder est alors de recourir à l'approximation des liaisons fortes qui permet d'obtenir des résultats simples et qualitativement corrects. Ceci s'est avéré exact pour les lacunes dans les covalents où des modèles de liaisons rompues ont permis d'interpréter les résultats expérimentaux de façon très satisfaisante [6], [7]. Il pourrait en être de même

dans les amorphes où un hamiltonien de liaisons fortes a permis à Thorpe et Weaire [8] d'obtenir des informations sur l'existence d'une bande interdite. De tels résultats ont d'ailleurs fait l'objet de généralisations [9].

Nous nous proposons donc ici d'utiliser la méthode des liaisons fortes pour la détermination self-consistante des charges dans les composés III-V et II-VI. Pour ceci, nous modifions et étendons un modèle utilisé antérieurement par Coulson, Redei et Stocker [10]. Les résultats que nous obtiendrons ne dépendront que de l'ordre local, à savoir la distance interatomique et l'angle entre liaisons. Ils seront donc valables à la fois pour le système parfait et amorphe à condition toutefois de négliger pour ce dernier les petites fluctuations locales de distance et d'angles.

Le but recherché est d'obtenir un modèle simple et décrivant suffisamment bien les résultats expérimentaux concernant le cristal parfait pour que son application aux défauts de structure et aux amorphes puisse donner des résultats dignes d'intérêt. Nous procéderons donc de la façon suivante :

Dans une première section nous reprendrons le modèle de Coulson, Redei et Stocker qui consiste en une approximation moléculaire, où l'on ne tient compte que des interactions entre orbitales hybridées sp^3 premières voisines et pointant l'une vers l'autre.

(*) Equipe de recherche du CNRS.

En modifiant certains de leurs paramètres, nous obtiendrons des résultats en nettement meilleur accord avec ceux du modèle spectroscopique de Phillips.

Dans la deuxième section, nous tiendrons compte des interactions entre orbitales sp^3 centrées sur un même atome. Ce terme élargit les niveaux liant et antiliant du modèle moléculaire en bandes, comme l'ont décrit Leman et Friedel [11] pour les covalents. Par un développement en série de la fonction de Green [12] nous analyserons son influence sur les charges et sur l'ionicté.

Nous ferons enfin une comparaison avec les résultats expérimentaux. Après avoir noté que le sens du transfert de charge déduit de mesures du facteur de structure F_{222} [13] est en accord avec celui prévu par ce modèle, nous étudierons de façon plus détaillée le problème de l'émission X dans ces composés. Nous obtiendrons des valeurs théoriques du caractère p sur les cations comparables à celles qu'on peut déduire de l'expérience [14].

1. Détermination des charges dans l'approximation moléculaire. — Rappelons les données essentielles du modèle de Coulson, Redei et Stocker [10]. On traite les semi-conducteurs de types IV, III-V et II-VI dans l'approximation des liaisons fortes. On adoptera la notation générale $A^N B^{8-N}$, où A représente l'élément le plus électronégatif; N prendra donc les valeurs 4, 5 ou 6.

A partir des orbitales atomiques s et p on forme des orbitales hybridées sp^3 . Si φ_A et φ_B représentent deux de ces orbitales premières voisines et pointant l'une vers l'autre, l'approximation moléculaire consiste à ne tenir compte que des éléments de matrice :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_A | \mathcal{H} | \varphi_A \rangle &= \alpha_A \\ \langle \varphi_B | \mathcal{H} | \varphi_B \rangle &= \alpha_B \\ \langle \varphi_A | \mathcal{H} | \varphi_B \rangle &= \beta \end{aligned} \quad (1)$$

\mathcal{H} étant l'hamiltonien du système. On néglige à ce stade $\langle \varphi_A | \mathcal{H} | \varphi'_A \rangle$ et $\langle \varphi_B | \mathcal{H} | \varphi'_B \rangle$ (Fig. 1). Dans ces conditions le cristal se réduit à une collection de molécules AB les orbitales moléculaires étant construites à l'aide de φ_A et φ_B . Négligeant le recouvrement de ces dernières, l'orbitale moléculaire liante s'écrit :

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

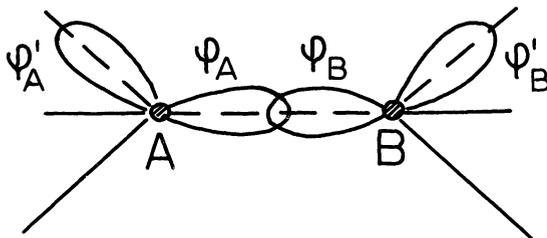


FIG. 1. — Représentation de la molécule AB construite à l'aide des orbitales sp^3 φ_A et φ_B .

et l'orbitale antiliante :

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

le paramètre λ variant entre 0 et 1. Considérant l'orbitale liante ψ , une fraction $1/(1 + \lambda^2)$ d'un électron décrit par ψ est sur l'atome A, une fraction $\lambda^2/(1 + \lambda^2)$ sur B. Chaque atome étant engagé dans quatre orbitales, à raison de deux électrons par orbitale, les charges atomiques sont :

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

$$q_B = -q_A.$$

Lorsqu'on fait varier λ de 0 à 1, la liaison passe de la forme ionique pure à la forme covalente pure.

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

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

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

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

où α^0 est une énergie de première ionisation, α^1 une énergie de seconde ionisation et E une affinité électronique. Ce type de développement a été utilisé par Moffitt [15] dans le traitement de problèmes moléculaires. Toutefois, l'existence d'excès et de défauts de charge fait apparaître des termes coulombiens qui, dans une approximation ponctuelle, sont des termes de Madelung. Notant D et D' ces termes, respectivement sur un atome A et un atome B, on a :

$$\begin{aligned} D &= \rho q_A \\ D' &= \rho q_B. \end{aligned} \quad (7)$$

On peut alors écrire les équations séculaires :

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

avec

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

On en déduit les niveaux liant et antiliant :

$$E_{c,v} = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha_A - \alpha_B}{2}\right)^2 + \beta^2} \quad (9)$$

et

$$\lambda^2 \beta + \lambda(\alpha_A - \alpha_B) - \beta = 0. \quad (10)$$

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

1.2 CHOIX DES PARAMÈTRES. RÉSULTATS. — Phillips [3] utilise une description spectroscopique des semi-conducteurs qui sont caractérisés par un couple (E_h , C) obtenu en décomposant le gap moyen E_g en une partie homopolaire E_h et une partie hétéropolaire C , ces quantités vérifiant la relation :

$$E_g^2 = E_h^2 + C^2. \quad (11)$$

En admettant que la distance entre les niveaux liant et antiliant obtenus ci-dessus représente ce gap moyen E_g , on peut l'exprimer sous la forme :

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

On trouve donc également une partie homopolaire :

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

et une partie hétéropolaire :

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

Afin de disposer d'une base valable de comparaison, l'intégrale de résonance a été choisie égale à la moitié du terme E_h spectroscopique alors que Coulson, Redei et Stocker l'avaient ajustée à l'énergie de cohésion des covalents purs. Par contre, pour les termes intra-atomiques, on a directement utilisé les valeurs proposées par ces derniers. Enfin ρ a été calculé à l'aide des paramètres cristallins donnés par Van Vechten [4], en utilisant pour la constante de Madelung une valeur effective de 0,8 au lieu de 1,64 (Appendice 1). On a alors déterminé les charges (tableau I) et les valeurs de $C = |\alpha_A - \alpha_B|$. Ces dernières valeurs sont présentées sous la forme d'un diagramme $C = f(C_s)$, C_s étant le terme hétéropolaire déduit de la méthode spectroscopique (Fig. 2).

TABLEAU I

Valeurs des charges obtenues dans les différentes approximations

Nature	q_A^0			q_A
	Coulson	q_A^0	q_A^1	
BN	-0,43	-0,57	0,045	-0,52
AlP	-0,46	-0,71	0,046	-0,66
GaAs	-0,46	-0,69	0,043	-0,65
ZnSe	-0,47	-0,57	0,035	-0,53
InSb	-0,46	-0,71	0,047	-0,66
CdTe	-0,47	-0,59	0,041	-0,55

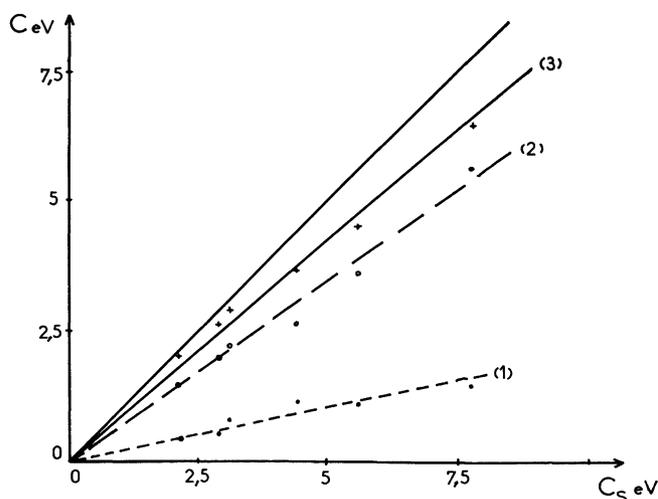


FIG. 2. — Courbe $C = f(C_s)$. 1) Coulson, Redei et Stocker, 2) premier modèle à $\epsilon = 0$, 3) second modèle compte tenu de ϵ .

1.3 DISCUSSION. — L'accord semble correct entre le modèle décrit ci-dessus et le modèle spectroscopique de Phillips, étant données les diverses approximations. On note en particulier l'amélioration très nette de l'accord par rapport aux résultats de Coulson. Ceci tient essentiellement au choix de la valeur de β . En effet, l'influence de ce terme est prépondérante sur C comme le montre la figure 3 où l'on a représenté les

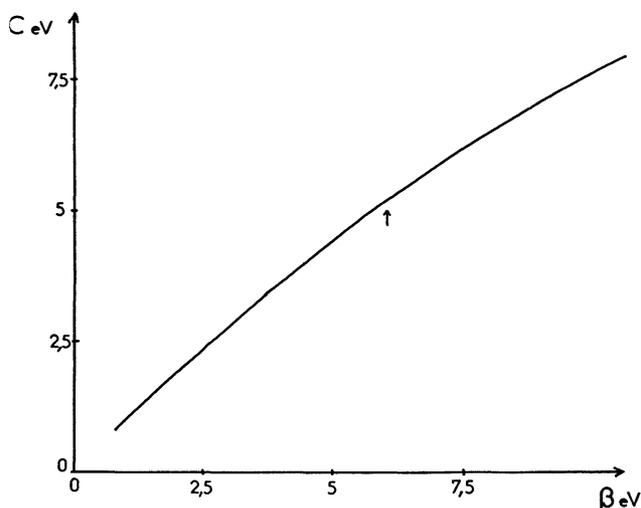


FIG. 3. — Variations de C en fonction de β pour BN

variations de C en fonction de β pour BN. C'est le seul terme qui s'oppose au transfert de charge. En outre, on pourrait améliorer la détermination des termes D et D' et des potentiels intra-atomiques α^0 et α' . Toutefois l'effet d'une variation de ces derniers est faible tant que $\alpha' + \rho$ reste négatif. Il serait aussi intéressant de tenir compte du recouvrement des orbitales atomiques qui peut modifier le terme ionique. Toutefois, le problème de la définition des charges se pose alors, en particulier on met en

évidence l'empilement d'une charge de covalence sur la liaison.

On peut noter de plus une propriété importante. A cet ordre, les résultats sont valables aussi bien pour le cristal que pour un matériau amorphe. Cependant, des fluctuations de β pourront créer des fluctuations de q et surtout de C (Fig. 3).

Malgré sa simplicité, cette méthode self-consistent de calcul des charges donne un accord raisonnable en ce qui concerne la comparaison avec l'ionicté définie par Phillips. Mais il est important de tenir compte de l'élargissement en bandes des niveaux liant et antiliant, effet que l'on examine dans la section suivante.

2. Détermination des charges compte tenu de ε_a et ε_b . — Les premiers termes significatifs donnant lieu à un élargissement des bandes sont :

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

où φ'_A et φ'_B désignent respectivement les orbitales de A et B n'appartenant pas à la molécule AB considérée.

Dans une approximation intra-atomique 4 ε_a et 4 ε_b représentent l'énergie de promotion $E_p - E_s$ nécessaire pour faire passer un électron de l'état s à l'état p. Pour les covalents, la structure de bandes a été calculée compte tenu de ce terme par Leman et Friedel [11]. L'effet essentiel est l'élargissement des niveaux liant et antiliant en une bande de valence et une bande de conduction. Il modifie également la répartition des charges sur les atomes A et B, donc la self-consistence du calcul précédent. Si les équations séculaires (8) restent correctes, la définition de q_A et q_B par la relation (4) ne l'est plus. Dans la suite, on se propose donc de déterminer une nouvelle expression de q_A en utilisant un développement en série de la fonction de Green décrit dans (12). Il sera alors possible de déterminer à nouveau la distribution de charge.

2.1 DÉTERMINATION DE q_A EN FONCTION DE ε_a ET ε_b . — Soit \mathcal{H} l'hamiltonien du problème à ε_a et ε_b nuls, g la résolvante associée :

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

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

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

Choisissant l'origine des énergies en $(\alpha_A + \alpha_B)/2$ et posant :

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

on déduit :

$$g_{aa} = \frac{E - Rf}{E^2 - R^2}$$

$$g_{bb} = \frac{E + Rf}{E^2 - R^2}$$

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

où

$$f = \frac{1 - \lambda^2}{1 + \lambda^2}.$$

La résolvante G du problème tenant compte de ε sera :

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

où V représente la perturbation due aux interactions ε .

On peut la développer en série par la relation :

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

A l'aide de la figure 4 on montre, au second ordre en ε :

$$\begin{aligned} G_{aa} &= g_{aa} + 3 \varepsilon_a^2 g_{aa}^3 + 3 \varepsilon_b^2 g_{bb} g_{ab}^2 \\ G_{bb} &= g_{bb} + 3 \varepsilon_b^2 g_{bb}^3 + 3 \varepsilon_a^2 g_{aa} g_{ab}^2. \end{aligned} \quad (22)$$

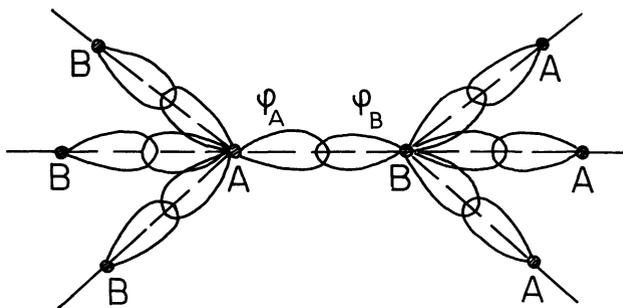


FIG. 4. — Éléments intervenant dans le calcul de G_{aa} .

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

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

où $E_{k,i}$ est un pôle simple. Alors :

$$\eta(E) = \sum_{k,i} A_{k,i} \delta(E - E_{k,i}). \quad (24)$$

On obtient une représentation de la densité d'états en fonctions δ et la somme des coefficients $A_{k,i}$ sur la bande de valence donne la proportion d'électron sur l'atome i .

Ce calcul a été mené (Appendice 2) et les répartitions d'un électron sur les atomes A et B sont :

$$\begin{aligned} P_A &= \frac{1}{2}(1+f) - \frac{9f(1-f^2)}{16R^2}(\varepsilon_a^2 + \varepsilon_b^2) \\ P_B &= \frac{1}{2}(1-f) + \frac{9f(1-f^2)}{16R^2}(\varepsilon_a^2 + \varepsilon_b^2). \end{aligned} \quad (25)$$

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

$$\begin{aligned} q_A &= N - 8P_A \\ q_A &= [N - 4(1+f)] + \frac{9f(1-f^2)(\varepsilon_a^2 + \varepsilon_b^2)}{2R^2} \end{aligned} \quad (26)$$

$$q_B = -q_A.$$

2.2 DÉTERMINATION SELF-CONSISTANTE DE q_A . — La relation (26) permet d'écrire :

$$q_A = w_0(q_A) + \varepsilon^2 w_1(q_A) \quad (27)$$

avec :

$$\varepsilon^2 = \varepsilon_a^2 + \varepsilon_b^2.$$

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

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

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

$$q_A = w^0(q_A^0) + q_A^1 \left(\frac{dw^0}{dq_A} \right)_{q_A^0} + \varepsilon^2 w_1(q_A^0). \quad (29)$$

Or

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

On peut alors déduire :

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

soit, en remarquant que :

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

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

Hormis ε , les différents termes intervenant dans cette relation ont été ou bien utilisés ou bien calculés dans la section précédente. Il reste donc à déterminer ε . Dans une première approximation, on considère que pour des éléments d'une même période, l'énergie de promotion est pratiquement constante. Pour des composés formés de deux éléments d'une même période, ε_a et ε_b sont donc identiques et on les détermine par l'intermédiaire de l'élément purement covalent de cette période. Connaissant β pour celui-ci, on peut déterminer ε de façon à obtenir une valeur

correcte de la bande interdite W qui, dans le modèle de Leman et Friedel est donnée par :

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

Ajustant W aux valeurs expérimentales on obtient pour ε les valeurs du tableau II.

TABLEAU II

Paramètres utilisés dans le calcul de ε

Élément	$2 \beta = E_h$	W	4ε
C	13,6	5,4	8,2
Si	4,8	1	3,8
Ge	4,3	0,7	3,6
Sn	3,1	0	3,1

On présente les valeurs des charges pour quelques composés (Tableau I) et le diagramme $C = f(C_s)$ (Fig. 2).

2.3 DISCUSSION. — L'introduction du terme ε améliore l'accord avec le modèle spectroscopique de Phillips. On peut d'ailleurs penser que l'utilisation de meilleures valeurs de ε_a et ε_b l'améliorerait encore. En effet, on peut noter qu'en général ε_a est supérieur à ε , au contraire de ε_b , ce qui diminuerait q_A et augmenterait C . Il faut noter en outre que la bande de valence décrite dans ce modèle, bien que trop étroite, a une forme correcte et on peut penser que l'introduction d'interactions plus lointaines qui amélioreraient la forme de cette bande et même la bande de conduction ne modifierait pas trop les résultats obtenus. Enfin, à cet ordre, il n'y a pas non plus de différence entre le cristal parfait et le matériau amorphe. Cette différence apparaîtrait avec des termes d'ordre supérieur et ne modifierait guère les charges. De ce point de vue, il serait d'ailleurs possible d'étudier dans ce modèle l'influence de fluctuations locales de distance et d'angles dans le système amorphe.

Enfin, nous pouvons essayer de comparer ces résultats à l'expérience. Des mesures de charge ont été faites dans les III-V par Hass et Hennis [16] en étudiant le spectre de réflexion infrarouge de ces composés. Les valeurs obtenues, comprises entre 0,3 et 0,6 électron, sont du même ordre de grandeur que celles calculées ci-dessus. Toutefois la méthode ne permet pas de déterminer le sens du transfert. Par contre, deux mesures récentes permettent d'atteindre ce dernier et semblent confirmer le résultat de notre modèle : celle du facteur de structure F_{222} dans GaAs [13] et celle des intensités intégrales d'émission X de Ge, Ga et Zn dans Ge, GaAs, ZnSe [14]. C'est cette dernière mesure que nous allons analyser en détail dans la section 3.

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

La dernière mesure citée ci-dessus porte sur l'émission $K\beta_2$ de Ge et des cations dans GaAs, ZnSe. Cette

émission est une transition de la bande de valence au niveau 1 s de l'atome considéré. Son intensité intégrale est donc proportionnelle à la population électronique sur les orbitales p de cet atome. C'est le caractère p que l'on va estimer par une méthode analogue à celle de la section 2.

3.1 DÉTERMINATION DU CARACTÈRE p SUR A ET B. —

On établit tout d'abord le caractère p sur l'atome A. Ceci nécessite le calcul des éléments :

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

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

On notera B_0, B_1, B_2, B_3 les atomes premiers voisins de A, $\varphi_{A_0}, \varphi_{A_1}, \varphi_{A_2}, \varphi_{A_3}$ les orbitales sp^3 de A pointant respectivement vers les quatre atomes B (Fig. 5).

$$\begin{aligned} s &= \frac{1}{2}(\varphi_{A_0} + \varphi_{A_1} + \varphi_{A_2} + \varphi_{A_3}) \\ p_x &= \frac{1}{2}(\varphi_{A_0} + \varphi_{A_1} - \varphi_{A_2} - \varphi_{A_3}) \\ p_y &= \frac{1}{2}(-\varphi_{A_0} + \varphi_{A_1} + \varphi_{A_2} - \varphi_{A_3}) \\ p_z &= \frac{1}{2}(\varphi_{A_0} - \varphi_{A_1} + \varphi_{A_2} - \varphi_{A_3}). \end{aligned} \quad (36)$$

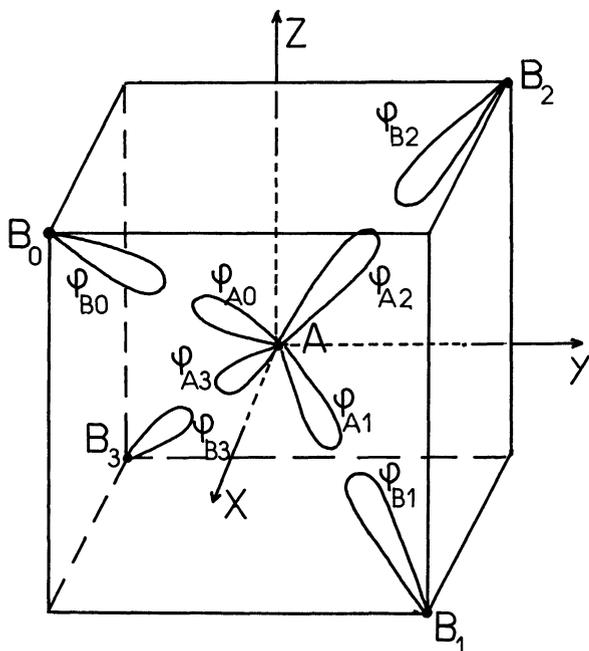


FIG. 5. — Atome A et ses quatre premiers voisins : représentation des orbitales utilisées.

On note $\varphi_{B_0}, \varphi_{B_1}, \varphi_{B_2}, \varphi_{B_3}$ les orbitales sp^3 des atomes B pointant vers A. Afin d'exploiter les propriétés de symétrie du système on a intérêt à construire quatre orbitales délocalisées v, t_x, t_y, t_z de même symétrie que s, p_x, p_y, p_z . Ces orbitales s'expriment en fonction des φ_{B_i} de la même façon que les orbitales atomiques s et p en fonction des φ_{A_i}

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

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

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

où ε est choisi positif. En outre :

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

les autres éléments étant nuls. Alors :

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

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

$$G_{xx} = g_{aa}(1 + \varepsilon_a g_{aa} + \varepsilon_a^2 g_{aa}^2) + 3\varepsilon_b^2 g_{ab}^2 g_{bb}. \quad (41)$$

On cherche alors à écrire G_{xx} sous la forme (23), la somme des coefficients A_{ki} donnant A_{p_x} , caractère p_x sur A. On montre (Appendice 3) :

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

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

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

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

$$\begin{aligned} B_p &= 3(1-f) - \frac{3\varepsilon_b(1-f^2)}{2R} + \\ &+ \frac{9f(1-f^2)}{8R^2} (\varepsilon_b^2 + 3\varepsilon_a^2). \end{aligned} \quad (44)$$

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

TABLEAU III

Caractère p sur l'atome B

	$\overline{B_p}$	$\overline{B_p}$ normalisé	\overline{I} exp
Ge	0,79	1	1
Ga	0,42	0,53	0,77
Zn	0,23	0,29	0,53

L'accord peut être considéré comme bon étant donnée la simplicité de notre modèle. On peut donc penser que les résultats obtenus concernant l'ordre de grandeur des charges ainsi que le sens de transfert sont significatifs. Ceci est d'ailleurs également confirmé par la comparaison avec la distribution de charge calculée par Walter et Cohen [17] à l'aide des pseudopotentiels, leur étude concluant au même sens de transfert de III vers V et de II vers VI. Il est intéressant de noter que, ce modèle étant valable pour les amorphes, l'étude des spectres d'émission X pour ceux-ci devrait aboutir à des résultats tout à fait similaires à ceux des systèmes cristallins.

Conclusion. — Nous avons développé dans ce travail une méthode simple permettant le calcul self-consistent des charges dans les semi-conducteurs de type III-V et II-VI.

Dans un premier temps, nous avons repris le modèle moléculaire de Coulson, Redei et Stocker où la bande de valence et la bande de conduction sont de largeur nulle. Nous avons toutefois modifié certains de leurs paramètres, ce qui nous a permis de trouver des valeurs de l'ionicté en accord beaucoup plus raisonnable avec celles de Phillips.

Nous avons ensuite étudié l'influence du terme de couplage entre deux orbitales hybridées sp^3 d'un même atome. Ce terme, relié à l'énergie de promotion sp , a pour effet d'élargir les bandes. Par un développement en série nous avons pu montrer qu'il réduisait les transferts de charge et augmentait l'ionicté, améliorant l'accord avec les résultats de Phillips.

Dans tous les cas, le transfert de charge obtenu est de III vers V et de II vers VI. Ceci semble être confirmé expérimentalement par des mesures du facteur de structure F_{222} et théoriquement par des calculs de densité de charge utilisant la méthode du pseudopotentiel. Pour tester le sens de ce transfert, nous avons calculé la variation de caractère p en passant de Ge à Ga dans GaAs et Zn dans ZnSe. La comparaison avec celle obtenue expérimentalement à partir de mesures d'émission X est satisfaisante et montre la valeur semi-quantitative du modèle.

Si on néglige les petites variations locales de distance et d'angle, le modèle, dans sa forme actuelle, prédit le même transfert de charge et la même ionicté pour le matériau amorphe et cristallin. Les différences étant d'ordre supérieur, on peut penser que les résultats resteront similaires. Nous envisageons d'ailleurs d'étudier par la même méthode l'influence de ces fluctuations.

Un autre intérêt de ce calcul est qu'il s'étend sans difficulté à l'étude des variations de charge dues à des défauts ponctuels et aux surfaces. Un cas d'application intéressant serait aussi l'étude des paires lacune-impureté où l'on pourrait peut-être interpréter certains résultats expérimentaux [18], [19]. Notons enfin que la technique de calcul permet l'inclusion d'inter-

actions plus lointaines, ce qui aurait pour effet d'améliorer la structure des bandes.

Remerciements. — Nous tenons à remercier P. Lengart pour les discussions que nous avons eues sur ce travail.

Appendice 1

Dans la détermination de D et D' deux situations extrêmes existent. Tout d'abord, Moffitt [15], dans l'étude de structures moléculaires, admet que les termes de Madelung sont contenus implicitement dans la définition de α_A et α_B (5). Ce cas extrême conduirait à $D = D' = 0$. L'autre limite serait l'utilisation directe du terme de Madelung du cristal qui, dans une approximation de charges ponctuelles, est donné par :

$$\rho_0 = \frac{1,64}{R}. \quad (\text{A.1.1})$$

Toutefois, l'utilisation directe de ρ_0 amène des résultats physiquement incorrects, particulièrement dans les III-V où le terme $\alpha' + \rho$ du cation devient positif. Deux causes peuvent intervenir :

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

— ρ est surestimé. Plusieurs effets peuvent contribuer à sa réduction. Tout d'abord, les charges ne sont pas ponctuelles et sont distribuées sur les orbitales sp^3 . Ensuite, il faudrait tenir compte de l'échange et du recouvrement des orbitales atomiques. Nous espérons tenir compte de ces termes dans une étape ultérieure.

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

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

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

Appendice 2

Calcul de g_A par développement de G . — De la relation (22) et des expressions de g_{aa} , g_{bb} et g_{ab} on déduit :

$$G_{aa} = \frac{E - Rf}{E^2 - R^2} + \frac{3 \varepsilon_a^2 (E - Rf)^3 + 3 \varepsilon_b^2 R^2 (1 - f^2) (E + Rf)}{(E^2 - R^2)^3}. \quad (\text{A.2.1})$$

Le premier terme présente deux pôles en $\pm R$. Le

pois de la fonction delta associée à $-R$ (bande de valence) se calcule simplement par :

$$A_1 = \lim_{E \rightarrow -R} (E + R) \frac{E - Rf}{E^2 - R^2} \quad (\text{A.2.2})$$

$$A_1 = \frac{1}{2}(1 + f) = \frac{1}{1 + \lambda^2}. \quad (\text{A.2.3})$$

On retrouve la proportion d'électron lié à A dans l'orbitale moléculaire ψ .

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

$$\frac{3 \varepsilon_a^2 (E - Rf)^3 + 3 \varepsilon_b^2 R^2 (1 - f^2) (E + Rf)}{(E^2 - R^2) [(E^2 - R^2)^2 - R^2 \theta^2]} \quad (\text{A.2.4})$$

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

$$E = \pm R \quad (\text{A.2.5})$$

$$E = \pm R \left(1 \pm \frac{\theta}{2R} - \frac{\theta^2}{8R^2} \right). \quad (\text{A.2.6})$$

On recherche les poids des fonctions delta associées à $E = -R$ et

$$E = -R \left(1 \pm \frac{\theta}{2R} - \frac{\theta^2}{8R^2} \right)$$

par une expression analogue à (A.2.2)

$$A_2 = -\frac{3(1+f)}{2\theta^2} [\varepsilon_a^2(1+f)^2 + \varepsilon_b^2(1-f^2)] \quad (\text{A.2.7})$$

$$A_3 = \frac{3(1+f)}{4\theta^2} \times \left[\varepsilon_a^2(1+f)^2 \left(1 + \frac{3\theta}{2R(1+f)} - \frac{\theta}{2R} - \frac{3f\theta^2(1-f)}{8R^2(1+f)^2} \right) + \varepsilon_b^2(1-f)^2 \left(1 + \frac{\theta f}{2R(1-f)} - \frac{3f\theta^2}{8R^2(1-f)} \right) \right] \quad (\text{A.2.8})$$

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

$$P_A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 \quad (\text{A.2.9})$$

$$P_A = \frac{1}{2}(1+f) - \frac{9f(1-f^2)}{16R^2} (\varepsilon_a^2 + \varepsilon_b^2). \quad (\text{A.2.10})$$

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

$$P_B = \frac{1}{2}(1-f) + \frac{9f(1-f^2)}{16R^2} (\varepsilon_a^2 + \varepsilon_b^2). \quad (\text{A.2.11})$$

On note la conservation de la charge :

$$P_A + P_B = 1. \quad (\text{A.2.12})$$

Appendice 3

Calcul de A_p et B_p . — On dispose de la relation (41) :

$$G_{xx} = g_{aa}(1 + \varepsilon_a g_{aa} + \varepsilon_a^2 g_{aa}^2) + 3 \varepsilon_b^2 g_{ab}^2 g_{bb}. \quad (\text{A.3.1})$$

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

$$\frac{g_{aa}}{1 - \varepsilon_a g_{aa}} = \frac{E - Rf}{E^2 - R^2 - \varepsilon_a(E - Rf)}. \quad (\text{A.3.2})$$

En bande de valence, le pôle est :

$$E_1 = -R \left[1 - \frac{\varepsilon_a}{2R}(1+f) + \frac{\varepsilon_a^2}{8R^2}(1-f^2) \right]. \quad (\text{A.3.3})$$

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

$$A_1 = \lim_{E \rightarrow E_1} \left[(E - E_1) \frac{g_{aa}}{1 - \varepsilon_a g_{aa}} \right] \quad (\text{A.3.4})$$

$$A_1 = \frac{1+f}{2} \left(1 - \frac{\varepsilon_a(1-f)}{2R} - \frac{3\varepsilon_a^2 f(1-f)}{8R^2} \right). \quad (\text{A.3.5})$$

Le second terme a pour expression :

$$3 \varepsilon_b^2 \frac{R^2(E + Rf)(1-f^2)}{(E^2 - R^2)^3}. \quad (\text{A.3.6})$$

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

$$3 \varepsilon_b^2 \frac{R^2(E + Rf)(1-f^2)}{(E^2 - R^2) [(E^2 - R^2)^2 - R^2 \theta^2]} \quad (\text{A.3.7})$$

où θ est une puissance de ε .

Les pôles, en bande de valence sont alors :

$$E_2 = -R \quad (\text{A.3.8})$$

$$E_3 = -R \left(1 + \frac{\theta}{2R} - \frac{\theta^2}{8R^2} \right) \quad (\text{A.3.9})$$

$$E_4 = -R \left(1 - \frac{\theta}{2R} - \frac{\theta^2}{8R^2} \right) \quad (\text{A.3.10})$$

de poids respectifs A_2 , A_3 et A_4 que l'on calcule par des relations de type (A.3.4)

$$A_2 = -\frac{3(1+f)(1-f)^2}{2\theta^2} \varepsilon_b^2 \quad (\text{A.3.11})$$

$$A_3 = \frac{3\varepsilon_b^2(1-f^2)}{4\theta^2} \left(1 - f + \frac{\theta f}{2R} - \frac{3\theta^2 f}{8R^2} \right) \quad (\text{A.3.12})$$

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

Effectuant la somme :

$$A_1 + A_2 + A_3 + A_4 \quad (\text{A.3.13})$$

on obtient le taux de caractère p_x de la charge A :

$$A_{p_x} = \frac{1+f}{2} - \frac{\varepsilon_a(1-f^2)}{4R} - \frac{3f(1-f^2)}{16R^2} (\varepsilon_a^2 + 3\varepsilon_b^2). \quad (\text{A.3.14})$$

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

Bibliographie

- [1] KLEINMAN, L., PHILLIPS, J. C., *Phys. Rev.* **116** (1959) 880 ; **125** (1962) 819
- [2] COHEN, M. L., BERGSTRESSER, T. K., *Phys. Rev.* **141** (1966) 789.
- [3] PHILLIPS, J. C., *Rev. Mod. Phys.* **42** (1970) 317.
- [4] VAN VECHTEN, J. A., *Phys. Rev.* **182** (1969) 891.
- [5] VAN VECHTEN, J. A., *Phys. Rev.* **187** (1969) 1007.
- [6] WATKINS, G. D., Proc. Int. Conf. on Crystal Defects, Conf. *J. Phys. Soc. Jap.* **18** (1963) Suppl. II, 22.
- [7] WATKINS, G. D., *Radiation Damage in Semi-Conductors* (Dunod, Paris) 1964, p. 97-113.
- [8] THORPE, M. F. et WEAIRE, D., *Phys. Rev.* **B 4** (1971) 3518.
- [9] FRIEDEL, J. et LANNOO, M., *J. Physique* **34** (1973) 115.
- [10] COULSON, C. A., REDEI, L. B., STOCKER, D., *Proc. R. Soc.* **270** (1962), 352.
- [11] LEMAN, G., FRIEDEL, J., *J. Appl. Phys.* (Suppl.) **33** (1962) 281.
- [12] LANNOO, M., à paraître au *J. Physique*.
- [13] COLELLA, R., *Phys. Rev.* **B 3** (1971) 4308.
- [14] DRAHOKOUPIL, J., *J. Phys. C* **5** (1972) 16, 2259.
- [15] MOFFITT, W. E., *Proc. R. Soc. A* **196** (1949), 516.
- [16] HASS, M., HENVIS, B. W., *J. Phys. and Chem. Solids* **23** (1962) 1099.
- [17] WALTER, J. P., COHEN, M. L., *Phys. Rev.* **B 4** (1971) 1877.
- [18] BRELOT, A., Thèse Université de Paris VII 1972.
- [19] HIRATA, M., SAITO, H., *J. Phys. Soc. Jap.* **27** (1969) 405.