Classification
Physics Abstracts
61.70G — 71.55

Niveaux profonds associés aux dislocations « 60° » dans les semiconducteurs de structure sphalérite (*) (**)

J. L. Farvacque ⁽¹⁾ et D. Ferré ⁽²⁾

⁽¹⁾ Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (***)

⁽²⁾ Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne (***), Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Résumé. — Les niveaux extrinsèques associés aux dislocations « 60° » des semiconducteurs ioniques dépendent de façon critique de la variation du terme de Madelung au cœur de la dislocation. On montre que celle-ci provient essentiellement du retrait d'un demi-plan atomique et non de la distorsion introduite par le champ de déformation. Le calcul conduit à l'existence de niveaux profonds associés aux deux types de dislocations « 60° » des structures sphalérites.

Abstract. — Extrinsic levels associated to « 60° » dislocations in ionic crystals critically depend on the variation of the Madelung term in the dislocation core. It is shown that it is essentially a consequence of the removal of half an atomic plan and not of the lattice distortion introduced by the strain field. The calculation clearly leads to the existency of deep levels associated to both type of « 60° » dislocations available in sphalerite structures.

1. Introduction. — Les semiconducteurs $A_N B_{8-N}$ de structure sphalérite possèdent le même type de dislocations que le germanium ou le silicium. Leurs vecteurs de Burgers correspondent aux plus petites translations primitives ($1/2 \langle 110 \rangle$) dans les plans $\{111\}$ qui sont les plans de glissement. A basse température, le frottement de réseau confine les lignes de dislocations dans les directions $\langle 110 \rangle$. Il en résulte deux orientations de dislocations privilégiées : les dislocations vis de ligne et de vecteur de Burgers parallèles à une même direction $\langle 110 \rangle$; les dislocations « 60° » dont la ligne et le vecteur de Burgers sont parallèles à des directions $\langle 110 \rangle$ différentes et font un angle de 60° entre elles.

Alors que dans les semiconducteurs covalents les dislocations « 60° » de vecteurs de Burgers opposés sont équivalentes, la non-centrosymétrie de la structure sphalérite conduit à l'existence de deux types de dislocations « 60° ». La vue perspective d'une dislocation non dissociée (Fig. 1) dans la configuration dite *Shuffle set* [1], montre qu'une dislocation « 60° » peut se terminer soit par une rangée d'atomes *A* soit par une rangée d'atomes *B*. Ces deux dislocations correspondent à des vecteurs de Burgers opposés.

Fig. 1. — Vue perspective d'une dislocation « 60° » de type Shuffle dans la structure sphalérite.

[A Shuffle set « 60° » dislocation in the sphalerite structure.]

Nous nous proposons de montrer que ces deux types de dislocations introduisent des niveaux profonds dans la bande d'énergie interdite (3^e section). Le calcul est effectué en liaisons fortes dans l'approximation du cristal moléculaire (rappelé dans la 2^e section).

2. L'approximation moléculaire [2, 3]. — Les orbitales hybrides sp_3 , dirigées dans le sens des liaisons cristallines, constituent une base de fonctions bien adaptée à la description des structures de bandes des

(*) Travail effectué dans le cadre de l'A.T.P. n° 4021. (Ce travail fait partie de la thèse de D. Ferré).

(**) Conférence présentée au Congrès de la Société Française de Physique (Toulouse, 25-30 juin 1979).

(***) Associé au C.N.R.S.

semiconducteurs tétravalents. Elles correspondent aux valeurs propres

$$\alpha_{A/B} = \langle \psi_{A/B} | H_{A/B} | \psi_{A/B} \rangle = \frac{1}{4}(E_s^{A/B} + 3 E_p^{A/B}) \quad (1)$$

où E_s^A , E_s^B , E_p^A , E_p^B sont les énergies associées aux états atomiques s et p.

Comme le montre le schéma 2, ces orbitales sont, dans le cristal, couplées 2 à 2. Si l'on considère uniquement la résonance entre deux orbitales premières voisines pointant l'une vers l'autre

$$\langle \psi_A | H | \psi_B \rangle = \beta \quad (2)$$

le cristal se réduit à un ensemble de molécules indépendantes, constituées chacune d'une orbitale $|\psi_A\rangle$ et d'une orbitale $|\psi_B\rangle$, dont les états propres donnent naissance à la bande de conduction et à la bande de valence du cristal.

Fig. 2. — Arrangement des orbitales hybrides dans la structure cristalline.

[Arrangement of hybrid orbitals in the crystalline structure.]

La base d'orbitales moléculaires définies par

$$\begin{aligned} |\psi_L\rangle &= \frac{|\psi_A\rangle + \lambda_0 |\psi_B\rangle}{\sqrt{1 + \lambda_0^2}}; \\ |\psi_{AL}\rangle &= \frac{\lambda_0 |\psi_A\rangle - |\psi_B\rangle}{\sqrt{1 + \lambda_0^2}} \end{aligned} \quad (3)$$

diagonalise l'hamiltonien moléculaire si λ_0 vérifie l'équation

$$\beta \lambda_0^2 + \lambda_0(\alpha_A - \alpha_B) - \beta = 0. \quad (4)$$

La projection de l'état liant $|\psi_L\rangle$ (contenant les deux électrons de la liaison) sur chaque orbitale $|\psi_A\rangle$ et $|\psi_B\rangle$ permet alors de déterminer la charge totale portée par chaque atome

$$Q_A^0 = -Q_B^0 = N - 8/1 + \lambda_0^2. \quad (5)$$

Cependant les valeurs propres α_A et α_B dépendent de l'état d'ionisation de leurs atomes respectifs.

$$\begin{aligned} \alpha_A(Q_A^0) &= \alpha_A^0 + (\alpha'_A + \rho) Q_A^0 \\ \alpha_B(Q_B^0) &= \alpha_B^0 + (\alpha'_B + \rho) Q_B^0 \end{aligned} \quad (6)$$

où α_A^0 , α_B^0 , α'_A , α'_B s'expriment à l'aide des énergies de 1^{re} et 2^e ionisation et de l'affinité électronique.

La constante de Madelung ρ est introduite pour tenir compte de l'environnement cristallin.

Introduisant (6) et (5) dans (4), λ_0 est alors déterminé de façon autocohérente et conduit à la connaissance des niveaux liants et antiliants moléculaires

$$E_{AL/L} = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \pm \frac{1}{2} \{ (\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4 \beta^2 \}^{1/2}. \quad (7)$$

L'élargissement de ces niveaux moléculaires en bandes d'énergie peut être évalué dans le modèle de Leman-Friedel [4], Thorpe et Weaire [5] où les limites de bandes sont données par

$$E_{C/V}^{\min} = E_{AL/L} + \varepsilon; \quad E_{C/V}^{\max} = E_{AL/L} - 3\varepsilon \quad (8)$$

ε représente l'élément de matrice de l'hamiltonien entre deux orbitales dirigées d'un même atome (on considère ici que ε a la même valeur pour les atomes A et B).

3. Niveaux extrinsèques associés aux dislocations.

— La vue perspective (Fig. 1) d'une dislocation non dissociée (de type Shuffle) montre que chaque atome de cœur possède une orbitale pendante n'entrant en résonance avec aucune autre orbitale cristalline. Celle-ci est donc fonction propre du hamiltonien du système et sa valeur propre $\alpha_{A/B}^D$ correspond au niveau extrinsèque associé à la dislocation

$$\alpha_{A/B}^D = \alpha_{A/B}^0 + \alpha'_{A/B} Q_{A/B} + \sum_j \gamma_j (Q_A^0 + \delta Q_j) \quad (9)$$

où $Q_{A/B}$ représente la charge des atomes de cœur et $\sum_j \dots$ le nouveau terme d'énergie électrostatique d'un électron situé dans l'état pendent.

Ce dernier terme diffère du terme électrostatique $\rho Q_{A/B}^0$ du cristal parfait par :

1) le nouvel arrangement géométrique des atomes autour de la dislocation,

2) la modification apportée aux charges Q_A^0 et Q_B^0 des atomes au voisinage et sur la ligne de dislocation.

I) Supposons en un premier temps que les charges atomiques n'aient pas changé, l'évaluation du nouveau terme d'énergie électrostatique peut se faire de la façon suivante :

Créer une dislocation revient à :

a) Enlever un demi-plan rugueux aboutissant à la rangée d'orbitales pendantes. Le choix de ce plan n'importe pas, on peut en particulier considérer celui qui est représenté figure 3a.

— Puisque ce plan rugueux contient autant de rangées d'atomes A que de rangées d'atomes B, la neutralité du cristal est inchangée, ceci implique que le taux d'occupation des orbitales pendantes

Fig. 3. — a) Vue du cristal parfait dans une direction $\langle 110 \rangle$; b) ablation du demi-plan débouchant sur la rangée d'orbitales pendantes ; c) distorsion du réseau après rétablissement des liaisons.

[a) The perfect crystal viewed in a $\langle 110 \rangle$ direction ; b) removal of half an atomic plane joining the dangling bond row ; c) lattice distortion after the reconstruction of the bonds.]

est le même que celui des orbitales de même type dans le cristal parfait.

— L'ablation de ce plan (Fig. 3b) conduit à modifier la constante de Madelung d'un terme correspondant à l'effet de potentiel électrostatique de tous les atomes de ce demi-plan sur un électron situé dans une orbitale pendante (c'est-à-dire sur un atome de cœur). Ce terme peut être calculé numériquement

$$\gamma \simeq 190/a \text{ (en eV)}$$

où a est le paramètre de réseau en unité atomique.

b) Reconstituer les liaisons en dehors du cœur de la dislocation, ce qui conduit à une distorsion du

réseau (Fig. 3c). Si l'on associe les atomes par paire $A-B$ (Fig. 3a), le terme d'énergie électrostatique, correspondant à la constante de Madelung, est égal à la sommation sur l'un des réseaux c.f.c. du potentiel de chaque dipôle :

$$\rho = \sum_j \frac{\bar{r}_j}{r_j^3}. \quad (10)$$

Seuls les effets de distorsion conduisant à une variation des distances r_j modifient la valeur de ρ . Maximisons cet effet en supposant que toutes les distances varient défavorablement

$$r_j \rightarrow r_j \left(1 + \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V}(r_j) \right) \quad (11)$$

où $\Delta V/V(r_j)$ représente la dilatation locale introduite en r_j par le champ de déformation, il vient

$$|\Delta \rho| < \sum_j \frac{\bar{r}_j}{r_j^3} \frac{2}{3} \frac{\Delta V}{V}(r_j). \quad (12)$$

Dans les structures élastiquement isotropes, la dilatation locale vaut [6]

$$\frac{\Delta V}{V}(r) = \frac{b}{2\pi} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{\sin \theta}{r} \quad (13)$$

où ν est le coefficient de Poisson ($\nu \sim 0,33$), b le vecteur de Burgers de la dislocation.

On peut cette fois maximiser $\Delta \rho$ en attribuant aux dilatations locales la valeur maximum de (13) c'est-à-dire en faisant $r \sim b$ et $\sin \theta = 1$, il vient

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} \ll \frac{2}{3} \frac{1-2\nu}{(1-\nu)2\pi} \simeq 5\%. \quad (14)$$

Appliquant (14), on trouve que $\Delta \rho$ est très inférieur à $\sim 3,6/a$ valeur elle-même négligeable devant le terme $190/a$ correspondant au retrait du demi-plan.

La modification de l'énergie électrostatique d'un électron de cœur est donc essentiellement due au retrait du demi-plan figure 3a. Il vient

$$\alpha_{A/B}^D = \alpha_{A/B}^0 + (\alpha'_{A/B} + \rho) Q_{A/B}^0 \mp \gamma Q_A^0 = \alpha_A^V \mp \gamma Q_A^0. \quad (15)$$

II) La perturbation introduite par la dislocation provoque en outre une variation de la charge portée par les atomes voisins et les atomes de cœur de la dislocation. Cette variation correspond en fait à l'écrantage du potentiel perturbateur $\pm \gamma Q_A^0$ par la réponse diélectrique du cristal. Ce potentiel perturbateur provient essentiellement d'atomes de volume ; il convient d'utiliser ici la constante diélectrique χ du cristal parfait. En définitive les niveaux extrinsèques associés aux dislocations sont simplement donnés par

$$E_{A/B}^D = \alpha_{A/B}^V \mp \frac{\gamma}{\chi} Q_A^0. \quad (16)$$

Les différents résultats (eV) répertoriés dans le tableau I sont représentés figure 4 ⁽¹⁾.

	α_A^0	α_B^0	α'_A	α'_B	ε	β	E_V	E_C	E_A^D	E_B^D
InSb	-10,8	-7,3	-7	-6,9	-0,775	-2,3	-14,38 ; -11,28	-8,20 ; -5,10	-9,65	-8,28
						-1,55	-13,94 ; -10,84	-8,59 ; -5,49	-9,25	-8,62
GaAs	-11,3	-7,6	-7,8	-7,9	-0,9	-2,8	-15,89 ; -12,29	-8,58 ; -4,98	-9,72	-9,34
						-2,15	-15,53 ; -11,93	-8,97 ; -5,37	-9,33	-9,77
ZnSe	-13,4	-6	-8,3	-7,4	-0,9	-2,8	-16,78 ; -13,18	-6,85 ; -3,25	-9,01	-9,21
						-2,15	-16,40 ; -12,80	-7 ; -3,40	-9,27	-8,73
CdTe	-12	-5,8	-7,2	-6,9	-0,775	-2,3	-14,91 ; -11,81	-7,18 ; -4,08	-9,60	-7,83
						-1,55	-14,46 ; -11,36	-7,52 ; -4,42	-8,88	-8,45

Fig. 4. — Schéma des niveaux extrinsèques : — dislocation de type N ; ... dislocation de type 8-N. β de la constante diélectrique, β' de l'énergie de cohésion.

[Scheme of extrinsic levels : — dislocation type N ; ... dislocation type 8-N. β from the dielectric constant, β' from the cohesive energy.]

Dans le cas de GaAs, ZnSe, CdTe, les niveaux trouvés se situent profondément dans la bande d'énergie interdite. Ce modèle permet donc de prévoir

l'existence de niveaux profonds associés aux deux types de dislocations. Ceci constitue la différence essentielle avec le cas des états de surface (111), calculés dans un modèle équivalent [7], où les niveaux associés aux surfaces de type B sont situés dans la bande de conduction. Ce résultat ne permet pas, dans le cadre du modèle, de conclure à leur existence.

La disposition des niveaux de dislocation A ou B n'est pas systématique. Comme le montre les résultats obtenus dans GaAs et ZnSe pour deux valeurs de l'intégrale de résonance (β_1 déduite de l'énergie de cohésion, β_2 de la constante diélectrique) la disposition relative des niveaux peut s'inverser. Dans le cas de InSb où la structure de bandes est mal décrite dans cette approximation moléculaire, il est difficile de conclure à l'existence d'un niveau associé aux dislocations In.

Acknowledgments. — Les auteurs remercient vivement MM. M. Lannoo, J. N. Decarpigny, P. Lengart pour leurs encouragements et leurs suggestions très efficaces.

⁽¹⁾ De même que pour la constante de Madelung ρ , la valeur de γ a été diminuée de 15 % de façon à tenir compte de la non-punctualité des charges atomiques.

References

- [1] HORNSTRA, J., *J. Phys. Chem. Solids* **5** (1958) 129.
- [2] COULSON, C. A., REDEL, L. B. and STOCKER, D., *Proc. R. Soc. London A* **270** (1962) 352.
- [3] LANNOO, M. et DECARPIGNY, J. N., *Phys. Rev. B* **8** (1973) 5704.
- [4] LEMAN, G. and FRIEDEL, J., *J. Appl. Phys. Suppl.* **33** (1962) 281.
- [5] THORPE, M. F. and WEAIRE, D., 1) *Phys. Rev. B* **4** (1971) 2508 ; 2) *Phys. Rev. Lett.* **26** (1971) 1541.
- [6] Voir par exemple FRIEDEL, J., *Dislocations* (Pergamon Press) 1964.
- [7] MASRI, P. et LANNOO, M., *Surf. Sci.* **52** (1975) 377.