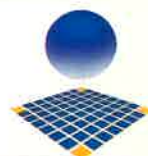


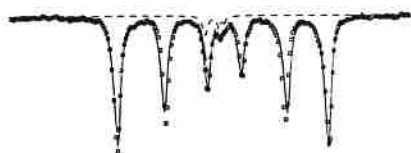
l'actualité chimique



Université Montpellier II
– Sciences et Techniques du Languedoc –



Place de la Comédie (Photo : J. Debrue 87/86)



Groupe Français de Spectroscopie Mössbauer
“Les semiconducteurs” 17-18 mai 1990

éditée par
la Société Française de Chimie et la Société de Chimie Industrielle

Au Sommaire de l'édition 1991-92 du Guide de la Chimie

documentation
générale

1

chapitre mis à jour au 1^{er} juillet 1991, comportant les renseignements administratifs sur la Direction des Industries Chimiques, la Fédération Française de Chimie, l'Union des Industries Chimiques et tous les organismes professionnels nationaux et régionaux.

produits
chimiques purs

2

nomenclature générale alphabétique.
● 10 000 formules développées ● synonymes
● dénominations anglaises, allemandes
● caractéristiques physiques et chimiques
● utilisations
● fabricants et agents de vente

classes
de produits
commerciaux

3

● fabricants
● agents de vente
● transformateurs
● exportateurs
● importateurs

fournisseurs,
équipements
matériels, loueurs de
matériel spécialisé

4

● fabricants
● agents de vente
● importateurs
● spécialistes
● matériel spécialisé, stockage, transports de produits spéciaux et matières dangereuses, liquides et gaz

répertoire
général
alphabétique

5

● raison sociale
● adresse ● téléphone ● télex ● télécopie
● renseignements utiles sur chaque fabricant, agent de vente, importateur, grossiste, négociant, cités dans les parties 2, 3 et 4
● sociétés étrangères : Allemagne, Belgique, Espagne, Grande Bretagne, Italie, Suisse.

plus de 1 100 pages sous une luxueuse couverture
toilée, imprimée aux fers à dorer (21 X 29,7)

tout au long de l'année, nos services fabrication notent les modifications
éventuelles intervenues dans vos coordonnées ou vos activités.

Merci de nous en informer

GUIDE de la CHIMIE

BON DE COMMANDE A RETOURNER A
PURCHASE ORDER TO BE RETURNED

Nous vous prions de noter une commande de _____ exemplaires
Will you please take note of an order for _____ copies

au prix de F **765**
at the price of F

l'unité
each **FRANCO**

Nous vous réglons :
You will be paid by means of :

● Par chèque bancaire ci-joint
Enclosed cheque, drawn on a bank

CHIMEDIT

2 bis, square Vermeuouze, 75005 PARIS
Tél. (1) 45 35 35 19

ADRESSE POSTALE

B.P. 354 - 75232 PARIS CEDEX 05

Date :

NOM ou RAISON SOCIALE _____

FAMILY NAME or TRADE NAME _____

ADRESSE _____

ADDRESS _____

Cachet et signature

Firm's stamp and signature

Congrès du Groupe Français de Spectrométrie Mössbauer sur les semiconducteurs

Montpellier
17-18 mai 1990

- Introduction : Les semiconducteurs **321**
- Propriétés électroniques des semiconducteurs **322**
M. Lannoo
- Les techniques d'élaboration des matériaux semiconducteurs pour composants électroniques **331**
G. Bougnot
- Liaison chimique dans quelques semiconducteurs chalcogénures non conventionnels **338**
J. Olivier-Fourcade
- Structure de bandes et déplacement isomérique Mössbauer **343**
I. Lefebvre
- Bistability of the Sn donor in $Al_xGa_{1-x}As$ and GaAs under pressure evidenced by Mössbauer spectroscopy **349**
D.L. Williamson, P. Gibart

Suite du sommaire p. 320

DIRECTEUR DE LA PUBLICATION
Jean-Baptiste Donnet

**RÉDACTEUR, CHEF DES INFORMATIONS
ET PUBLICITÉ**
Thérèse Chaudron

**RELATIONS EXTÉRIEURES, PROMOTION
ET PUBLICITÉ**
Gérard Perreau

FABRICATION
Jacqueline Zundel

MEMBRES DU COMITÉ DE RÉDACTION

Jean-Baptiste Donnet
président de la SFC

Claude Jeanmart
secrétaire général de la SFC
Rhône-Poulenc

Gérard Perreau
secrétaire exécutif de la SFC

Jean-Claude Depezay
Paris V
(enseignement)

André Picot
ICSN (Gif-sur-Yvette)
(sécurité)

Publication analysée par
Chemical Abstracts Service

ABONNEMENTS 1991 (6 numéros)

Membres de la SFC et de la SCI
Les membres des deux sociétés bénéficient d'un prix d'abonnement préférentiel de 420 F (TTC) à cette revue.

Non-membres
France 850 F (TTC)
Europe et autres pays 1 000 F
(envoi par avion + 280 F)
Chèques au nom de la SFC, CCP 7078-60 U
Paris

En vente uniquement au siège de la SFC

L'ACTUALITÉ CHIMIQUE
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : (1) 43.25.20.78.
Télécopie : (1) 43.25.87.63.



- The formation of surface and buried Co-silicides **360**
A. Vantomme, M.F. Wu, G. Langouche
- Étude sur les centres d'impureté de fer dans les semiconducteurs II-VI ZnTe et ZnS **368**
par spectrométrie Mössbauer d'absorption et d'émission
C. Garcin

*

**

**Informations et documents didactiques
pour les enseignements supérieurs
de chimie en langue française** **375**

Informations générales **378**

Livres **383**

Petites annonces **386**

Table des annonceurs **386**

Fiche catalyse **387**

- N° 30 : Polymérisation du propylène

Le congrès du Groupe Français de Spectrométrie Mössbauer

“Les semiconducteurs”

Montpellier
17-18 mai 1990

Créé en 1979, le Groupe Français de Spectroscopie Mössbauer (GFSM) regroupe les spécialistes de cette technique de résonance utilisée dans de nombreuses disciplines (physique, chimie, métallurgie, géologie, biophysique, etc.) pour des recherches spécifiques (structures électroniques, magnétisme, surface, catalyse, implantation, dynamique de réseau, etc.).

Les réunions annuelles, ouvertes à tous les chercheurs, provoquent des échanges entre spécialistes et jeunes chercheurs de toutes disciplines sur un thème d'actualité choisi par le bureau du GFSM. Ces journées se déroulent dans une grande université française.

Le thème général retenu pour l'année 1990 a concerné “**les semiconducteurs**” qui font l'objet d'une recherche importante à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier II, dans plusieurs disciplines.

Les semiconducteurs connaissent actuellement un développement considérable lié à leurs caractéristiques électroniques. Il est donc important de les déterminer pour expliquer les propriétés de prévoir la synthèse de nouveaux matériaux. Le calcul des structures électroniques est rendu de plus en plus difficile par la complexité des arrangements atomiques. Les méthodes doivent être adaptées en accord avec les données définissant l'ordre local et la nature de la liaison chimique.

L'objectif de ces journées a été de situer l'état des recherches dans ce domaine et de préciser l'apport de la spectroscopie Mössbauer.

Nous publions, dans le présent numéro le texte des différentes conférences qui ont été données à Montpellier.

*
**

Ce colloque, organisé par le Groupe Français de Spectroscopie Mössbauer, a bénéficié du soutien de :

- l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier II,
- la Société Française de Chimie, division “Chimie du solide”,
- la société EG & G, exposant de matériel scientifique.

Comité d'organisation :

MM. J.L. Dormann, B. Ducourant, J.C. Jumas, G. Marest,
Mme J. Olivier-Fourcade.

Propriétés électroniques des semiconducteurs

M. Lannoo

Cette conférence est consacrée aux propriétés particulières des électrons dans les semiconducteurs, dont l'origine réside dans leur structure de bandes spécifique. La première partie décrit qualitativement la formation des bandes dans les solides et se termine par une discussion distinguant isolant, métal et semiconducteur. Suit une description rapide des méthodes permettant de calculer ces structures de bandes, avec application au cas des semiconducteurs de structure zinc-blende. Les semiconducteurs à structure en chaînes ou en couches sont aussi abordés. On montre ensuite que le concept de bandes peut être étendu aux alliages ternaires, aux systèmes amorphes et vitreux. L'effet des impuretés dans les matériaux cristallins est ensuite abordé dans le cadre de l'approximation de la masse effective qui est brièvement discutée. On montre ainsi la possibilité de doper ces matériaux. Au passage, on introduit l'existence des excitons et leurs conséquences sur les propriétés optiques. Ceci se termine par un survol des nanostructures à semiconducteurs de dimensionnalité réduite. Pour terminer, un bref aperçu des applications de ces propriétés est présenté avec les perspectives actuelles de développement.

I. Formation des bandes dans un solide

Nous discutons ici l'origine physique de la structure de bandes des solides. Nous commençons par des arguments qualitatifs, partant de la limite atomique. Nous montrons ensuite qu'il est possible d'établir ces résultats de manière plus rigoureuse pour les solides cristallins. Nous en déduisons les critères permettant de distinguer métal, isolant et semiconducteur.

I.1. Description qualitative de la formation de bandes

Nous allons considérer ici le solide comme une grosse molécule dont la taille devient très grande. Pour simplifier, nous traiterons le cas d'un système formé de N atomes d'hydrogène. Nous commencerons par la molécule H_2 ($N = 2$) et étudierons ce qui se passe quand $N \rightarrow \infty$. Ceci nous permettra d'illustrer très simplement l'origine de la formation des bandes, les arguments qualitatifs pouvant se généraliser facilement à des systèmes plus complexes.

Prenons d'abord le cas de H_2 et étudions l'évolution des niveaux d'énergie en fonction de la distance R entre les atomes H . Quand $R \rightarrow \infty$, les deux atomes ne peuvent pas interagir ; les niveaux d'énergie sont donc ceux des atomes isolés, mais avec une dégénérescence deux fois plus grande puisque la fonction d'onde du système peut correspondre à celle de l'un ou l'autre des atomes. Quand R diminue à partir de cette limite, les atomes commencent à interagir faiblement. L'effet de cette interaction sera de décaler les niveaux atomiques et de lever leur dégénérescence (théorie des perturbations au premier ordre sur un état dégénéré). On aboutit ainsi aux courbes $E(R)$ de la figure 1a permettant de déduire les niveaux de la molécule à partir de ceux des atomes libres et de leur dégénérescence.

L'argument peut se généraliser au cas de N atomes d'hydrogène avec une distance R entre premiers voisins. Pour $R \rightarrow \infty$, on obtient à nouveau les niveaux atomiques mais avec une dégéné-

rescence N fois plus élevée. Lorsque R diminue, l'interaction entre atomes va lever cette dégénérescence provoquant l'apparition d'un nombre de sous-niveaux proportionnel à N , situés pour chaque niveau E_j entre des limites supérieure E_{jmax} et inférieure E_{jmin} (figure 1b) dont la valeur devient indépendante de N lorsque celui-ci est grand. Ces ensembles de sous-niveaux se resserrent donc pour $N \rightarrow \infty$, chacun formant un pseudocontinuum encore appelé bande d'énergies permises. Celles-ci sont séparées par des intervalles d'énergie appelés bandes interdites. Il est évident que ces conclusions qualitatives resteront valables pour des systèmes plus complexes contenant divers types d'atomes. Toutefois, l'existence de limites de bandes bien définies dépend de l'existence d'un certain ordre dans le système.

I.2. Dérivation rigoureuse de l'existence des bandes pour un cristal

Même pour un solide cristallin, le calcul des bandes est compliqué par l'existence de surfaces. Or, dans les conditions usuelles (où le rapport du nombre d'atomes de surface à celui de volume tend vers zéro), l'influence des conditions aux limites de surface sur les propriétés électroniques de volume devient négligeable. Il est donc possible d'utiliser n'importe quel type de conditions aux limites, en particulier celles qui permettront de simplifier le problème au maximum. C'est le cas des conditions cycliques de Born-Von Karmann pour lesquelles on impose que le cristal se répète indéfiniment dans toutes les directions de l'espace. Ceci a l'avantage de rendre le système invariant par translation. Cette invariance introduit une simplification mathématique considérable. Ceci s'exprime d'abord par le théorème de Bloch qui permet d'écrire la fonction d'onde d'un électron sous la forme d'une onde plane modulée périodiquement :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

où \mathbf{r} repère la position de l'électron, \mathbf{k} est son vecteur d'onde et la fonction $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est périodique dans l'espace, sa période étant la maille élémentaire du cristal. Pour résoudre l'équation de Schrödinger, on développe habituellement la fonction d'onde suivant une base dont le nombre de fonctions est nécessairement

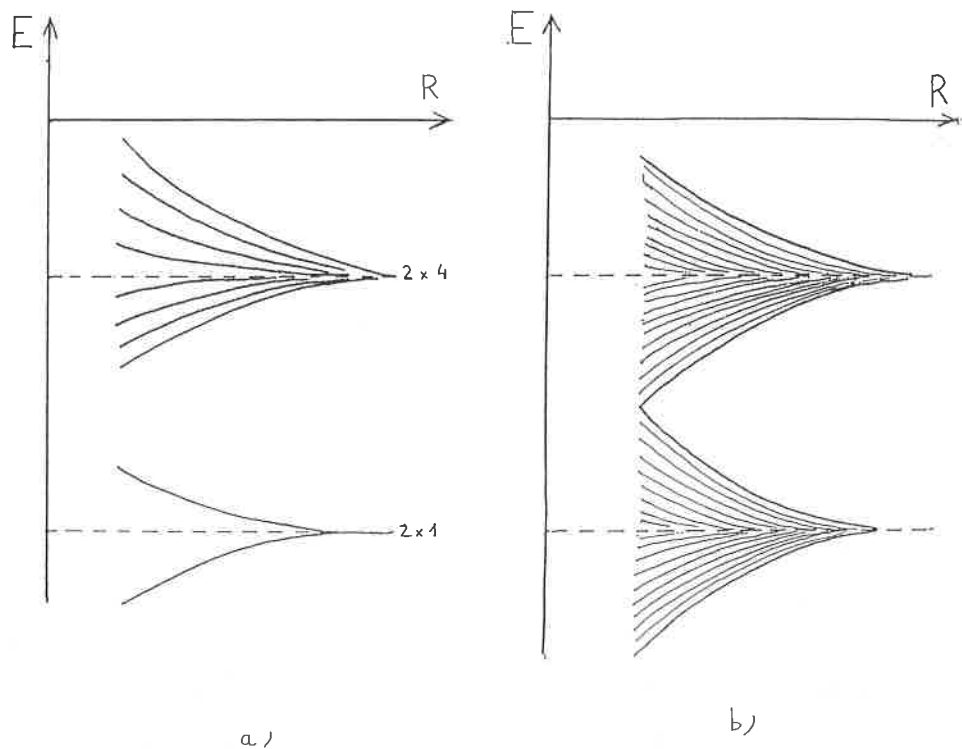


FIGURE 1. - Levée de dégénérescence des niveaux atomiques lors de la formation : a) de la molécule d'hydrogène H_2 , b) d'une molécule fictive de N atomes H_N .

proportionnel à la taille du cristal et est donc égal à $g \times N$, où N est le nombre de mailles élémentaires, ce qui conduit à une matrice $gN \times gN$ à diagonaliser. Le grand avantage d'utiliser des fonctions de Bloch définies par (1) est de réduire la taille des matrices à diagonaliser de $gN \times gN$ à $g \times g$ du fait que les conditions aux limites à appliquer aux fonctions $u_k(r)$ se font en surface de la maille élémentaire au lieu de la surface du cristal.

Les valeurs propres de l'équation de Schrödinger correspondant aux fonctions de Bloch sont donc des fonctions $E(k)$ du vecteur d'onde de l'électron. On peut montrer que $E(k)$ est périodique dans l'espace réciproque dont les vecteurs de base a_i^* sont définis par rapport à ceux du réseau réel a_i par les relations :

$$a_i^* \cdot a_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2)$$

Comme de plus $E(k)$ est une fonction paire de k , ceci réduit l'étude de $E(k)$ à un volume correspondant à la moitié d'une période symétrique par rapport à l'origine. Cette période est la première zone de Brillouin. La fonction $E(k)$ est une fonction continue du vecteur d'onde k . Cependant l'existence de conditions aux limites en surface du cristal implique une quantification du vecteur k . Avec les conditions aux limites de Born-Von Karman, les valeurs possibles de k sont données par :

$$\psi_k(r + N_i a_i) = \psi_k(r) \quad (3)$$

où N_i est le nombre de mailles élémentaires du cristal dans la direction définie par le vecteur de base a_i : Avec (2) et (3), ceci implique que les valeurs de k sont données par

$$k = \sum_i \frac{n_i}{N_i} a_i^* \quad (4)$$

où les n_i sont des nombres entiers. Ceci montre que, lorsque $N_i \rightarrow \infty$, les vecteurs k possibles forment un pseudo-continuum ainsi que les énergies $E(k)$ correspondantes. Ceci représente une preuve mathématique générale de l'existence de bandes d'énergie dans le cas de cristaux parfaits.

I.3. Distinction métal, isolant, semiconducteur

La situation la plus simple correspond au cas où le problème peut se réduire à une équation de Schrödinger monoélectronique. L'état fondamental du système à 0 K s'obtient alors en remplissant les états les plus bas en énergie, à raison de deux électrons

de spin opposé par niveau, pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli. La ligne de démarcation entre niveaux pleins et niveaux vides définit le niveau de Fermi E_F dont la position ne dépend pas de la taille du cristal (en effet, si le nombre d'électrons est proportionnel à la taille du cristal, il en est de même pour le nombre de niveaux dans un intervalle d'énergie donné).

A 0 K, deux cas peuvent se présenter :

- E_F tombe dans une bande permise (figure 2a). Dans ce cas, tout apport d'énergie externe, d'origine électrique ou optique, même très faible, permet de modifier l'état du cristal. On a un comportement métallique.

- E_F tombe dans une bande interdite (figure 2b) située entre la dernière bande pleine (bande de valence) de maximum E_v et la première bande vide (bande de conduction) de minimum E_c . Toute modification de l'état du cristal demande un apport d'énergie supérieur à la largeur de la bande interdite (ou gap) égale à $E_g = E_c - E_v$. Le système est isolant.

Lorsque $T \neq 0$ K, l'occupation des niveaux est donnée par la fonction de Fermi $(1 + \exp E - E_F/kT)^{-1}$ qui passe de 1 à 0 sur un intervalle de quelques kT . Pour un métal, ceci ne change pratiquement rien puisqu'il est toujours possible d'utiliser des niveaux d'excitation extrêmement faibles. Par contre, dans le deuxième cas, l'apport d'énergie thermique permet de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, créant ainsi des paires électron-trou. Il devient alors possible d'exciter chacune de ces particules (électrons dans BC, trous dans BV) comme dans le cas d'un métal. Si le gap est grand ($> 2e$ V), la concentration en paires électron-trou est négligeable et le système reste isolant. Dans le cas contraire, le système aura un comportement intermédiaire entre isolant et métal et sera un semiconducteur.

II. Calcul de la structure de bandes des semiconducteurs cristallins

Nous allons d'abord discuter rapidement les méthodes "ab initio" ainsi que leurs limites. Nous présenterons ensuite deux

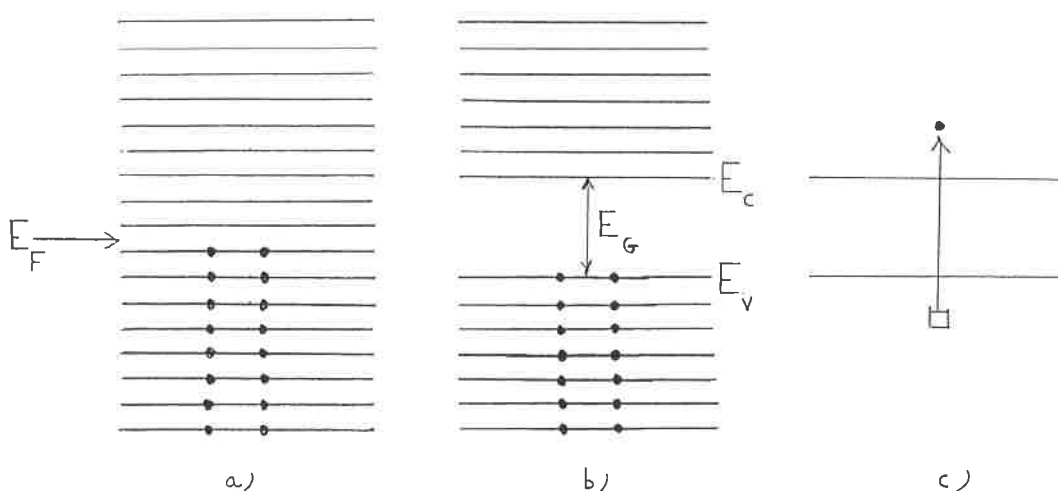


FIGURE 2. - Remplissage des niveaux monoélectroniques : a) pour un métal, b) pour un isolant, c) excitation de paires électron-trou.

méthodes empiriques : pseudopotentiel et liaisons fortes. Nous donnerons ensuite quelques applications aux semiconducteurs de structure zinc-blende, en couches et en chaînes.

II.1. Méthodes "ab initio"

En ce qui concerne les structures de bandes, l'énorme majorité de ces méthodes se fondent sur la séparation des variables électroniques permettant de ramener le problème à des équations de Schrödinger individuelles, du type suivant :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_N + V_H + \Sigma\right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (5)$$

où V_N est le potentiel dû aux noyaux, V_H le potentiel répulsif exercé par l'ensemble des électrons sur l'électron considéré (potentiel de Hartree) et où Σ est un opérateur contenant les corrections à apporter aux termes précédents. Bien sûr, une telle séparation des variables ne peut pas se faire de manière exacte et il existe diverses approximations correspondant à des formes différentes de Σ :

- Hartree, avec $\Sigma = 0$,
- Hartree-Fock où Σ correspond aux interactions d'échange,
- Densité locale où Σ est remplacé par un potentiel local V_{XC} correspondant à celui du gaz d'électrons libres de même densité électronique locale,
- GW, où Σ prend une forme plus complexe intermédiaire entre les deux précédentes [1].

La méthode actuellement la plus populaire est celle de la densité locale, plus performante que Hartree-Fock, tout en étant beaucoup plus simple à mettre en œuvre. Son avantage est de produire des résultats très précis pour les propriétés structurales, un peu moins pour les énergies de liaison. Par contre, elle pose plus de problèmes en ce qui concerne la prédiction des bandes interdites (0,6 au lieu de 1,2 eV pour Si, 0 pour Ge). Il a été montré récemment [2, 3], mais au prix de calculs très lourds, que l'approximation GW apporte une amélioration très substantielle de ce dernier point de vue.

En ce qui concerne les propriétés des électrons de valence, il n'est pas nécessaire d'utiliser le potentiel V_N réel, mais il est possible de le remplacer par un pseudopotentiel à variations plus douces, éliminant les effets de cœur, ce qui rend la convergence des calculs beaucoup plus rapide. Il existe même maintenant des tables de pseudopotentiels "premiers principes" [4] permettant des calculs "ab initio".

II.2. Méthodes semi-empiriques

De manière générale, l'interprétation de la structure électronique d'un solide s'effectue d'abord sur la base de modèles simpli-

fiés de nature semi-empirique. Il existe essentiellement deux approches de ce type : la méthode du pseudopotentiel empirique et l'approximation des liaisons fortes.

La méthode du pseudopotentiel empirique consiste à remplacer le potentiel $V_N + V_H + \Sigma$ par une somme de pseudopotentiels atomiques (dont les effets du cœur sont éliminés). Comme ceux-ci varient assez doucement dans l'espace, la méthode se prête naturellement à un développement de la fonction d'onde dans une base d'ondes planes. Chaque pseudopotentiel atomique intervient alors par ses composantes de Fourier ou facteurs de forme $v_{at}(\mathbf{G})$ où les \mathbf{G} sont les vecteurs du réseau réciproque. La fonction $v_{at}(\mathbf{G})$ décroît rapidement en fonction de $|\mathbf{G}|$ et la méthode empirique est de tronquer aussi rapidement que possible cette fonction, considérant les quelques $v_{at}(\mathbf{G})$ retenus comme autant de paramètres ajustables. En pratique, la structure de bandes du silicium est très bien décrite à partir de trois facteurs de forme.

La seconde méthode empirique est fournie par l'approximation des liaisons fortes. Le principe est de développer la fonction d'onde suivant une base formée des fonctions des atomes libres. Toutefois, on est obligé de limiter le nombre de fonctions de base et on se restreint habituellement à celles de la couche externe des atomes considérés (base minimale). Les solutions sont donc données par l'équation séculaire :

$$\det(\mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{S}) = 0 \quad (6)$$

où \mathbf{H} est la matrice de l'hamiltonien et \mathbf{S} celles des recouvrements $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle$ entre orbitales atomiques Φ_i et Φ_j . L'approximation dite des "liaisons fortes" consiste à négliger ces recouvrements et donc à remplacer \mathbf{S} dans (6) par la matrice unité \mathbf{I} . Le problème se réduit donc à une diagonalisation de la matrice \mathbf{H} . L'aspect empirique de la méthode intervient dans la détermination des éléments de cette matrice. Ceux-ci décroissent assez rapidement en fonction de la distance interatomique et une approximation supplémentaire consiste à tronquer la matrice dans l'espace en se limitant aux interactions aux premiers, seconds ou troisièmes voisins. Les éléments de matrice retenus sont ensuite ajustés de manière à reproduire le mieux possible la structure de bandes expérimentale. Une telle méthode n'a évidemment d'intérêt que si elle permet une interprétation simple (ce qui est le cas) et si on arrive à trouver des règles générales pour les paramètres de manière à pouvoir effectuer des prédictions. C'est le cas des règles de Harrison [5] qui permettent l'application à de nombreux matériaux.

Les deux méthodes ont leurs mérites respectifs. Celle du pseudopotentiel permet d'obtenir assez facilement une bonne description de la structure de bandes des semiconducteurs. L'approximation des liaisons fortes décrit facilement la bande de valence mais beaucoup moins les bandes de conduction même les plus basses. Son avantage essentiel est de fournir une description très simple de la formation des bandes à partir de la structure des atomes libres, éventuellement par l'intermédiaire de modèles moléculaires comme nous le verrons plus loin. C'est pourquoi nos dis-

cussions physiques seront dans la suite essentiellement axées sur cette méthode.

II.3. Semiconducteurs de type zinc-blende

Il s'agit de systèmes élémentaires de la colonne IV et de composés III-V ou II-VI où les atomes ont une coordinance tétraédrique. La base minimale de liaisons fortes est composée d'une orbitale s et de trois orbitales p. On pourrait diagonaliser directement la matrice de l'hamiltonien dans cette base et obtenir ainsi la structure de bandes. Il est cependant plus judicieux du point de vue de la compréhension physique d'effectuer un changement de base tel que, dans la nouvelle base, certains éléments de matrice vont devenir beaucoup plus grands que les autres. Ceci permettra de procéder par étapes en traitant d'abord les éléments dominants et en introduisant ensuite les autres comme des corrections. C'est la base générale des modèles moléculaires.

Le changement de base naturel est ici de bâtir des orbitales sp^3 de la forme :

$$\Phi_{ij} = \frac{\Phi_{s,i} + \sqrt{3}\Phi_{p,ij}}{2} \quad (7)$$

où $\Phi_{s,i}$ est la fonction s de l'atome i et $\Phi_{p,ij}$ l'une de ses orbitales p pointant vers le premier voisin j. Si l'on procède ainsi pour tous les atomes, chaque liaison du système est caractérisée par une paire d'orbitales hybridées $sp^3\Phi_{ij}$ et Φ_{ji} se recouvrant fortement (figure 3). L'élément de matrice dominant de l'hamiltonien sera donné par

$$\langle \Phi_{ij} | H | \Phi_{ji} \rangle = -\beta \quad \beta > 0 \quad (8)$$

alors que les éléments diagonaux pourront s'écrire

$$\langle \Phi_{ij} | H | \Phi_{ij} \rangle = E_A \quad (9)$$

E_A et E_B étant les énergies moyennes des atomes A ou B dans l'état sp^3 . La première étape consiste à ne retenir que les éléments de matrice définis ci-dessus. Le problème est alors équivalent à un ensemble de molécules biatomiques, chacune conduisant à un niveau liant et antiliant donné par :

$$E_{AL} = \frac{E_A + E_B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_A - E_B}{2}\right)^2 + \beta^2} \quad (10)$$

Ces états ont une dégénérescence égale au nombre N de liaisons dans le solide. Pour une liaison entre atomes i et j, la fonction d'onde de ces états est donnée par :

$$\begin{aligned} \Psi_{L,ij} &= \frac{\Phi_{ij} + \lambda \Phi_{ji}}{\sqrt{1 + \lambda^2}} \\ \Psi_{AL,ij} &= \frac{\lambda \Phi_{ij} - \Phi_{ji}}{\sqrt{1 + \lambda^2}} \end{aligned} \quad (11)$$

Comme il y a deux électrons par liaison, l'état fondamental du système correspond à des états liants pleins et des états antiliants vides. Cette description définit le modèle moléculaire de ces matériaux, qui a permis l'interprétation de nombreuses propriétés physiques [5].

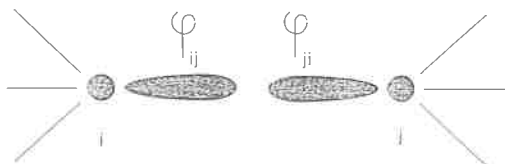


FIGURE 3. - Paire d'orbitales hybridées sp^3 impliquées dans une liaison.

L'incorporation d'éléments de matrice de l'hamiltonien négligés jusqu'ici peut se faire de manière simple. Pour les raisons discutées dans la section I, les interactions entre les N états liants dégénérés vont lever la dégénérescence et provoquer la formation d'une bande à caractère liant. Il en est de même pour les états antiliants. Le cas intéressant est celui où ces deux bandes ne se recouvrent pas et sont donc séparées par une bande interdite. Les interactions entre états liants et antiliants provoquent alors une répulsion mutuelle de ces deux bandes ayant pour effet de conserver sinon d'augmenter la bande interdite. Le schéma final est celui de la figure 4, avec une bande de valence à caractère liant remplie et une bande de conduction à caractère antiliant vide. L'élargissement en bandes sera analysé un peu plus en détail pour les semiconducteurs amorphes (section III.1).

Les conclusions qualitatives, développées ci-dessus, sont en accord complet avec les résultats de calculs détaillés. Un exemple de structure de bandes est celle du silicium, représentée figure 5.

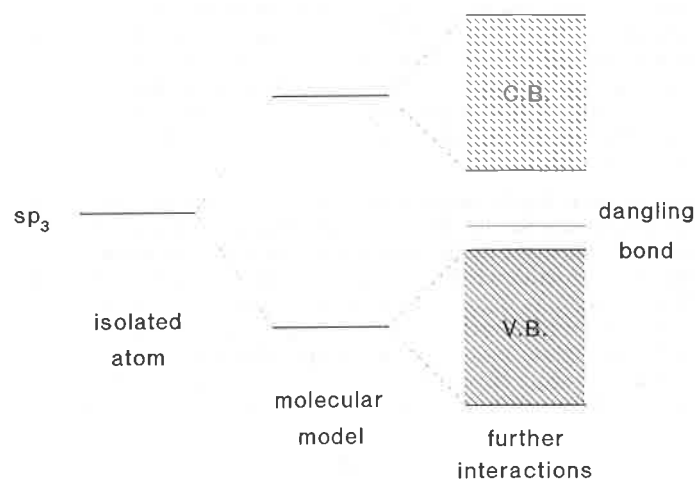


FIGURE 4. - Elargissement des niveaux liants et antiliants en bandes de valence et de conduction.

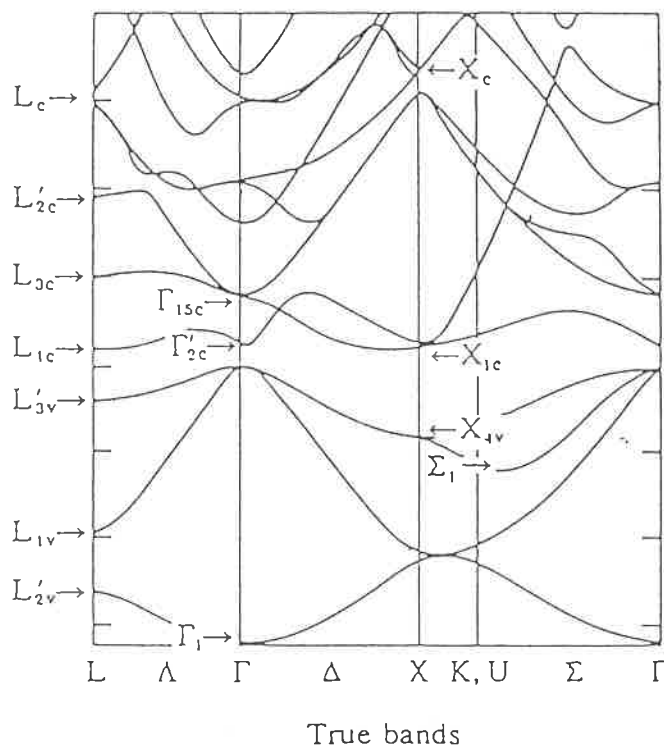


FIGURE 5. - Exemple de structure de bandes du silicium.

II.4. Semiconducteurs en chaînes ou en couches

Nous considérons ici des systèmes où chaque atome forme N liaisons équivalentes avec ses premiers voisins. Comme pour les cristaux tétraédriques, il est intéressant de bâtir un modèle moléculaire qui fournit une base pour la compréhension de leur structure de bandes. Sur chaque atome, on bâtit N orbitales équivalentes qui pointent exactement ou de manière approchée vers les premiers voisins. Comme nous considérons une base minimale sp de quatre orbitales, ceci est toujours possible, puisque les systèmes considérés correspondent à $N < 4$. Les états atomiques restants sont alors choisis en tenant compte de la symétrie locale (des exemples détaillés sont donnés dans la suite).

Une fois ceci effectué, on obtient directement la structure électronique. A nouveau, les orbitales dirigées se couplent fortement par paires comme dans les molécules biatomiques et donnent lieu à des états liants σ et antiliants σ^* . C'est ce couplage qui domine la matrice de l'hamiltonien et les propriétés de cohésion. A ce premier stade d'approximation, tous les autres états restent non couplés à leur valeur atomique. La structure de niveaux est formée de $N/2$ états liants σ et $N/2$ états antiliants σ^* plus $4-N$ états non liants par atome. Bien sûr, ces niveaux moléculaires sont tous fortement dégénérés et, si le modèle moléculaire est valable, les interactions supplémentaires auront pour effet de lever cette dégénérescence pour donner naissance à des bandes d'énergie séparées.

Un exemple simple de cette procédure est constitué par les solides en chaînes Se, Te. Pour discuter ces cas, nous considérons la structure idéalisée de la figure 6 qui conduit à une situation proche de la structure réelle, l'angle interliaison étant pris égal à 90° . Avec le système d'axes locaux définis figure 6, les orbitales dirigées vers les premiers voisins seront des états "p" purs, notés p_x et p_y . Les états atomiques p_z , perpendiculaires au plan de la chaîne, resteront découplés des autres et donneront un état atomique à l'énergie E_p . Finalement, les états "s", d'énergie beau-

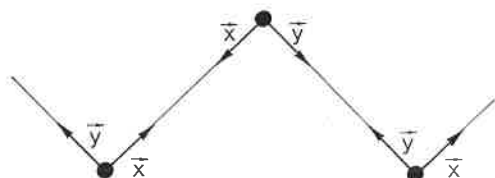


FIGURE 6. - Modèle idéalisé de structure en chaînes pour Se et Te.

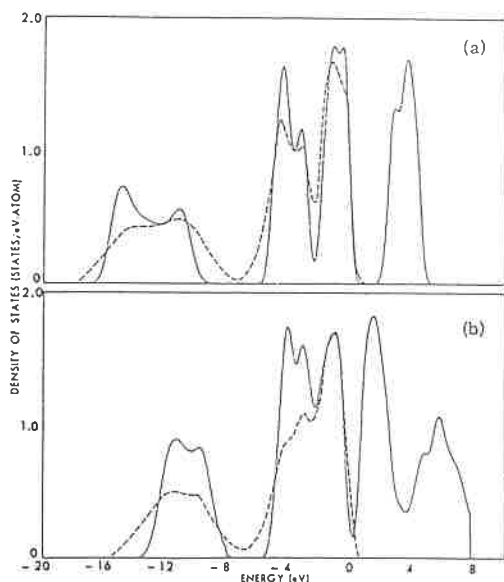


FIGURE 7. - Comparaison théorie-expérience pour les densités d'états de Se et Te, chaque sous-bande dérivant d'un état du modèle moléculaire discuté dans le texte.

coup plus basse, donneront un état atomique à l'énergie E_s . Le calcul détaillé montre que ce modèle moléculaire trivial correspond directement à la formation des bandes et décrit bien les résultats expérimentaux de la figure 7.

Des considérations similaires s'appliquent aux composés cristallins GeSe et GeTe. Ici $N = 3$, les angles entre liaisons étant aussi proches de 90° . Les orbitales dirigées seront donc les trois orbitales p qui donnent lieu aux états liants et antiliants. Il reste donc un état non liant s par atome donnant naissance à une bande correspondante d'énergie plus basse. A nouveau, ce modèle simple trouve une confirmation expérimentale et théorique.

III. Semiconducteurs non cristallins et désordonnés

De notre discussion, section I, il ressort qu'il est vraisemblable que ces matériaux donnent lieu à des bandes d'énergie. Cependant, il n'est pas évident que les limites de bandes soient aussi bien définies que dans les cristaux. En particulier, on s'attend à ce que le désordre fasse apparaître des queues de bandes.

III.1. Semiconducteurs amorphes

Suivant une méthode analogue à celle de la réf. [6], nous considérons un modèle idéalisé d'un amorphe covalent tel que a-Si pour montrer l'existence de bandes bien définies. La structure atomique est celle d'un réseau continu aléatoire qui préserve l'environnement tétraédrique de chaque atome et minimise les distorsions radiales et angulaires. La limite idéale, que nous considérons dans un premier temps, consiste à supposer que ces distorsions sont nulles. La structure électronique peut alors se discuter aisément en liaisons fortes, à partir des mêmes arguments que dans la section II.3. On commence par former des états liants et antiliants (définis par les équations (10) et (11) avec $\lambda = 1$ pour les covalents). Ce qui nous intéresse maintenant, c'est d'étudier la formation des bandes à partir de ce modèle moléculaire pour montrer qu'il existe encore une bande interdite. Considérons d'abord l'élargissement en bandes des niveaux moléculaires liants d'énergie E_L . L'élément de matrice le plus important est alors l'interaction $\langle \psi_{Lij} | H | \psi_{Lik} \rangle = \Delta$ entre deux états antiliants adjacents. L'élargissement de la bande liante s'obtient alors en écrivant la fonction d'onde :

$$\psi = \sum a_{L,ij} \psi_{L,ij} \quad (12)$$

et en projetant l'équation de Schrödinger sur chacun des états de base. Ceci donne :

$$(E - E_L) a_{L,ij} = \Delta \left\{ \sum_{j' \neq j} a_{L,ij'} + \sum_{i' \neq i} a_{L,i'j} \right\} \quad (13)$$

où les sommes se font sur les liaisons adjacentes à la liaison ij . Il est intéressant d'introduire les inconnues auxiliaires :

$$S_i = \sum_j a_{L,ij} \quad (14)$$

ce qui permet d'écrire (13) sous la forme :

$$(E - E_L + 2\Delta) a_{ij} = \Delta (S_i + S_j) \quad (15)$$

qui, sommée sur j , donne

$$(E - E_L - 2\Delta) S_i = \Delta \sum_j S_j \quad (16)$$

Il est intéressant d'écrire ces équations sous la forme :

$$\epsilon S_i = \sum_j S_j \quad (17)$$

Les valeurs propres des deux matrices sont donc reliées par :

$$E = E_L + 2\Delta + \Delta\varepsilon \quad (18)$$

La matrice définie par l'équation (17), avec des éléments égaux à 1 entre premiers voisins et 0 partout ailleurs, est appelée matrice connectivité du système. Des théorèmes topologiques généraux permettent de montrer que ses valeurs propres sont situées entre -4 et $+4$. Avec (18), ceci donne :

$$E_L + 2\Delta - 4|\Delta| \leq E \leq E_L + 2\Delta + 4|\Delta| \quad (19)$$

L'équation (18) ne donne pas toutes les solutions du problème. Il existe en particulier des solutions telles que tous les S_i soient nuls. D'après (15), ceci est possible ($a_{ij} \neq 0$) si :

$$E = E_L - 2\Delta \quad (20)$$

ce qui donne une bande plate (sans dispersion) à l'une des extrémités de l'intervalle défini par (19).

Le résultat essentiel que nous obtenons est donc que tous les états permis se trouvent dans l'intervalle donné par (19). Ce raisonnement ne dépend pas du tout de l'ordre à longue distance et est valable pour notre modèle idéalisé de a-Si comme pour c-Si. Le même raisonnement s'applique à la bande dérivée des états antiliants. Donc, dans ce modèle, la bande interdite entre les bandes liante et antiliante est au moins aussi large dans l'amorphe que dans le cristal. L'incorporation des interactions entre états liants et antiliants ne peut qu'élargir cette bande interdite par répulsion mutuelle des deux bandes. Bien sûr, cette conclusion ne vaut que pour le modèle idéalisé de l'amorphe. Les distortions de longueurs et d'angles de liaisons produiront un certain désordre qui doit donner lieu à des queues de bandes s'étendant dans la bande interdite.

III.2. Alliages désordonnés

Nous ne discuterons ce cas que brièvement, une analyse beaucoup plus détaillée étant donnée dans la réf [7]. Les systèmes les plus simples de ce genre correspondent à des composés où le réseau est bien défini, mais où il existe un désordre de substitution sur les sites de ce réseau. C'est le cas des alliages semiconducteurs pseudobinaires $Ga_xAl_{1-x}As$, $In_xGa_{1-x}As$,... Le problème que pose leur structure électronique est assez compliqué et requiert l'utilisation de diverses approximations.

La plus simple d'entre elles est celle du "cristal virtuel". On définit un hamiltonien moyen où le potentiel est celui d'atomes fictifs résultant de la pondération statistique des atomes constituants. Par exemple, dans $Ga_xAl_{1-x}As$, le cation moyen a un potentiel égal à x fois celui de Ga plus $(1-x)$ fois celui de Al. L'hamiltonien résultant a la symétrie de translation, ce qui permet d'employer les méthodes usuelles de calcul de structures de bandes cristallines, habituellement celle du pseudopotential empirique ou des liaisons fortes.

L'approximation du cristal virtuel néglige les fluctuations locales par rapport à l'hamiltonien moyen. On peut traiter ces effets par différentes méthodes, les plus courantes étant l'approximation de la matrice de transfert moyenne (ATA), et celle du potentiel cohérent (CPA [8]). Toutes deux sont des approximations de type champ moyen ne différant que par le fait que la seconde est autocohérente. La technique est de passer par les densités d'états locales qui représentent, par exemple, la contribution d'un atome (ou d'une cellule) à la densité d'états totale. Considérons, par exemple, un système $A_xB_{1-x}C$. L'ATA procède de la manière suivante : on calcule la densité d'états locale sur l'atome A, $n_A(E)$, en supposant cet atome connecté à un milieu moyen défini par le cristal virtuel ; on détermine de la même façon $n_B(E)$ pour l'atome B. La densité d'états moyenne s'obtient alors comme :

$$\langle n(E) \rangle = x n_A(E) + (1-x) n_B(E) \quad (21)$$

Pour obtenir la CPA, on procède de la même manière, mais en modifiant la définition du milieu moyen auquel seront connectés les cations A ou B. Celui-ci n'est plus le cristal virtuel mais est un milieu effectif dans lequel les cations ont la même densité d'états $\langle n(E) \rangle$ que celle que l'on cherche à calculer. Donc lorsqu'on applique (21) au calcul de $\langle n(E) \rangle$ sur un site de cation, les

quantités $n_A(E)$ et $n_B(E)$ dépendent du milieu moyen auquel A et B sont connectés et donc aussi de la quantité $\langle n(E) \rangle$ que l'on cherche à déterminer. Les équations de la CPA doivent donc être résolues de manière autocohérente.

La figure 8 illustre les différences entre une approximation de type CPA et de cristal virtuel pour les pseudobinaires de structure zinc-blende [7]. Il est évident que certaines caractéristiques spectrales nécessitent l'emploi de la CPA.

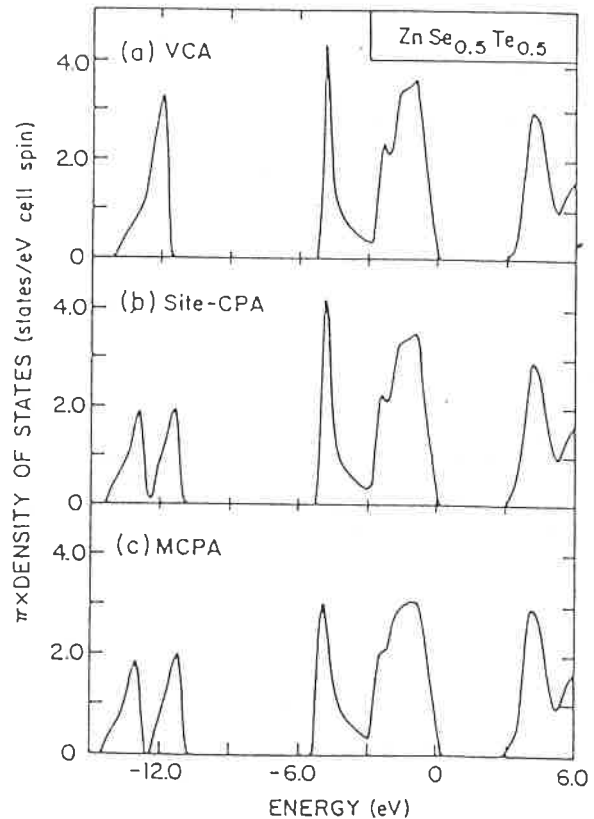


FIGURE 8. - Comparaison de l'approximation du cristal virtuel (VCA) et de deux approximations de type CPA pour l'alliage $ZnSe_{0.5}Te_{0.5}$, tirée de la réf. [7].

IV. Utilisation de la masse effective

Une classe de problèmes extrêmement importante dans les semiconducteurs correspond à l'application d'un potentiel lentement variable dans l'espace. C'est le cas des donneurs et accepteurs dans ces matériaux, des excitons ainsi que des potentiels macroscopiques comme ceux existant dans de nombreux composants pour la microélectronique. Dans la plupart de ces cas, il est possible d'utiliser l'approximation de la masse effective ou encore de la fonction enveloppe qui simplifie notablement le problème.

IV.1. Donneurs et accepteurs

Il s'agit d'impuretés de substitution ayant un électron de valence en plus (donneur) ou en moins (accepteur) que l'atome remplacé. Prenons le cas du donneur simple, par exemple As dans du germanium. L'atome As a cinq électrons sur sa couche externe au lieu de quatre pour Ge. Sur ces cinq électrons, quatre vont se trouver dans des états liants tels que nous les avons discutés plus haut, c'est-à-dire dans la bande de valence. Le problème est donc de connaître l'énergie de l'électron supplémentaire. Le potentiel vu par celui-ci est celui du germanium cristallin plus une charge

+ e sur le noyau As. Il est donc égal à $-e^2/\epsilon r$, où ϵ est la permittivité diélectrique de Ge. Il s'agit donc d'un potentiel coulombien attractif à variations relativement lentes. Son effet sera de faire sortir des états du bas de la bande de conduction. Une très bonne approximation de la fonction d'onde de ces états est alors de l'écrire sous la forme [9].

$$\psi(\mathbf{r}) = \Phi_{k_m}(\mathbf{r}) \cdot F(\mathbf{r}) \quad (22)$$

où Φ_{k_m} est la fonction du bas de bande de conduction du cristal parfait et $F(\mathbf{r})$ la fonction "enveloppe", à variations lentes dans l'espace. On peut montrer que l'équation obéie par $F(\mathbf{r})$ est une équation de Schrödinger effective où il suffit de remplacer la masse de l'électron par des masses effectives caractéristiques de la courbure des bandes $E(\mathbf{k})$ au voisinage du bas de la bande de conduction. Avec un potentiel en $-e^2/\epsilon r$, on obtient alors un problème hydrogénoïde donnant pour l'état fondamental 1s :

$$E = E_c - \frac{m^* e^4}{2 \hbar^2 \epsilon^2} \quad (23)$$

$$F_{1s}(r) = A \exp - \frac{r}{a_0^*} \quad a_0^* = \frac{\hbar^2 \epsilon}{m^* e^2}$$

Avec les valeurs typiques $m^* = 0,1$ et $\epsilon \sim 10$, le niveau fondamental est à 13,6 meV, très proche du bas de la bande de conduction E_0 et le rayon de Bohr $a^* = 53 \text{ \AA}$ est grand devant la distance interatomique. A basse température, l'électron supplémentaire se trouve donc dans l'état hydrogénoïde défini par (23). A température ambiante, par contre, où $kT \sim 25 \text{ meV}$, l'énergie thermique est suffisante pour que cet électron soit ionisé dans la bande de conduction. Celle-ci, au lieu d'être vide, comporte alors autant d'électrons qu'il y a d'atomes donneurs. Le comportement se rapproche d'un métal : le semiconducteur est dopé de type n.

Le raisonnement symétrique peut s'effectuer pour des atomes accepteurs ayant un électron de moins (ex : Ga dans Ge). On peut alors considérer que l'on a une bande de valence pleine plus un manque d'électron ou "trou" de charge + e attiré par la charge en excès - e du noyau accepteur. Ceci introduit des niveaux hydrogénoïdes dans le gap, proches du sommet de la bande de valence. A $T = 0 \text{ K}$ les trous sont sur le niveau hydrogénoïde le plus stable. A l'ambiante, ils sont ionisés dans la bande de valence. La situation est symétrique et le semiconducteur est dopé de type p.

IV.2. Excitons

L'absorption optique dans un semiconducteur se produit au-dessus d'un certain seuil tel que $h\nu > E_g$, la largeur de bande interdite. Lors de l'absorption d'un photon, un électron est excité de la bande de valence vers la bande de conduction. Il y a création d'une paire électron-trou, le trou étant une particule fictive, c'est-à-dire un manque d'électron de charge + e. Cependant, dans l'espace, l'électron et le trou ainsi créés ne sont pas indépendants mais s'attirent par un potentiel coulombien $- e^2/\epsilon r$. Ce potentiel coulombien doit donner lieu à des états liés de la paire électron-trou. Ces états liés peuvent s'obtenir par une simple extension de l'approximation de la masse effective mais appliquée maintenant à des paires de particules.

Le principe est d'écrire la fonction d'onde totale du système sous la forme

$$\psi = \psi_0 \cdot F(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \quad (24)$$

où ψ_0 est l'état excité du semiconducteur (le plus bas) et $F(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$, la fonction enveloppe décrivant le mouvement combiné de l'électron et du trou. La fonction enveloppe satisfait alors une équation de Schrödinger effective (voir réf. [10] pour une dérivation plus détaillée)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h} \Delta_n - \frac{e^2}{\epsilon r_{ch}} \right) F(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = (E - E_g) F(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \quad (25)$$

où m_e, m_h sont les masses effectives de l'électron et du trou. On peut séparer mouvement du centre de masse et mouvement relatif. L'état fondamental correspond à une énergie de translation nulle et à l'état 1s du mouvement relatif pour lequel la masse est la masse réduite. On obtient donc des pics d'absorption optique à des énergies égales à E_g moins les énergies de liaison des états hydrogénoïdes du mouvement relatif.

V. Systèmes à dimensionalité réduite

Grâce aux progrès des techniques de croissance, il est maintenant possible de fabriquer des structures à semiconducteurs ayant un caractère bi- ou unidimensionnel et même, plus récemment, des boîtes quantiques (OD). Ces structures présentent un intérêt à la fois sur le plan de la physique et des composants. Nous développons ici rapidement quelques aspects de ces systèmes.

V.1. Aspects qualitatifs

Partons d'un système simple 2D formé de couches de GaAs et GaAlAs alternées. Le gap de GaAlAs est plus grand que celui de GaAs, la différence se reportant à la fois sur la bande de conduction et de valence. On a donc la situation schématique de la figure 9, c'est-à-dire la formation de puits carrés de potentiel le long de l'axe de croissance. En supposant que l'on puisse traiter les électrons et trous dans une approximation de masse effective, on aboutit à un problème trivial de mécanique quantique à une dimension (sauf pour le mouvement libre dans les directions parallèles aux couches). Il en est de même pour les fils ou boîtes quantiques.

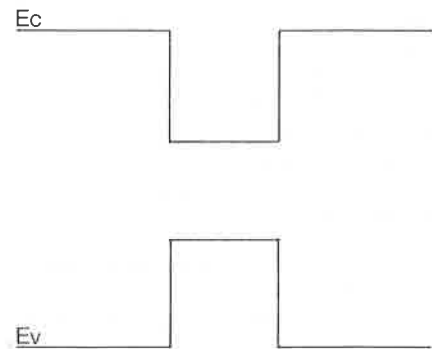


FIGURE 9. - Discontinuités des bandes de valence et de conduction pour une couche de GaAs entourée de GaAlAs.

Considérons donc les électrons de la bande de conduction, par exemple, et discutons les caractéristiques générales de la densité d'états suivant le nombre de dimensions. Pour un système confiné dans 3-d directions et libre dans les d restantes, les énergies permises sont la somme de niveaux E_n d'un puits à 3-d dimensions et de E_k énergie d'une particule libre de vecteur d'onde k à d dimensions. La densité d'états $n(E)$ d'énergie E est, par définition :

$$n(E) = \sum_{n,k} \delta(E - E_n - E_k) \quad (26)$$

qu'on peut réécrire :

$$n(E) = \sum_n \int dE' \delta(E - E_n - E') \sum_k \delta(E' - E_k) \quad (27)$$

La quantité $\sum_k \delta(E' - E_k)$ définit la densité d'états $n_d(E')$ du gaz

d'électrons libres à d dimensions (définie pour $E' > 0$). Ceci permet d'écrire :

$$n(E) = \sum_n n_d(E - E_n) \quad (28)$$

Pour un gaz d'électrons libres à d dimensions, il est bien connu que $n_d(E) \propto E^{(d/2-1)}$ ce qui donne :

$$n(E) \propto \sum_n (E - E_n)^{d/2-1} \quad (29)$$

L'allure de $n(E)$ est représentée *figure 10* pour le volume, les puits, fils et boîtes quantiques et montre des comportements nettement différents.

On peut passer graduellement d'un comportement 2D à 3D par exemple. Il suffit d'augmenter l'épaisseur des couches de telle façon que les E_n forment un pseudo-continuum. On peut aussi fabriquer des superréseaux avec des puits équidistants et suffisamment proches pour les E_n s'élargissent en bandes 1D. Les échelons de la densité d'états de la *figure 10* s'adoucissent alors et $n(E)$ acquiert un caractère 3D. Tous ces cas représentent des illustrations particulièrement nettes des considérations générales sur la formation des bandes.

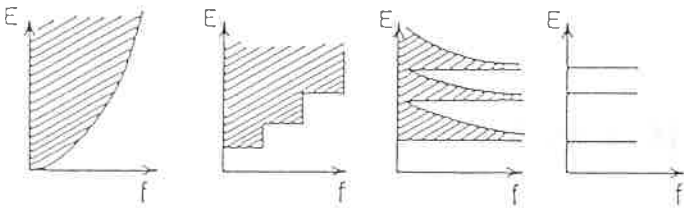


FIGURE 10. - Forme des densités d'états en fonction de la dimensionnalité du système.

V.2. Utilisation de la fonction enveloppe

La structure électronique de telles structures est très complexe, en particulier quand on inclut des effets de charge d'espace auquel cas le potentiel présente non seulement des discontinuités mais aussi une courbure macroscopique (ex. : hétérojonctions p-n). Heureusement, dans les régions où le potentiel est lentement variable et où l'énergie des porteurs est proche d'un extremum de bandes, il est possible de simplifier le traitement par l'approximation de la masse effective discutée auparavant. La fonction d'onde dans le matériau considéré s'exprimera donc sous la forme générale (22). Dans le cas simple d'une interface entre deux matériaux A et B, par exemple, la fonction enveloppe prendra la forme simple

$$F(\mathbf{r}) = f(z) e^{i\mathbf{k} \parallel \cdot / \hbar} \quad (30)$$

le symbole \parallel correspondant aux quantités parallèles à l'interface. La fonction $f(z)$ prend des formes différentes dans le matériau A ($f_A(z)$) et B ($f_B(z)$). Chacune de ces fonctions est solution d'une équation de Schrödinger à une dimension différente avec des masses effectives m_A^* et m_B^* . Le problème se pose alors de raccorder correctement les deux fonctions de part et d'autre de l'interface. Habituellement, on assure la continuité de $f(z)$ et de $1/m^* df/dz$, ce qui conduit automatiquement à la continuité du courant. Toutefois la validité de ces conditions aux limites n'est pas garantie et tout ce qu'on peut montrer c'est qu'il doit exister une relation linéaire pour $f(z)$ et df/dz , de part et d'autre de l'interface, par l'intermédiaire d'une matrice de transfert. Celle-ci doit alors être déterminée directement par un calcul microscopique détaillé (un exemple et des références sont données en [10]).

Les applications de la fonction enveloppe à ces systèmes sont nombreuses. En premier lieu, on peut citer le calcul de la structure électronique des puits, superréseaux, fils et boîtes quantiques. Ceci s'avère relativement évident pour la bande de conduction (une fois précisées les conditions de raccordement), moins

pour la bande de valence à cause de la dégénérescence au maximum de celle-ci (voir [11] pour plus de détails).

Un autre problème intéressant est celui du dopage de telles structures. En effet, on sait que l'énergie de liaison d'un système hydrogénoïde est quatre fois plus grande à deux dimensions qu'à trois. Il y aura donc une évolution notable des propriétés des donneurs et accepteurs dans un puits quantique suivant la largeur de celui-ci et la position de l'impureté dans le puits. Des études systématiques ont été entreprises pour calculer l'évolution de ces propriétés, à partir du formalisme de la fonction enveloppe (pour une revue voir [11]). Ceci a permis de calculer l'évolution de l'énergie de liaison de l'impureté en fonction des dimensions du puits quantique.

La situation des excitons est similaire mais, ici, le problème est compliqué par la dégénérescence du haut de la bande de valence, ce qui est aussi le cas des accepteurs. Le traitement est fondé sur les mêmes principes que précédemment, avec utilisation d'une méthode variationnelle [11]. On peut calculer, au moins dans des modèles simples, l'absorption optique liée à l'exciton et montrer qu'elle augmente lorsqu'on réduit le nombre de dimensions [10].

Toutes ces structures peuvent être placées dans des champs électrique, magnétique, etc. Les effets de dopage peuvent induire des régions de charge d'espace qui provoquent des variations macroscopiques de potentiel. On peut malgré tout encore calculer la structure électronique de ces systèmes, à condition d'appliquer la méthode de la fonction enveloppe et de résoudre numériquement les équations de Schrödinger ainsi obtenues.

VI. Applications

Comme nous l'avons vu, la propriété essentielle des semiconducteurs est d'avoir un comportement intermédiaire entre isolant et métal, que l'on peut moduler à volonté par la concentration de dopants (donneurs ou accepteurs). L'adjonction de donneurs, par exemple, provoque une conduction par les électrons ionisés dans la bande de conduction. Pour les accepteurs, on aura un effet symétrique avec les trous de la bande de valence. Dans les deux cas, si la concentration augmente, on observe une transition isolant-métal.

Il s'est avéré possible de tirer un parti extraordinaire de ces propriétés modulables. Le cas le plus simple est la jonction p-n où une partie d'un semiconducteur est dopée n (avec des donneurs) et l'autre p (accepteurs), l'interface, étant aussi abrupte que possible. Lorsqu'on applique une tension aux bornes d'une telle jonction, son comportement est évidemment asymétrique lorsqu'on inverse la polarisation. On peut montrer que l'asymétrie est telle que l'on aboutit à un effet redresseur, c'est-à-dire une diode. C'est aussi le cas d'un certain nombre de systèmes métal-semiconducteur dopé, lorsque certaines conditions sont réunies.

A ces composants simples se sont ajoutées une multitude d'autres possibilités. La première est le transistor bipolaire, correspondant à un sandwich p-n-p ou n-p-n. Une autre, non moins importante, est le transistor MOS (métal-oxyde-semiconducteur) dont le fonctionnement est fondé sur l'effet de champ. C'est ce dernier type de composant qui a permis l'intégration à haute échelle, les dimensions des composants élémentaires atteignant le micron ou moins. Dans le futur, ce sont d'ailleurs les effets physiques associés à la réduction des dimensions qui poseront des problèmes pour une intégration plus poussée. Notons que la majorité des circuits intégrés actuels sont à base de silicium, pour des raisons pratiques évidentes. D'autres composants encore plus sophistiqués sont apparus plus récemment, nécessitant des méthodes de croissance élaborées telles que l'EJM (épitaxie par jets moléculaires). Celles-ci permettent une croissance plan par plan et l'élaboration de composants multicouches faisant appel à des matériaux divers (essentiellement des combinaisons de com-

posés III-V). Ces composants sont utilisés pour des applications spécifiques diverses : hautes fréquences, propriétés optiques (lasers)...

Note : Une discussion plus détaillée des effets abordés ici est donnée en [10] avec de nombreuses références.

Bibliographie

[1] L. Hedin, S. Lundquist, *Solid State Physics*, **1969**, 23, 1.

[2] M.S. Hybertsen, S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, 55, 1418, and *Phys. Rev. B*, **1986**, 34, 5390.

[3] R.W. Godby, M. Schlüter, L.J. Sham, *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, 56, 2415 and *Phys. Rev. B*, **1987**, 35, 4170.

[4] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **1979**, 43, 1494 and G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter, *Phys. Rev. B*, **1982**, 26, 4199.

[5] W.A. Harrison, *Electronic Structure and The Properties of Solids, The Physics of the Chemical Bond*, Freeman, New York, **1980**.

[6] D. Weaire, M.F. Thorpe, *Phys. Rev. B*, **1971**, 4, 2508.

[7] R.J. Lempert, K.C. Hass, H. Ehrenreich, *Phys. Rev. B*, **1987**, 36, 1111.

[8] J.M. Ziman, *Models of disorder*, Cambridge University Press, **1979**.

[9] Une revue est donnée dans : F. Bassani, G. Iadonisi, B. Preziosi, *Rep. Prog. Phys.*, **1974**, 37, 1099.

[10] M. Lannoo, "Band theory applied to semiconductors", to be published.

[11] G. Bastard, *Wave Mechanics applied to Semiconductors Heterostructures*, Les Editions de Physique, Paris, **1988**.



SCHWEIZERISCHE
CHEMISCHE GESELLSCHAFT
Verlag Helvetica Chimica Acta
Postfach, CH-4002 Basel

HELVETICA CHIMICA ACTA

Subscription

Vol. 74, 1991

sFr. 515.- + postage

32.- Europe

sFr. 515.- + postage

50.- Oversea

Still available

Reprinted editions

Vols 1-27 (1918-1944)

Vol. 28 Out of print

Original editions

Vols 29-73 (1946-1990)

Please request our
price list

Les techniques d'élaboration des matériaux semiconducteurs pour composants électroniques

G. Bougnot

Introduction

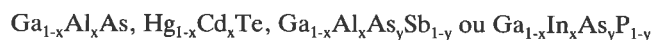
Depuis la découverte du transistor en 1948 par Bardeen et Brattain, à la Bell Telephone, la variété des dispositifs utilisant des matériaux semiconducteurs s'est accrue dans des proportions considérables.

L'objet du présent article est de tenter de décrire succinctement les principales techniques mises en œuvre aujourd'hui pour élaborer les matériaux semiconducteurs utilisés ou susceptibles d'être utilisés dans des composants électroniques et optoélectroniques. Ces techniques sont en effet tout à fait particulières en raison des caractéristiques que doivent présenter ces matériaux pour pouvoir être incorporés dans un dispositif. En effet, les propriétés électriques et optiques d'un semiconducteur sont extrêmement sensibles à la présence d'impuretés à des concentrations de l'ordre de la ppm, voire même de la ppb. D'où une première nécessité dans le processus d'élaboration, une purification chimique très poussée. De plus, la mobilité des porteurs de charges électriques dans un semiconducteur, et par voie de conséquence la rapidité des composants, est fortement réduite par l'existence d'imperfections dans le potentiel périodique du réseau cristallin, comme les joints de grains, les dislocations et les défauts ponctuels, lacunes et interstitiels. Il en résulte l'obligation de préparer ces matériaux sous la forme de monocristaux soit massifs (jusqu'à 200 mm de diamètre pour les substrats de silicium utilisés pour les circuits intégrés), soit en couches minces (d'épaisseur inférieure à 10 μm). Compte tenu du fait que les diverses applications possibles exigent des propriétés physiques, et principalement des bandes d'énergie interdite pour les électrons très variées, de nombreux matériaux semiconducteurs doivent être élaborés. Ces matériaux sont :

- des éléments de la colonne IV de la classification périodique : Si, Ge,

- des composés binaires combinant des éléments des colonnes III et V (ex. : GaAs, InP) ou des colonnes II et VI, (ex. : CdTe, ZnSe),

- des alliages ternaires ou quaternaires III-V ou II-VI, par exemple :



Ce sont pour la plupart des corps de structure diamant ou blende avec deux sous-réseaux cubiques à faces centrées pour les binaires et les alliages. Du point de vue de leur fabrication, les caractéristiques qui jouent un rôle fondamental sont, pour les composés binaires et les alliages, leur tension de vapeur et leur diagramme d'équilibre de phase. La figure 1-a,b,c représente les diagrammes température-composition et pression de vapeur-

température d'un composé binaire typique, GaAs ; on remarque, en particulier, l'existence d'un étroit domaine de solution solide autour de la composition stoechiométrique $\text{Ga}_{0,5}\text{As}_{0,5}$ et la présence, à des températures bien inférieures à la température de fusion, d'une phase vapeur comportant surtout As_2 et As_4 ; l'écart à la stoechiométrie modifie le dopage résiduel et l'existence de la phase vapeur va compliquer la technique d'élaboration afin d'éviter toute évaporation préférentielle d'un des constituants.

Les techniques de purification

Les corps de départ sont le plus souvent les éléments, sous-produits de la métallurgie des métaux courants à l'exception du silicium, extrait de la silice, et des composés gazeux ou liquides de plus en plus souvent utilisés comme des chlorures, hydrures et des organométalliques. Dans le cas de corps élémentaires, le principe de la dernière purification qu'il faut leur faire subir est tout simplement la ségrégation des impuretés lors de la solidification du matériau impur à partir de l'état fondu ; en effet, le diagramme de phases du système semiconducteur-impureté a souvent l'allure donnée par la figure 2, si bien que le solide formé a effectivement une teneur en impureté plus faible.

Sur ce principe, deux techniques sont utilisées, la solidification dirigée et la fusion de zone (figure 3) ; dans la première, le matériau impur, fondu dans une nacelle horizontale ou verticale, est lentement refroidi en commençant par une extrémité ; dans la seconde, mise au point par Pfann, seule une partie est fondue au début de la nacelle et la zone fondue est lentement déplacée le long du barreau jusqu'à l'autre extrémité ; le passage de la zone fondue doit être renouvelé un très grand nombre de fois pour aboutir à une très grande pureté.

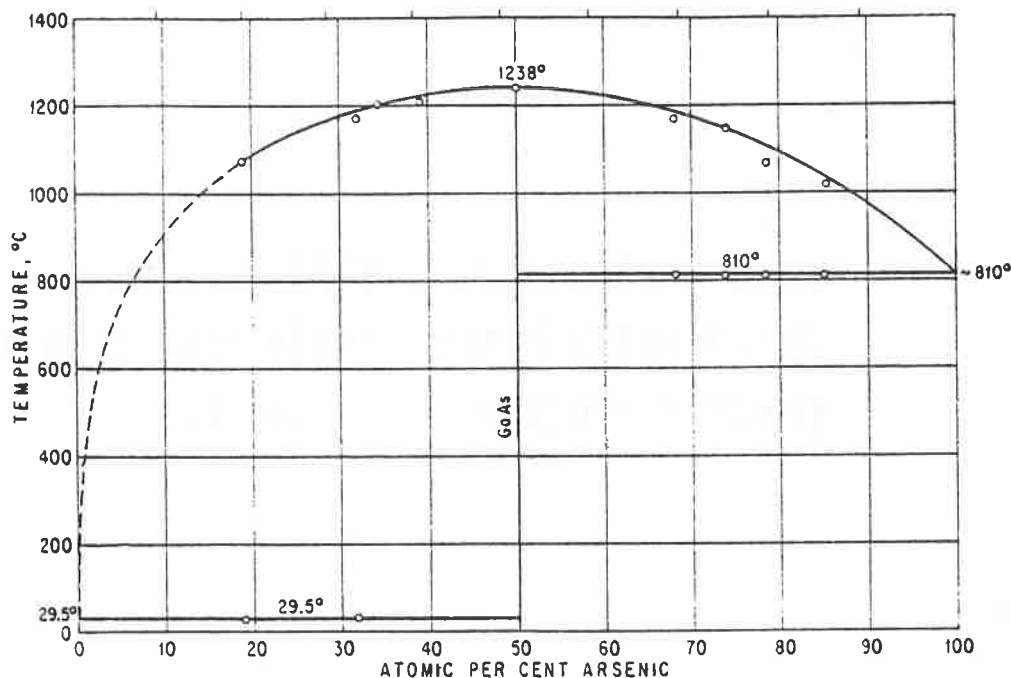
Dans le premier cas, le profil de concentration en impureté le long de l'axe du lingot est donné, moyennant quelques hypothèses simplificatrices, par :

$$C_s = kC_0(1-x)^{k-1},$$

où C_0 est la concentration initiale en impureté,

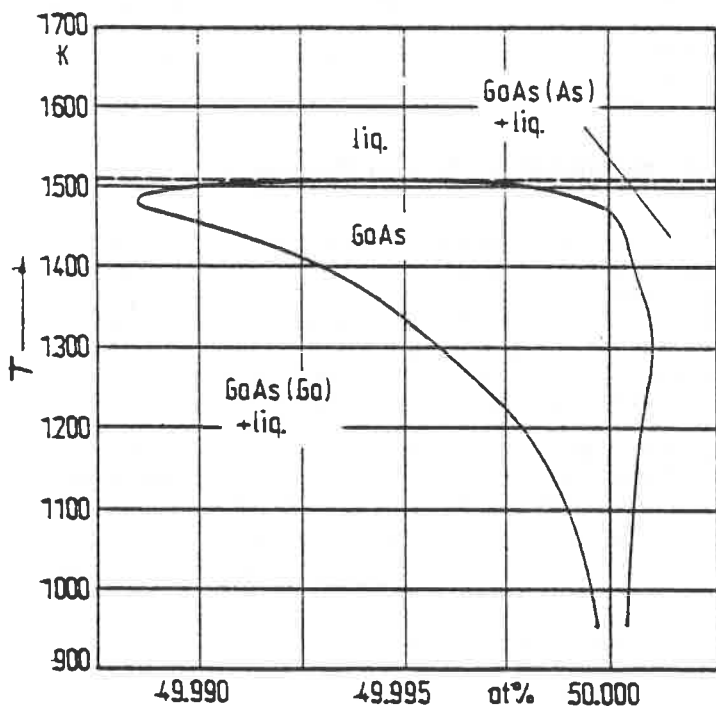
x , la distance sur l'axe comptée à partir de l'extrémité refroidie en premier,

k , le coefficient de distribution effectif de l'impureté, dépendant du diagramme de phase, de la vitesse de refroidissement et des paramètres caractéristiques des conditions d'agitation du bain fondu (diffusion et/ou convection).



a ▶

b ▼



c ▼

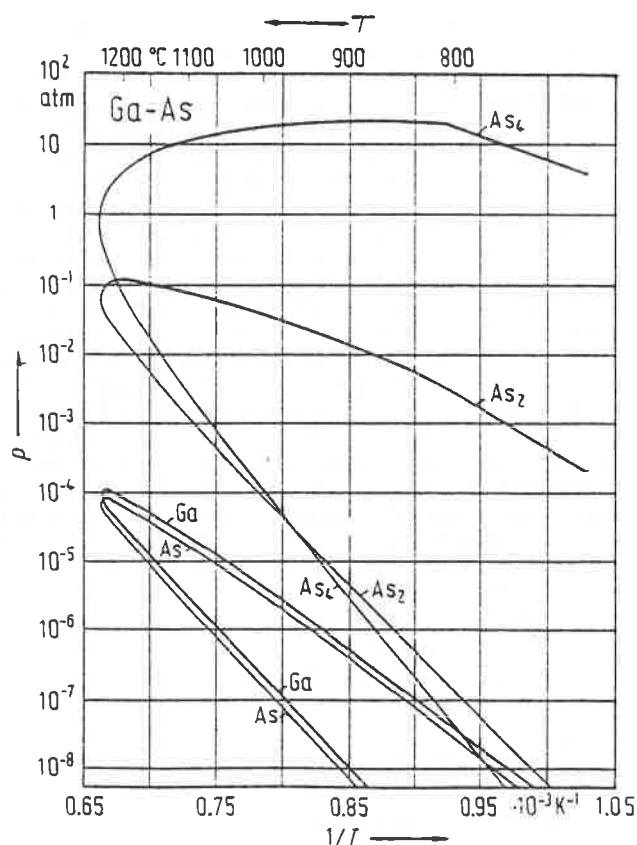


FIGURE 1 - Diagrammes d'équilibre de phases de GaAs, d'après Landolt-Börnstein (vol. 17).

a. Température-composition. b. Température-composition : solidus. c. Pression-composition.

Dans la fusion de zone, le profil limite de concentration est, toujours avec simplifications, représenté par :

$$C_s = A \exp(Bx),$$

où A et B sont fonctions de k, de C_0 et du rapport entre la longueur de la zone fondue et la longueur du barreau.

Dans les deux cas, on voit que, pour $k < 1$, l'impureté s'accumule en queue de lingot. Mais la fusion de zone est plus efficace, car elle permet de réduire la contamination par le creuset en utilisant une zone fondue flottante.

Les techniques de monocristallisation

Les techniques de monocristallisation qui ont été mises au point sont extrêmement variées ; elles se classent cependant en trois grandes catégories :

- croissance à partir d'un bain fondu,
- croissance à partir d'une solution,
- croissance à partir d'une phase vapeur.

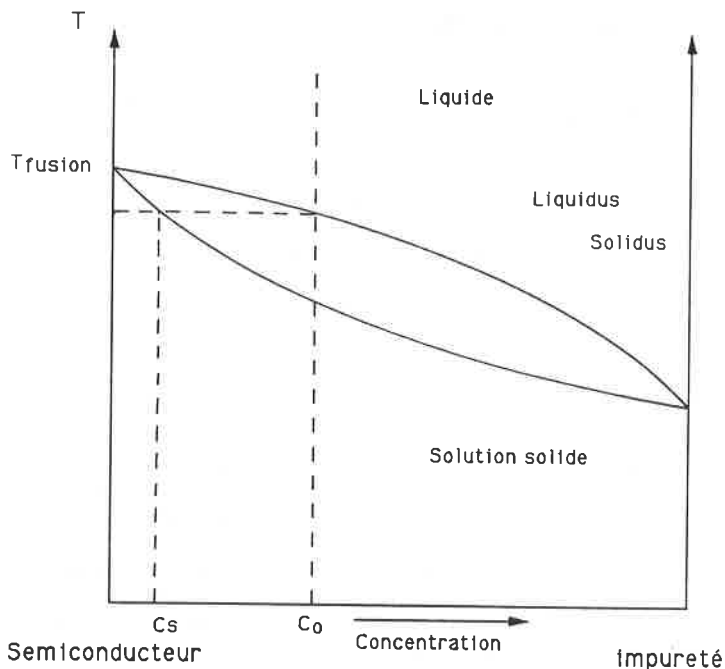


FIGURE 2 - Principe de purification par ségrégation lors de la solidification.

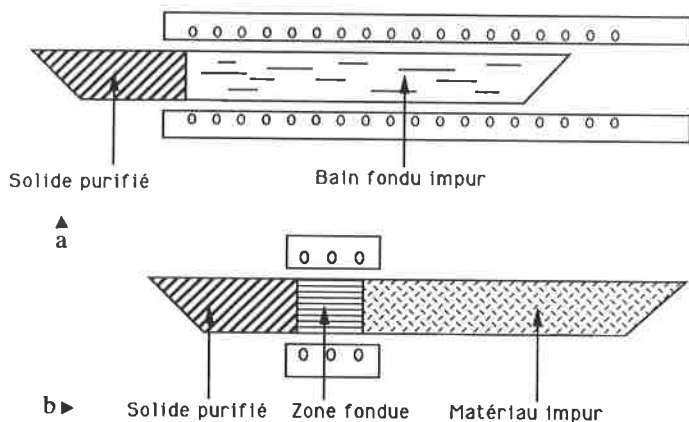


FIGURE 3 - Purification.
a) solidification dirigée ; b) fusion de zone.

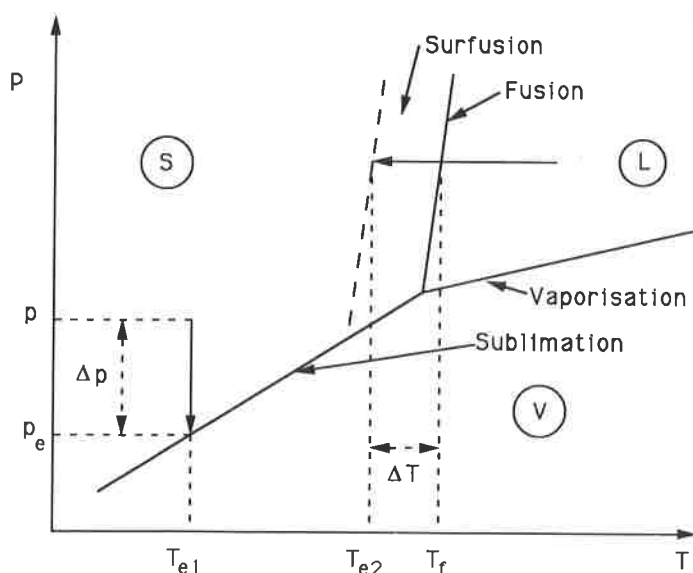


FIGURE 4 - Principes des méthodes de monocristallisation. Cas des corps à fusion ou vaporisation congruente.

Comme pour toute solidification, leur principe consiste à créer dans la phase de départ un déséquilibre c'est-à-dire une variation d'enthalpie libre, appelée force motrice. Pour un corps simple ou composé à fusion congruente, le diagramme pression - température (figure 4) met clairement en évidence cette force motrice.

Par exemple, partant de l'état fondu, le déséquilibre s'obtiendra par abaissement de la température à une température T_{e2} , légèrement inférieure à la température de fusion T_f et hors de la zone de surfusion ; la force motrice est, pour une mole :

$$\Delta G = - \{ (\Delta H_f \times \Delta T) / T_{e2} \} + \Delta G_s$$

où ΔH_f est l'enthalpie molaire de fusion et $\Delta T, = T_f - T_{e2}$, la surfusion ; ΔG_s est un terme qui prend en compte la variation d'enthalpie libre superficielle lors de la formation du solide ; ce terme permet d'expliquer l'existence d'une température critique pour la nucléation du solide.

La croissance à partir d'une phase vapeur s'observera si cette dernière est maintenue sous une pression P supérieure à la pression d'équilibre P_e à la température de travail, T_{e1} , la force motrice a alors pour expression, toujours pour une mole :

$$\Delta G = - RT_{e1} \ln (1 + \Delta P / P_e),$$

où $\Delta P = P - P_e$ est la surpression.

1. Techniques de croissance en bain fondu

1.1. Technique Bridgman

Elle consiste à placer dans une nacelle, pourvue d'une extrémité effilée, le matériau purifié, éventuellement avec un dopant, puis à fondre celui-ci (figure 5). La nacelle est ensuite lentement déplacée afin d'amener la pointe au-dessous de la température de fusion créant ainsi la surfusion nécessaire à la nucléation du solide. Diverses astuces peuvent être utilisées pour favoriser la formation d'un seul noyau et donc le développement d'un monocristal ; mais la meilleure méthode consiste évidemment à placer un germe à l'extrémité de la nacelle. L'ensemble du dispositif peut être vertical ou horizontal. Cette technique, facile à mettre en œuvre à l'échelle du laboratoire, est cependant peu adaptée à une production industrielle.

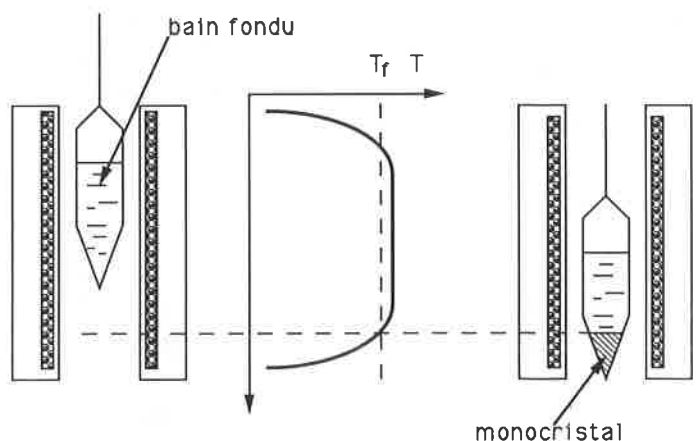


FIGURE 5 - Méthode de Bridgman verticale.

1.2. Technique Czochralski

La méthode Czochralski est la technique la plus utilisée dans l'industrie pour la fabrication des plaquettes de silicium destinées à la réalisation des circuits intégrés. Le matériau à monocristalliser

est fondu dans un creuset, en silice ou en graphite, chauffé par induction haute fréquence (figure 6). Un germe monocristalin, convenablement nettoyé et dont l'axe vertical correspond à une direction cristallographique simple ($\langle 100 \rangle$ généralement pour Si), est trempé dans le bain fondu de façon qu'une petite colonne liquide subsiste, adhérent au germe ; celui-ci est alors lentement tiré vers le haut ; au fur et à mesure du tirage, la petite colonne liquide se solidifie partiellement sur le germe, en adoptant son arrangement parfaitement régulier, c'est-à-dire sous forme monocristalline.

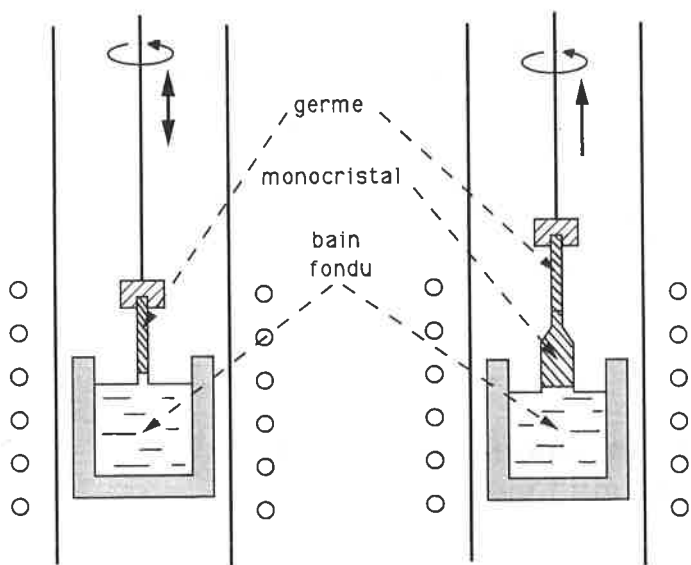


FIGURE 6 - Technique Czochralski.

En agissant sur la vitesse de tirage et sur la température du bain, il est possible d'augmenter le diamètre du monocristal jusqu'à la valeur souhaitée, puis en ajustant constamment les deux paramètres, de maintenir le diamètre constant. Un mouvement de rotation du germe et parfois du creuset réalise l'homogénéisation du bain en température et en composition.

L'ensemble est placé dans une atmosphère contrôlée, réductrice (H_2) le plus souvent pour éviter toute formation d'oxydes. On obtient aujourd'hui, avec ce procédé, des monocristaux pouvant avoir jusqu'à 20 cm de diamètre et plusieurs dizaines de centimètres de long. Lorsque le matériau est un composé comportant un élément volatil, on empêche l'évaporation en disposant sur le bain un liquide non miscible et transparent (B_2O_3) ; c'est l'encapsulation liquide ; bien sûr, si la pression de vapeur de l'élément volatil est élevée, il faut exercer sur l'encapsulant une contrepression équivalente avec un gaz inerte.

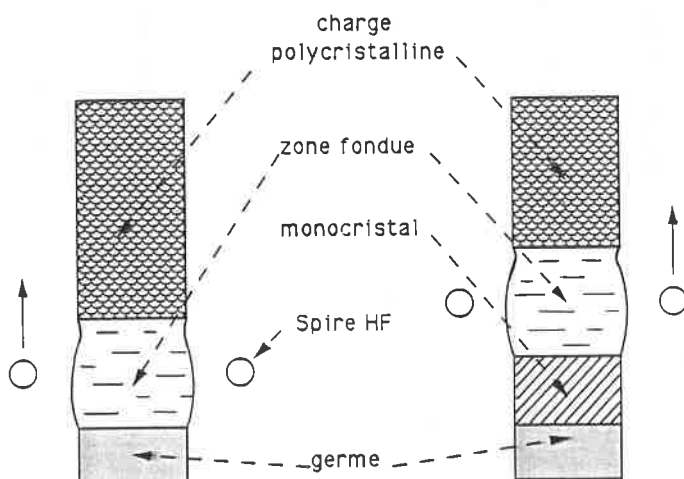


FIGURE 7 - Zone fondue flottante.

1.3. Zone fondue flottante

On dispose, sur un même axe vertical, un germe monocristallin et une charge polycristalline en matériau à monocristalliser (figure 7). À l'aide d'un moyen de chauffage localisé (spire à induction), une zone fondue est formée et est lentement déplacée le long de la charge. Le solide qui se dépose sur le germe est bien évidemment monocristallin. Les dimensions de la zone fondue doivent être soigneusement contrôlées afin d'éviter son écrasement ; en effet, la stabilité de cette zone résulte d'un équilibre délicat entre les forces de pesanteur et les forces de tension superficielle. Cette technique donne des monocristaux de dimensions inférieures à celles de cristaux Czochralski, mais souvent plus purs en raison de l'absence de tout creuset susceptible de contaminer le bain fondu. Par contre, les densités de dislocations sont un peu plus élevées dans les lingots "zone fondue" à cause des contraintes développées.

Les techniques de croissance en bain fondu donnent, comme on l'a vu, des lingots monocristallins dans lesquels doivent être découpées les plaquettes utilisées pour la fabrication des composants électroniques ou les circuits intégrés. Ce sont par ailleurs des méthodes fonctionnant à des températures élevées, températures qui favorisent les contaminations et, d'une manière générale, les réactions chimiques parasites, et la formation de défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) et de dislocations. Ce sont les raisons pour lesquelles d'autres techniques ont été développées. Elles mettent en œuvre des températures plus basses ; de plus, elles ont généralement pour but de déposer, sur un substrat monocristallin lui-même issu d'un lingot "bain fondu", des couches minces monocristallines, de composition et/ou de dopage différent, réalisant ainsi les empilements plus complexes qu'exigent les composants modernes. Ces méthodes sont donc des méthodes d'épitaxie d'une couche mince sur un support monocristallin soigneusement choisi et préparé. Ces épitaxies peuvent être faites soit à partir d'une solution liquide, soit à partir d'une phase vapeur.

2. Technique de croissance en solution

Dans toute croissance en solution, le problème majeur est le choix du solvant ; celui-ci doit en effet :

- fondre à plus basse température que le matériau à monocristalliser,
- posséder une bonne solubilité différentielle vis-à-vis de ce même matériau,
- être très faiblement soluble dans le matériau à l'état solide,
- être chimiquement stable,
- ne pas réagir chimiquement avec le matériau ou l'environnement.

Ce choix est cependant facile dans le cas des composés ou alliages semiconducteurs courants ; en effet, il suffit de revenir sur le diagramme d'équilibre de phase typique d'un système semiconducteur A-B (figure 8) pour constater que le constituant A peut jouer le rôle de solvant pour le composé AB. Ce solvant répond aux caractéristiques ci-dessus définies ; de plus, même en présence d'une petite zone de miscibilité à l'état solide, les atomes de solvant dissous ont un faible effet sur les propriétés électriques.

Il en résulte le processus expérimental suivant (figure 8). A une température T_0 , inférieure à la température de fusion de AB, on met en contact le solvant A fondu avec une charge polycristalline de AB ; on obtient ainsi la solution L_s . La charge est alors enlevée et une descente lente en température est amorcée ; lorsqu'une sursaturation critique ΔT_c est atteinte, la solution sursaturée est mise en présence d'un substrat monocristallin convenablement choisi ; la température continuant à baisser, la solution épitaxie sur le substrat le solide AB sous forme de couche mince

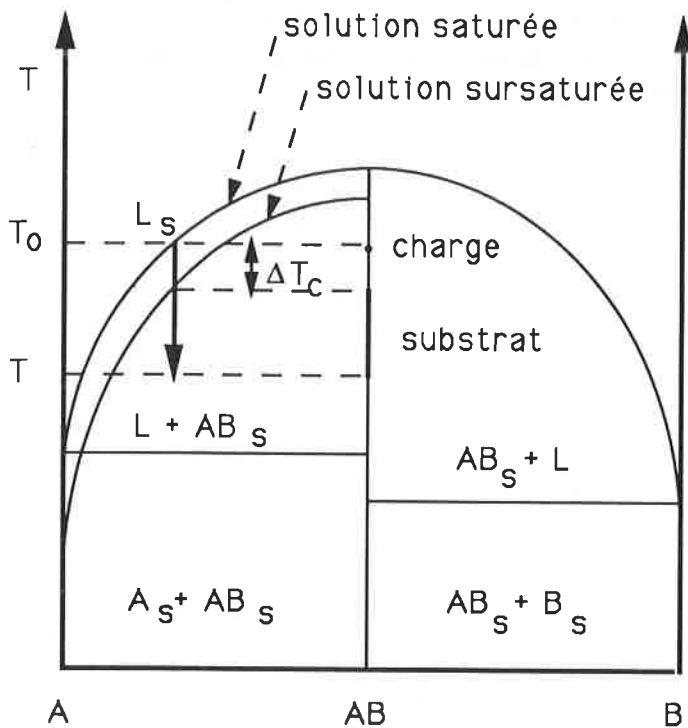


FIGURE 8 - Principe de la croissance en solution.

monocristalline. Quand l'épaisseur souhaitée est atteinte, il suffit de retirer la solution pour arrêter la croissance.

Ici, la force motrice pour la croissance est donnée en première approximation par :

$$\Delta G = -(\Delta H_d \times \Delta T) / T_0$$

où ΔH_d est la chaleur de dissolution,

et ΔT , égal à $T_0 - T$, est la sursaturation de la solution.

Un problème important est le choix du substrat ; en effet, pour que l'épitaxie puisse se faire, il faut que la maille cristalline du substrat soit aussi proche que possible de celle du dépôt ; pour un dépôt de composé AB, le substrat évident est une plaquette monocristalline de AB, par exemple obtenue par une technique en bain fondu.

Pour un alliage ternaire, le choix du substrat est plus délicat ; il faut alors soit faire croître des couches intermédiaires d'adaptation de la maille, soit déposer des alliages quaternaires du type $A_{1-x}C_xB_{1-y}D_y$ où le choix de la bande interdite détermine la valeur de x, le choix de la maille celle de y.

Sur ce principe général, différentes techniques ont été mises au point ; elles diffèrent essentiellement dans la façon de réaliser la saturation de la solution et de mettre en contact solution et substrat. Cependant, la méthode presque universellement employée est la méthode d'épitaxie en phase liquide à déplacement de tiroir.

2.1. Epitaxie en phase liquide (ou LPE pour "liquid phase epitaxy")

Son principe est schématiquement décrit sur la figure 9. La solution est placée dans un ou plusieurs alésages, usinés dans un bloc de graphite ; le fond de ces orifices est constitué par un tiroir, également en graphite, comportant deux logements ; dans l'un de ces logements est disposée une plaquette-charge, dans l'autre, le substrat. Au départ, position 1, solutions et plaquettes sont séparées, l'ensemble est amené dans un four à la température uniforme T_0 et est maintenu sous une atmosphère contrôlée (H_2 le plus souvent). La première solution a été introduite initialement avec une composition L_0 inférieure à la composition de

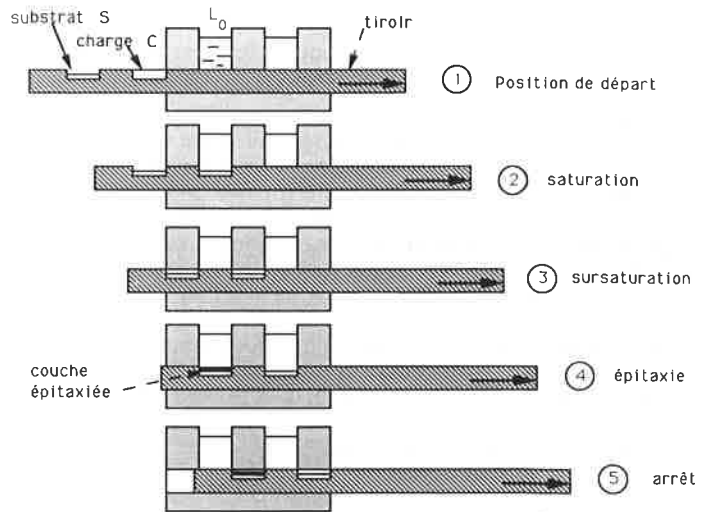


FIGURE 9 - Epitaxie en phase liquide à déplacement de tiroir.

saturation, L_s . Une première translation du tiroir amène la charge sous la solution sous-saturée, position 2, et on laisse la saturation s'établir ; lorsque la solution possède la composition L_s , la descente en température est amorcée et la charge est déplacée, position 3 ; quand la sursaturation critique est atteinte, le substrat est positionné sous la solution par un nouveau déplacement du tiroir, position 4, et l'épitaxie s'effectue. Une nouvelle translation arrête la croissance, position 5. Comme, généralement, il existe plusieurs alésages, rien n'empêche d'y mettre au départ d'autres solutions, et de faire ainsi croître un empilement de couches, de compositions ou/et de dopages différents, par translations successives du tiroir.

L'épitaxie en phase liquide n'est pas une technique facilement industrialisable, car elle traite des plaquettes de dimensions relativement petites ; mais elle permet déjà d'obtenir des couches d'épaisseur inférieure au micromètre avec un excellent contrôle de la pureté.

2.2. Travelling heater method (THM)

La méthode consiste à réaliser dans un tube vertical, généralement en quartz, l'empilement d'un germe monocristallin, du solvant (là encore, l'un des constituants du matériau) et d'une charge polycristalline du matériau (figure 10). Une zone chaude

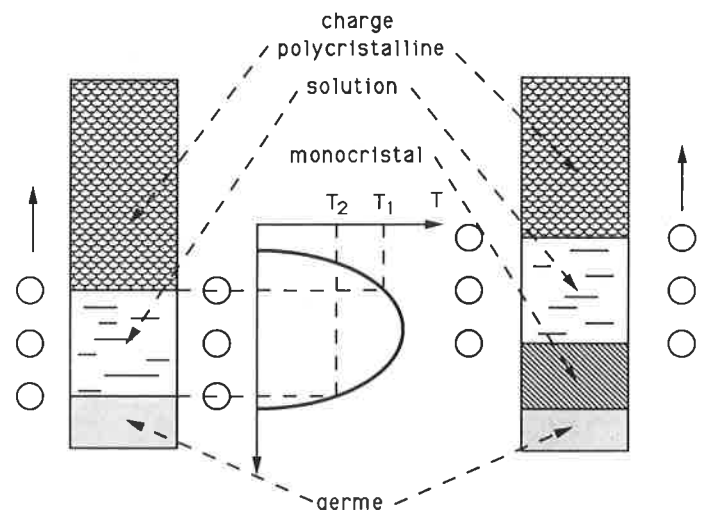


FIGURE 10 - "Travelling heater method".

est formée au niveau du solvant ; celui-ci fond et dissout par ses deux interfaces une partie du germe et une partie du substrat jusqu'à formation d'une solution saturée.

La zone chaude est alors lentement entraînée vers la charge si bien que la température de l'interface supérieure augmente et celle de l'interface inférieure diminue. La solution à l'interface supérieure tend à devenir sous-saturée et dissout de la charge. La solution à l'interface inférieure tend à devenir sursaturée et dépose son soluté sous forme monocristalline. Cette méthode est principalement utilisée pour la croissance de HgTe, CdTe et leur alliage $Hg_{1-x}Cd_xTe$; le solvant est alors le tellure ; la tension de vapeur du mercure est ici élevée ce qui nécessite un tube de quartz à paroi épaisse, voire même une double paroi pour éviter tout accident. La THM donne des lingots massifs mais qui présentent des gradients de composition dans le cas d'alliages ternaires. Elle n'est pas applicable à des corps ayant un désaccord de paramètre de maille avec le germe.

3. Techniques de croissance en phase vapeur

3.1. Sublimation

Lorsque le matériau à monocristalliser est sublimable, sans dissociation, à des températures inférieures à sa température de fusion, T_f , il suffit de le porter, à l'intérieur d'un tube ouvert aux deux extrémités, à une température $T_1 < T_f$.

La vapeur est entraînée par un gaz inerte, constamment introduit dans l'enceinte, et elle vient se condenser sur un substrat monocristallin placé dans une autre partie de l'enceinte à une température plus basse, T_2 . Malheureusement cette situation est rarement rencontrée avec les semi-conducteurs, surtout les binaires, ternaires ou quaternaires où certains constituants ont des pressions partielles plus élevées que d'autres. Il est alors nécessaire :

- soit de faire réagir le corps avec un gaz de façon à produire des espèces gazeuses contenant tous les éléments constitutifs du matériau, c'est l'épitaxie par réaction chimique en phase vapeur,
- soit introduire dans l'enceinte de croissance, des espèces gazeuses contenant tous les éléments constitutifs du matériau ; ces espèces gazeuses étant des organo-métalliques, c'est l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques,
- soit évaporer les différents éléments constitutifs du matériau à partir de sources séparées et combiner les vapeurs sur un substrat refroidi ; c'est l'épitaxie par jets moléculaires.

3.2. Epitaxie par réaction chimique en phase vapeur (ou CVD pour "chemical vapor deposition")

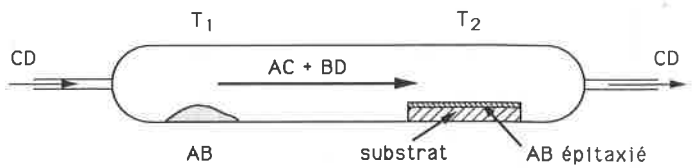
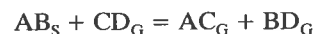


FIGURE 11 - Epitaxie par réaction chimique en phase vapeur.

Très schématiquement, on fait réagir le matériau solide polycristallin AB placé dans l'enceinte à la température T_1 , avec le gaz CD (figure 11) ; on admet que, dans cette zone, l'équilibre solide-gaz suivant s'établit :



L'espèce gazeuse AC est alors à la pression partielle d'équilibre, p_{e1} , fonction de T_1 ; le mélange gazeux est entraîné dans la zone à T_2 où l'équilibre se déplace en sens inverse, déposant le solide AB épitaxié sur le substrat. Si p_{e2} est la pression partielle d'équilibre de AB à T_2 , la force motrice est

$$\Delta G = -R T_2 \ln (1 + \Delta p / P_{e2}),$$

$$\text{avec } \Delta p = P_{e1} - P_{e2}.$$

La figure 12 représente, à titre d'exemple, le schéma de principe d'un équipement d'épitaxie de GaAs par CVD aux chlorures (Cl CVD). Ici, le gaz réactif est le gaz chlorhydrique, produit par la réaction de $AsCl_3$ gazeux avec H_2 ; ce HCl réagit en zone chaude avec Ga (liquide) pour former des chlorures de gallium gazeux. T_1 et T_2 sont respectivement de l'ordre de 850 et 800 °C. Une ligne de dopage par le zinc est également schématisée. $AsCl_3$ peut être remplacé par de l'arsine gazeux, AsH_3 ; c'est la CVD aux hydrures (H CVD).

3.3. Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques (ou OM VPE pour "metal organic vapor phase epitaxy")

La plupart des éléments intervenant dans les semi-conducteurs

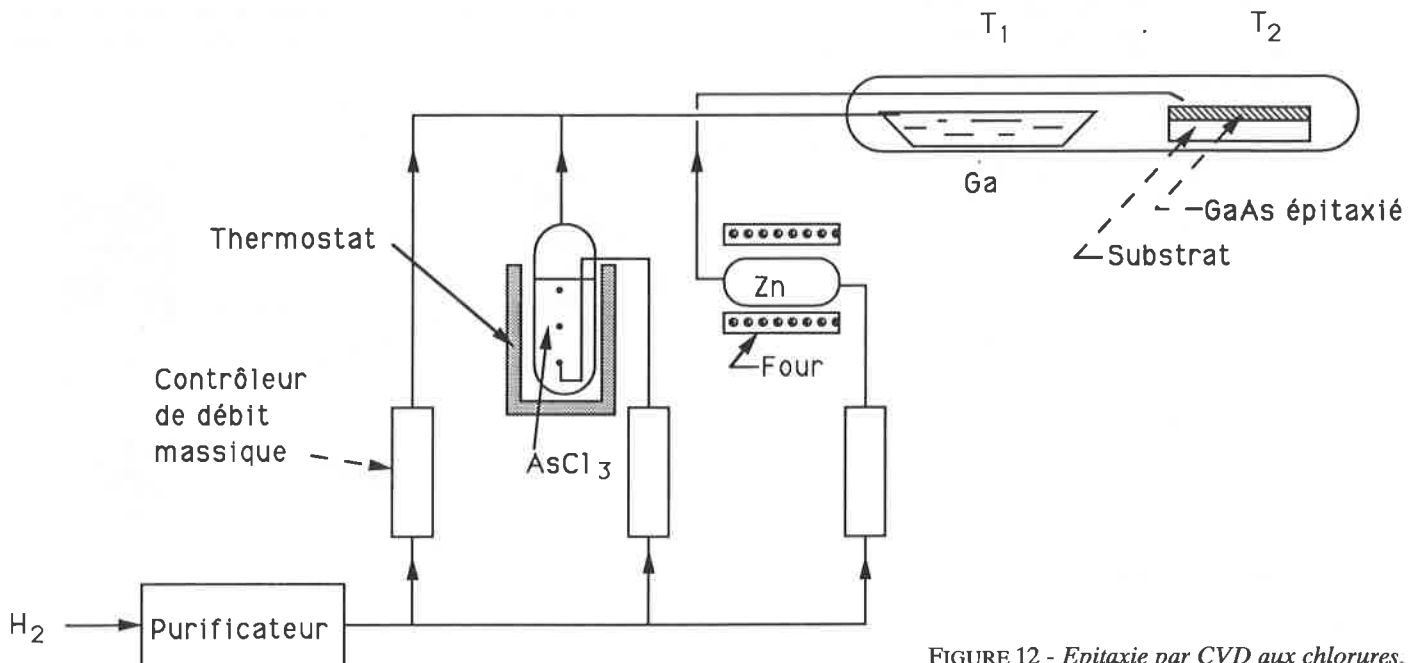
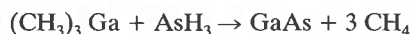


FIGURE 12 - Epitaxie par CVD aux chlorures.

possèdent des composés organométalliques, solides ou liquides et présentant des tensions de vapeur relativement élevées (quelques torr) au voisinage de la température ambiante.

Ces vapeurs, entraînées par un gaz, peuvent être introduites dans une enceinte réactionnelle, constituant les sources gazeuses recherchées. Ces espèces gazeuses se décomposent sur, ou au voisinage, du substrat chauffé par HF ou par lampes à infrarouge, libérant à la surface de ce dernier les éléments constitutifs du matériau. L'enceinte réactionnelle peut être maintenue soit à la pression atmosphérique, soit à une pression totale de quelques dizaines de torr. Notons que, fréquemment, des hydrures, AsH_3 , H_2Se ,..., purs ou dilués sont également utilisés comme sources gazeuses ; c'est ainsi que la réaction la plus couramment employée pour GaAs est :



Cette méthode aux organométalliques se développe rapidement à l'échelle industrielle malgré les problèmes de sécurité posés par la manipulation et le stockage de ces produits qui sont toxiques et souvent pyrophoriques à l'air. Elle permet en effet, grâce à sa très grande souplesse, d'épitaxier, sur plusieurs substrats de grandes dimensions, des couches d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur avec un excellent contrôle des compositions et des transitions de composition.

3.4. Epitaxie par jets moléculaires (ou MBE pour "molecular beam epitaxy")

Dans la technique d'épitaxie par jets moléculaires, les sources gazeuses sont constituées par des cellules à effusion où les constituants du matériau sont évaporés à partir de leur forme élémentaire. L'enceinte réactionnelle est maintenue sous ultravide pendant l'évaporation, si bien que les jets gazeux moléculaires issus des cellules se propagent en ligne droite en direction du substrat où les constituants se recombinent sous forme d'une couche monocristalline. La figure 13, tirée d'un article de L.L. Chang (I.B.M.-Watson Center ; dans "Handbook of Semiconductors", vol. 3), est un schéma de l'ensemble expérimental. Un des avantages importants de la MBE est que l'ultravide autorise l'utilisation de différents équipements de traitement et d'analyse in situ ; par exemple, un équipement complet peut comporter :

- un canon à ions pour le décapage du substrat ou la pulvérisation du dépôt en cours de croissance,
- un spectromètre de masse analysant la composition de la phase vapeur et qui, couplé avec le canon à ions, permet une analyse de la composition des dépôts,

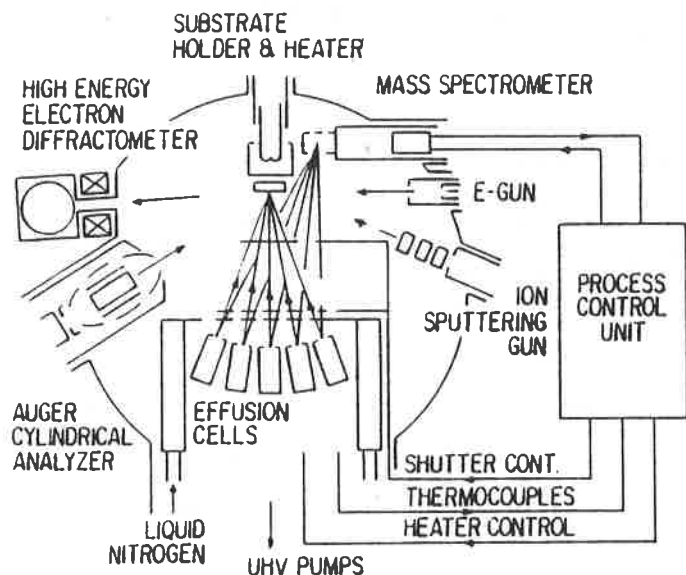


FIGURE 13 - Epitaxie par jets moléculaires, d'après L.L. Chang (IBM).

- un diffractomètre à électrons de hautes énergies pour l'examen de la structure cristalline du substrat ou du dépôt,
- un analyseur d'électrons Auger pour l'analyse chimique superficielle.

L'épitaxie par jets moléculaires est donc une technique extrêmement sophistiquée qui se prête parfaitement à une gestion par ordinateur ; elle permet de faire croître des structures parfaitement contrôlées en épaisseur et en composition. Par exemple, on peut déposer un matériau couche atomique par couche atomique et créer ainsi des structures dites à puits quantiques ou à super-réseaux possédant des propriétés physiques tout à fait nouvelles. Une recherche extrêmement active est en cours sur ces nouvelles structures afin d'explorer leurs possibilités d'applications dans les composants du futur. Le développement industriel de cette méthode se heurte à la nécessité de recharger les cellules à effusion ; c'est pourquoi on s'oriente vers l'utilisation de sources gazeuses (GS MBE), en particulier organométalliques (MO MBE).

4. Conclusion

Les techniques de monocristallisation de matériaux massifs sont maintenant parfaitement au point ; elles donnent des monocristaux de grandes dimensions avec des caractéristiques électriques remarquables. En ce qui concerne la croissance des couches minces monocristallines, le tableau I (d'après G.B. Stringfellow - dans "Organometallic vapor phase epitaxy") compare les avantages et les inconvénients de chaque méthode ; aucune de ces méthodes n'a encore supplanté les autres. Tout au plus peut-on dire que les deux dernières, MO CVD et MBE, paraissent les mieux adaptées à la fabrication des structures à puits quantiques et des super-réseaux ; il reste à les améliorer pour obtenir des puretés encore meilleures et aussi à les adapter à des productions à l'échelle industrielle. Pour les méthodes OM CVD et MO MBE, un travail important de synthèse d'organométalliques nouveaux reste à faire.

Il faut, en effet, réduire les risques liés à leur toxicité, disposer de substances à tension de vapeur assez élevée au voisinage de la température ambiante (utilisables comme sources pour semiconducteurs mais aussi pour isolants et conducteurs) et se craquant correctement à des températures aussi basses que possibles pour éviter toute dégradation ou toute évolution des structures en cours de croissance. Enfin, il ne faut pas oublier que toute source pour semiconducteur doit posséder une pureté considérable et, qu'en conséquence, toute recherche sur de nouveaux précurseurs doit s'accompagner de la mise au point d'une technique de purification. C'est dire que les chimistes ont un rôle considérable à jouer dans l'industrie et dans la recherche en matière de composants électroniques.

TABLEAU I - Comparaison.

LPE	Simple Haute pureté	Petites dimensions Manque de souplesse Non uniformité Epaisseur > 0,1 µm
CI CVD	Simple Haute pureté	Pas d'alliages à base Al Sb difficile Interface non abrupte
H CVD	Grande échelle	Pas d'alliages à base Al Sb difficile Réacteur et processus complexes Sources dangereuses
OM CVD	Flexible Interface abrupte Réacteur simple Epaisseur faible	Réactants chers Sources dangereuses Contrôle délicat Dopage au carbone avec Al
MBE	Procédé simple Uniforme Epaisseur faible Contrôles in situ Interface abrupte	Alliages contenant As et P difficiles Equipement onéreux Production faible

Liaison chimique dans quelques semiconducteurs chalcogénures non conventionnels

Josette Olivier-Fourcade

Pourquoi semiconducteurs non conventionnels ?

Cette expression est utilisée aussi bien pour les différencier des semiconducteurs tétraédriques bien connus, Si, Ge, combinaisons binaires III-V et II - VI que pour souligner l'originalité de leurs comportements. Il s'agit de chalcogénures d'éléments Sn et Sb qui adoptent la configuration $4d^{10}5s^2$ lorsqu'ils n'engagent que leurs électrons p de valence dans des liaisons covalentes. Ces éléments sont dits alors à "paire libre", car leurs électrons $5s^2$ ont un comportement diversifié et particulier selon l'édifice atomique dans lequel ils sont engagés. En effet, sans pouvoir conclure s'il s'agit de la cause ou de la conséquence, on constate que la densité s au noyau est modifiée en fonction du type d'engagement des électrons p dans les liaisons. En optant pour une représentation triangulaire de la liaison ionique-covalente-métallique [1], on peut schématiser ces trois cas extrêmes de la façon suivante (tableau I).

Le cas où ces éléments engagent également leurs électrons s dans des liaisons relativement courtes est une situation extrême qui génère un changement d'état de valence et entraîne des états de valences mixtes rencontrés dans les chalcogénures d'étain.

Il en résulte une grande diversité structurale associée à des modifications importantes dans les propriétés (isolants, semiconducteurs, semimétaux).

Cette famille de chalcogénures non conventionnels présente donc un double intérêt :

- elle ouvre un vaste champ d'investigation pour la recherche prospective de nouveaux matériaux à propriétés optoélectroniques, qu'ils soient de structure ou de fonction (transparence, émission, détection, stockage),
- elle met en évidence un grand nombre de phases dans lesquelles les causes de la modification des propriétés sont intéressantes à analyser dans leurs différences.

Ces dernières peuvent provenir de changements importants dans la structure atomique provoqués par de faibles modifications de certaines densités électroniques (activité de la paire) ou bien de modifications très importantes dans la répartition électronique sans perturbation de l'empilement atomique (valences mixtes). C'est l'existence de ces particularités qui nous a conduits à entreprendre la mise au point d'une méthode d'étude pour les matériaux à structure complexe en ayant pour objectif d'établir le lien structure atomique-structure électronique-propriétés.

La démarche est pluridisciplinaire, car elle nécessite la complémentarité d'un grand nombre de techniques, qu'elles soient de laboratoire (diffraction X, Mössbauer, RMN, IR, Raman) ou

TABLEAU I.

Eléments lourds à "paire électronique non liée" Sn {Kr}4d ¹⁰ 5s ² 5p ² ou Sb {Kr}4d ¹⁰ 5s ² 5p ³		
cède ses électrons p	partage ses électrons p	
• liaisons ioniques	- liaisons	
	• covalentes (S, Se)	• métalliques (Te)
• états localisés	• états hybridés	
• la paire E est "inactive" et la densité s sphérique est maximale sur le noyau	• la paire E "active" est impliquée dans les motifs*	• la paire E "inactive" est répartie dans les liaisons**
* la densité s est anisotrope et maximale dans une direction de liaison où existe une liaison très longue.		
** la densité s n'est pas maximale sur le noyau mais reste isotrope.		

développées sur les sites des grands instruments (absorption X, diffraction des neutrons).

Pour étudier la nature des liaisons, nous avons choisi une série de composés de l'antimoine dans les systèmes $Sb_2X_3 - SbI_3$, $Sb_2Se_3 - Sb_2Te_3$, $Tl_2X - Sb_2X_3$, $SnX - SbI_3$ (X = S, Se, Te,) [2]. Leur diversité structurale permet de faire varier le taux de covalence et de le caractériser. S'il est important, nous décrivons les structures à partir d'une ossature anionique plus ou moins complexe, les cations occupant les sites vacants. On observe toujours une unité de valence (Sb^{III}), mais une diversité dans les motifs de coordination (figure 1). Ces motifs sont plus ou moins reliés entre eux et constituent ainsi des entités anioniques allant du sous réseau anionique tridimensionnel au polyanion. Dans cet ensemble, les modifications de gap observées proviennent de la modification de la nature des liaisons donc de la bande de valence. Elles concernent toutes les propriétés liées aux transitions

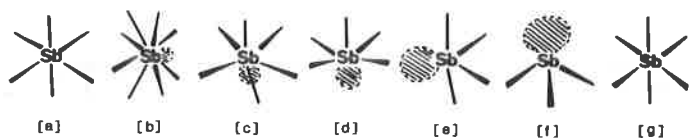


FIGURE 1. - Evolution de l'environnement de l'antimoine avec l'augmentation (b à f) de l'activité stéréochimique de E représentée par une orbitale hachurée.

électroniques bande de valence-bande de conduction telles que la photoconductivité ou les domaines de transparence.

C'est sur une série de chalcogénures d'indium substitué successivement par l'étain, le cuivre ou le fer que nous avons étudié les transferts électroniques au niveau des atomes. Le composé de base In_2S_3 cubique est de structure spinelle lacunaire représentée par la formule développée $(\text{In}_{5,33}\square_{2,66})[\text{In}_{16}]\text{S}_{32}$. Il est intéressant de montrer que la substitution de l'indium (III) par des atomes dans des états d'oxydation différents, (I, II ou IV) en proportions variables peut se faire grâce à la fluctuation du taux de lacunes dans les sites tétraédriques. Cette particularité confère au système une grande souplesse [3]. L'étain occupe le site octaédrique et adopte la valence II ou IV en proportions variables selon la nature plus ou moins oxydante du milieu réactionnel. Le domaine de solution solide à valence mixte est d'autant plus étendu que la proportion d'étain IV est importante. Dans le même réseau de base, le cuivre se substitue préférentiellement à l'indium tétraédrique avec ses degrés d'oxydation I et II. Pour certaines compositions, le cuivre II occupe également le site octaédrique et on observe que, dans certaines conditions de synthèse, il change de valence ou de site (Fe^{II} tétraédrique ou Fe^{III} octaédrique) [5]. Pour cet ensemble, on observe un caractère ionique majoritaire de la liaison qui permet de décrire le réseau à partir d'empilements compacts d'anions. On perd alors l'unité de valence observée dans la série précédente, mais on conserve l'unité structurale de l'arrangement anionique. L'existence de valences mixtes et de lacunes crée des états dans le gap susceptibles de modifier les propriétés électroniques. Ces structures sont particulièrement recherchées pour des propriétés mettant en jeu les transferts électroniques intervenant dans les systèmes électrochromes ou les matériaux de cathodes. Le tableau II résume ces différences.

TABLEAU II - Caractéristiques générales relatives à ces matériaux chalcogénures non conventionnels

Sb	Sn ou (Fe, Cu)
$\text{Sb}_2\text{X}_3\text{-SbI}_3, \text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3,$ $\text{Tl}_2\text{X-Sb}_2\text{X}_3, \text{SnX-SbI}_3$ (X = S, Se, Te)	$\text{In}_2\text{S}_3 - \text{SnS}, \text{Cu}_2\text{S}, \text{FeS} - \text{SnS}_2,$ CuS, FeS_2
<ul style="list-style-type: none"> • Déplacements électroniques au niveau des liaisons • covalence • macromolécules anioniques • unité de valence • diversité des motifs • modulation du gap (BV) • transitions électroniques (BV → BC) 	<ul style="list-style-type: none"> • transferts électroniques au niveau des atomes • ionicité • empilement compact d'anions • valences mixtes • unité structurale • états intermédiaires dans le gap • transferts électroniques
Photoconductivité, Transparence	Systèmes électrochromes, Matériaux de cathode

Cette analyse montre l'importance de relier l'ordre atomique, qu'il soit local ou à longue distance, aux états électroniques. L'intérêt de la complémentarité des techniques prend alors toute sa signification.

Par quelles techniques d'étude ?

Les paramètres de réseau et les positions atomiques sont déterminés par diffraction des rayons X ou des neutrons. On en déduit les motifs de répétition, la géométrie du polyèdre de première coordination et la nature des liaisons à partir de leurs longueurs. Les distorsions d'empilement rendent compte de l'activité stéréochimique de la paire E [2]. Enfin, ces positions atomiques permettent le calcul complet des structures de bande [6-9] contrôlé par les mesures physiques de gap et de conductivité.

Pour caractériser directement l'ordre local, nous utilisons des techniques d'absorption électronique (X, IR, UV) ou nucléaires résonnantes (Mössbauer, RMN). L'EXAFS et la spectrométrie Mössbauer [10] nous permettent de caractériser la nature du site occupé et donc d'atteindre les motifs de coordination et les longueurs de liaisons et de mettre en évidence la valence de l'élément occupant le site.

Cette approche est particulièrement importante quand les matériaux sont mal cristallisés (verres) ou quand le même site est occupé par le même élément dans des états de valence différents (solutions solides spinelles).

XANES et spectrométrie Mössbauer [11] montrent une complémentarité spectaculaire au niveau de l'identification des états électroniques. En effet, la perte de densité s au noyau observée en Mössbauer, quand la paire E est stéréochimiquement active et donc impliquée dans le motif de coordination comme une liaison longue, est directement en relation avec l'augmentation de l'intensité de la transition $2p \rightarrow 5s \sigma^*$ qui traduit la présence de ces électrons s dans les niveaux antiliants de la bande de conduction (figure 2).

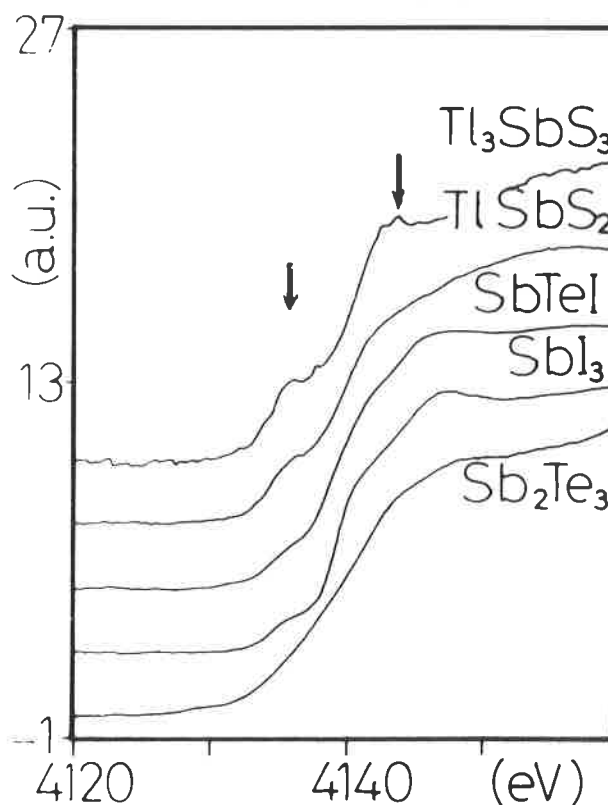


FIGURE 2. - Absorption X au seuil L_{III} de l'antimoine.

La relation établie entre les mesures de conductivité en fonction de la température (avec le calcul des énergies d'activation), les mesures de gaps optiques, la détermination des caractéristiques thermiques (T_g , T_c , températures de transitions de phases) et les calculs théoriques permettent de corrélérer l'ordre local à l'ordre ou au désordre global, qu'il soit atomique (cristallisés et vitreux) ou électronique (mise en jeu de valences mixtes, ordre du transfert d'électrons).

Avec quelle démarche ?

I. Mise au point de la méthode




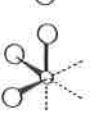


La mise au point de cette méthode a été réalisée sur les systèmes mettant en jeu l'antimoine. Quelques données expérimentales relatives aux cinq composés le plus caractéristiques de cette série sont répertoriées dans le *tableau III*.

La combinaison des concepts activité de la paire, nature des liaisons et propriétés apparaît comme une bonne synthèse représentative de l'ensemble des résultats expérimentaux relatifs aux différentes techniques. Nous avons adopté une représentation triangulaire qui permet de tenir compte d'une certaine proportion de caractère ionique, covalent ou métallique de la liaison (*figure 3*).

Horizontalement, l'augmentation du caractère covalent s'accompagne de l'augmentation de l'activité stéréochimique de E et d'une diminution de la taille des motifs de première coordination. L'augmentation de l'éclatement quadripolaire Mössbauer Δ traduit la distorsion du site et l'augmentation du déplacement isomérique δ la perte de densité s au noyau.

Verticalement, le caractère métallique entraîne une diminution du gap E_g et une augmentation de la conductivité σ . L'activité de la paire diminue et l'éclatement quadripolaire Δ devient négatif. Le déplacement isomérique δ est intermédiaire (entre ionique et covalent), en accord avec les longueurs de ce type de liaison.

TABLEAU III - Caractéristiques structurales et physiques des phases utilisées en tant que références dans cette étude.

Phases		Sb-X (Å)	^{121}Sb δ^*	Δ	σ (Ωcm) ⁻¹	E_g (eV)
SbI ₃		3,10	-8,10	0	10 ⁻⁹	2,30
SbTeI		3,04	-6,37	-8,5	3.10 ⁻⁵	1,45
TlSbS ₂		2,44	-3,90	+15,5	10 ⁻¹⁰	1,77
Tl ₃ SbS ₃		2,43	-2,90	+10,6	10 ⁻⁷	1,80
Sb ₂ Te ₃		3,08	-6,70	-4,2	4.10 ³	0,20

* relatif à InSb (mm/s)

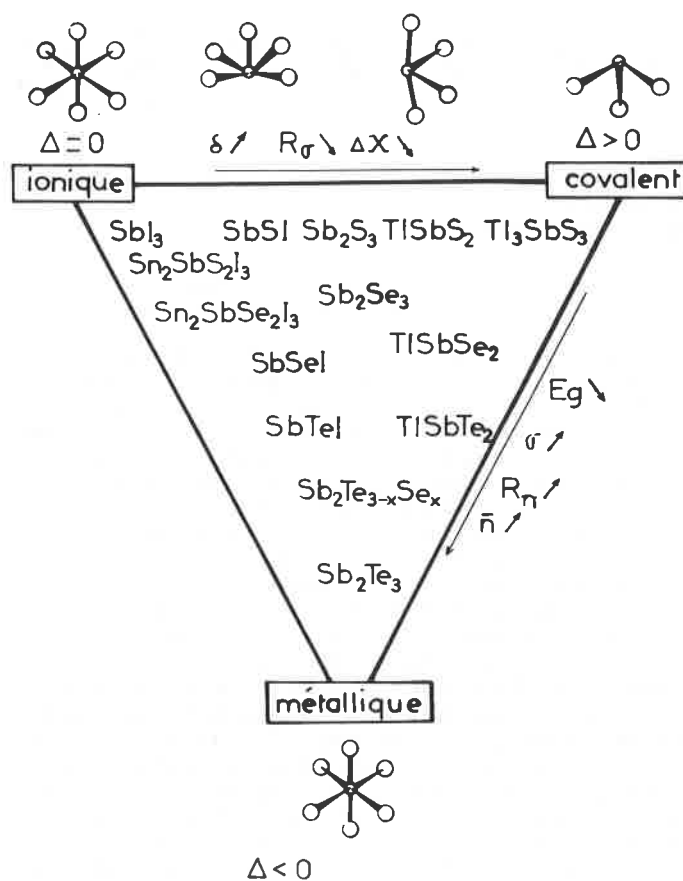


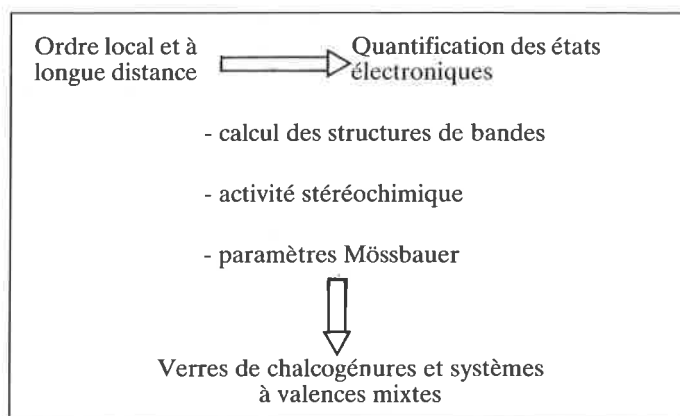
FIGURE 3. - Classification triangulaire des phases étudiées.

Dans tous les cas, cette représentation tient compte des résultats des calculs théoriques développés dans la conférence présentée par Isabelle Lefebvre.

On peut donc résumer cette mise au point par le schéma suivant (*tableau IV*).

L'analyse physicochimique relie ordre local-ordre à longue distance. Cet ensemble de données permet d'adapter la méthode de calcul théorique "liaisons fortes" à la détermination de la structure électronique des matériaux complexes. Les résultats permettent une représentation quantitative de l'activité stéréochimique de E et le calcul théorique du paramètre Mössbauer δ . Le bon accord avec les données expérimentales constitue un test de validité pour la méthode.

TABLEAU IV.



II. Application à des systèmes désordonnés

A. Verres du système $Sb_2S_3-Tl_2S$ (désordre atomique)

Nous abordons l'étude structurale de systèmes vitreux en étudiant l'influence de certaines substitutions sur les propriétés physiques. Ceci nous permet d'attribuer les variations observées soit à l'ordre local, soit à l'ordre à moyenne distance et ainsi de relier chaque mesure physique à un type de longueur de liaison :

- courte constituant le polyèdre de première coordination,
- moyenne et faisant partie du groupement moléculaire constituant le motif de répétition de l'édifice,
- longue et assurant la cohésion plus ou moins organisée entre ces motifs.

Dans le système $Sb_2S_3-Tl_2S$ [12], qui présente un large domaine de transparence dans l'infrarouge, nous avons donc étudié l'influence de la substitution oxygène-soufre sur la température de transition vitreuse T_g , l'influence de la substitution arsenic-antimoine [13] sur la température de cristallisation T_c et l'influence de la substitution tellure-antimoine [14] sur le domaine de transparence (figure 4).

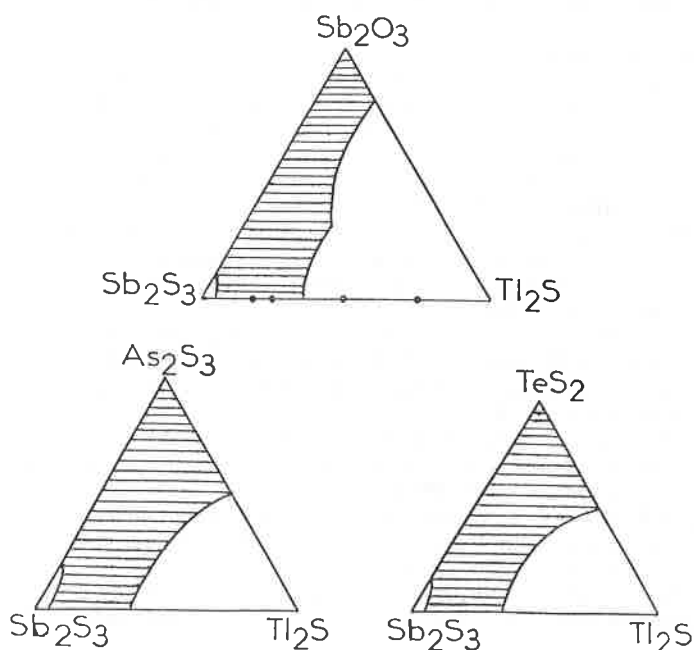
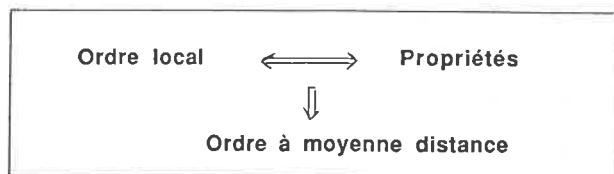


FIGURE 4. - Substitutions dans le système vitreux $Sb_2S_3-Tl_2S$.

Dans ce cas, c'est donc la relation ordre local \rightarrow propriétés [15] qui nous permet de proposer un modèle d'arrangement "moléculaire" pour ces systèmes vitreux à structures complexes.



B. Systèmes à valences mixtes (désordres électroniques)

Dans ce cas, le but est de mettre en évidence et de caractériser les mouvements électroniques qui permettent de conserver le même arrangement atomique alors que la composition varie de façon importante. Pour cette étude, le système $In_2S_3 - SnS - SnS_2$ [16] est intéressant par la diversité électronique et structurale de ses composés définis. En effet, il existe, dans ce ternaire, des phases tout étain II, tout étain IV et des phases à valences mixtes (figure 5).

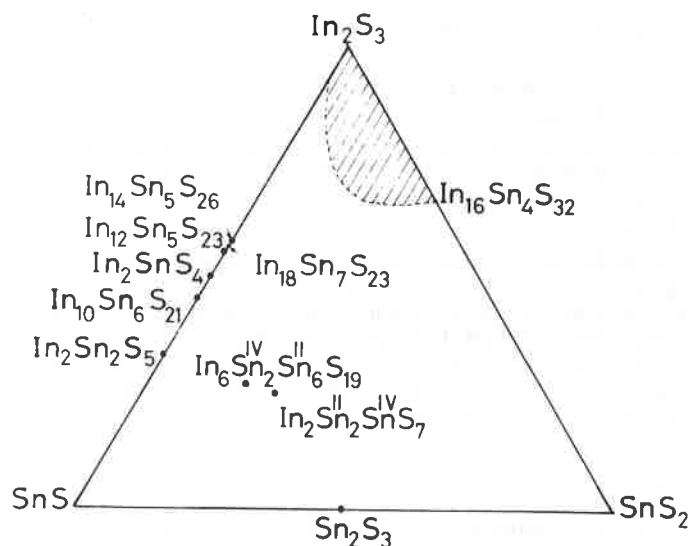


FIGURE 5. - Phases des systèmes $In_2S_3 - SnS - SnS_2$.

Les sulfures d'étain II sont à rapprocher de ceux de l'antimoine III avec des structures en couches et une paire électronique $5s^2$ stéréochimiquement active. Par contre, le domaine de solution solide est basé sur la structure spinelle de $In_2S_3 \alpha$, dans laquelle l'indium occupe le site octaédrique 16d et une partie du site tétraédrique 8a dans l'empilement cubique faces centrées d'atomes de soufre (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$) (figure 6).

L'introduction de l'étain se fait sur le site octaédrique. La solution solide couvre un large domaine allant de compositions tout étain II aux compositions tout étain IV en traversant une région à valence mixte dans laquelle Sn^{II} et Sn^{IV} occupent le même site sans distorsion du site ni déformation importante du réseau. La compensation de charge liée à la variation du rapport Sn^{II}/Sn^{IV} se fait grâce à la modification du taux de lacunes.

Les composés à valence mixte dans lesquels Sn^{II} et Sn^{IV} occupent des sites différents sont des cas intermédiaires où le réseau anionique macromoléculaire n'a pas totalement disparu.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au domaine spinelle car :

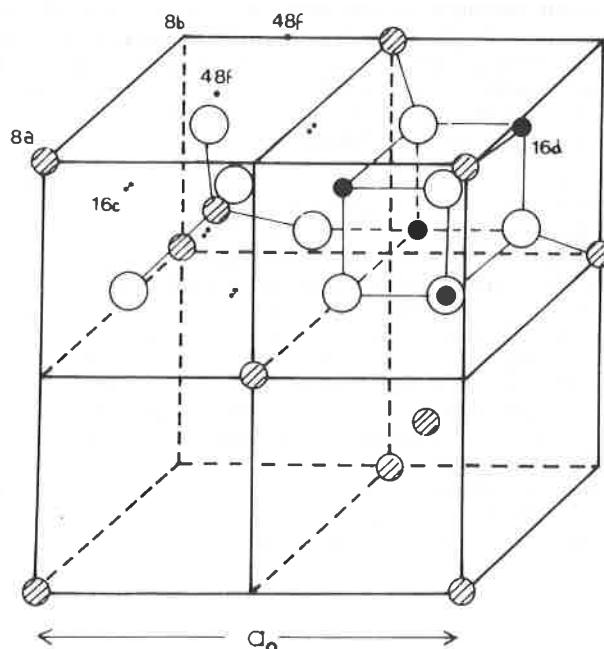


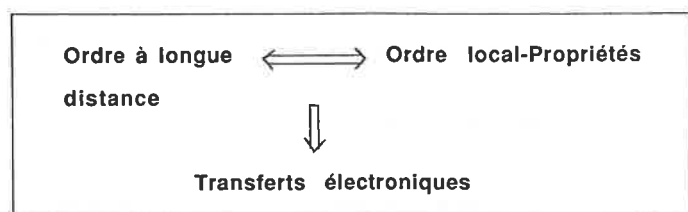
FIGURE 6. - Représentation de la structure spinelle d'après Goode-nough.

- l'occupation d'un même site octaédrique par l'étain II et l'étain IV,

- l'augmentation de la proportion d'étain II quand la proportion d'étain IV augmente,

- la variation de gap en fonction du rapport $\text{Sn}^{\text{II}}/\text{Sn}^{\text{IV}}$ (1,5 - 2 eV) sont des facteurs favorables aux transferts électroniques et donc propices à l'insertion chimique de métaux alcalins de petite taille comme le lithium [18].

L'étude des mouvements atomiques et électroniques provoqués par la réaction d'insertion ainsi que l'étude en parallèle des substitutions indium - fer et indium - cuivre dans la même structure de base nous permet de relier l'ordre atomique global à l'état électronique local et de les corrélés à l'évolution des propriétés afin de caractériser les mécanismes de transfert électronique dans ce type de matériaux :



Il s'agit d'une philosophie

Philosophie : étude rationnelle de la pensée humaine menée du double point de vue de la connaissance et de l'action (Petit Larousse).

Matériaux : matière + propriétés (J. Rouxel, *L'Actualité Chimique*, janvier 1983, p. 5).

Notre démarche peut être illustrée à partir de ces deux concepts. En effet, dans la relation structures ↔ propriétés, nous avons essayé d'atteindre les mécanismes mis en jeu. Une étude fine de ces mécanismes doit permettre, à partir de la structure, de prévoir la propriété ou, connaissant la propriété, de concevoir la structure. Dans cette famille de composés chalcogénures non conventionnels à propriétés optoélectroniques modulées (isolants, semiconducteurs, semimétaux), les mécanismes ont été analysés grâce à une bonne connaissance des structures atomiques et électroniques. Il était alors intéressant de reconstituer la répartition atomique ou électronique dans des systèmes plus désorganisés tels que les verres (désordre atomique) ou les composés à valence mixte (désordre électronique). On a ainsi retrouvé naturellement le double point de vue "connaissance" et "action", indispensable à une étude rationnelle des nouveaux matériaux à structures complexes.

Remerciements : Cette réflexion a été menée avec la participation de Jean-Claude Jumas, responsable du groupe "Chalcogénures", et les encouragements du professeur Maurice Maurin, directeur de l'URA D0407 CNRS. Elle découle du travail collectif de nombreux chercheurs évoluant dans ce groupe de recherche ou dans des laboratoires extérieurs nationaux et étrangers de disciplines différentes. Ces travaux de recherche fondamentale, cités tout au long de l'article, ont été soutenus financièrement et moralement par la Région Languedoc-Roussillon, le CNRS avec la mise en place d'un accord bilatéral franco-belge (CGIG) et la création d'une Action de Recherche Coordonnée (PIRMAT) entre les diverses équipes concernées, le ministère des Affaires étrangères par un accord bilatéral franco-allemand (PROCOPE) et le ministère de la Recherche et de la Technologie par la mise en place d'un Réseau Européen de Laboratoires.

Références

- [1] J. Olivier-Fourcade, A. Ibanez, J.C. Jumas, M. Maurin, I. Lefebvre, P. Lippens, M. Lannoo, G. Allan - Chemical bonding and electronic properties in antimony chalcogenides, *J. Solid State Chem.*, **1990**, *87*, 366-377.
- [2] A. Ibanez, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, E. Philippot, M. Maurin - Relations structures propriétés physiques dans quelques semiconducteurs à paire électronique non liée, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1986**, *540-541*, 106-116.
- [3] C. Adenis - Etude du pseudo-ternaire In_2S_3 - SnS - SnS_2 , Doctorat, Montpellier, **1987**.
- [4] F. Py - Spinelles lacunaires à valence mixte dans le système In_2S_3 - Cu_2S - CuS , Doctorat, Montpellier, **1990**.
- [5] M. Womes - Spinelles lacunaires dans le système In_2S_3 - FeS - FeS_2 , Doctorat, Sarrebrück (en cours).
- [6] I. Lefebvre - Calcul de la structure électronique de matériaux mettant en jeu des éléments à paire non liée Sn^{II} et Sb^{III} , Doctorat, Lille, **1989**.
- [7] I. Lefebvre, M. Lannoo, G. Allan, A. Ibanez, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, E. Beaurepaire - Electronic properties of antimony chalcogenides, *Phys. Rev. Letters*, **1987**, *59*, 21, 2471-2474.
- [8] I. Lefebvre, G. Allan, M. Lannoo, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, M. Maurin - Electronic structure of unconventional antimony chalcogenides : Theoretical calculations and ^{121}Sb Mössbauer spectroscopy, *Hyperfine Interactions*, **1990**, *53*, 351-354.
- [9] I. Lefebvre, M. Lannoo, G. Allan, L. Martinage - Theoretical Mössbauer isomer shift of antimony chalcogenides, *Phys. Rev. B*, **1988**, *38*, 8593-8598.
- [10] A. Bouaza, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, M. Maurin, H. Dexpert - Approche structurale de verres chalcogénures à propriétés optoélectroniques. Spectrométrie Mössbauer et EXAFS, *J. Chim. Phys.*, **1989**, *86*, 1579-1585.
- [11] J. Olivier-Fourcade, A. Ibanez, J.C. Jumas, H. Dexpert, C. Blancard, J.M. Esteve, R.C. Karnatak - Bonding in unconventional semiconducting chalcogenides, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1991**, *28*, 409-423.
- [12] N. Rey - Système Tl_2S - Sb_2S_3 . Aspect structural et propriétés électroniques de phases cristallisées et vitreuses. Thèse de spécialité, Montpellier, **1984**.
- [13] A. Bouaza - Approche structurale et propriétés physiques de verres chalcogénures d'éléments à paire électronique non liée, Doctorat, Montpellier, **1988**.
- [14] G. Zegbe - Approche structurale de verres chalcogénures à propriétés optoélectroniques. Doctorat, Montpellier, **1991**.
- [15] J. Olivier-Fourcade, A. Bouaza, J.C. Jumas, M. Maurin - Electrical and optical properties of chalcogenide glasses with non-tetrahedral coordination, *J. Non-Cryst. Solids*, **1989**, *111*, 277-284.
- [16] M.L. Elidrissi-Moubtassim - Spectrométrie Mössbauer et RMN appliquées à l'étude des transferts électroniques dans des sulfures à valence mixte d'indium et d'étain de structure spinelle, Doctorat, Montpellier, **1990**.
- [17] M.L. Elidrissi-Moubtassim, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, M. Maurin, Etude Mössbauer des formes α et β de $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$, *J. Solid State Chem.*, **1990**, *87*, 274-282.
- [18] M.L. Elidrissi-Moubtassim, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas et J. Senegas - Etude de l'insertion de lithium dans $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ par RMN (^7Li) et spectrométrie Mössbauer (^{119}Sn). *J. Solid State Chem.*, **1990**, *87*, 1-9.

Structure de bandes et déplacement isomérique Mössbauer

I. Lefebvre

Cette communication présente, à partir du calcul en liaisons fortes de la structure électronique de quelques chalcogénures d'antimoine à paire libre, une analyse de la relation entre le déplacement isomérique Mössbauer ^{121}Sb et la structure atomique locale de l'antimoine. Le même type de calculs est repris pour étudier quantitativement la différence de valence de l'étain (SnII et SnIV) pour des composés du domaine ternaire In_2S_3 - SnS - SnS_2 .

L'étude des diverses familles de chalcogénures présentées dans la conférence précédente (J. Olivier-Fourcade) exploite largement les résultats de spectroscopie Mössbauer, en particulier les valeurs de déplacement isomérique. Nous présentons ici, une étude de ces déplacements à partir d'un calcul de structure de bandes de ces matériaux. Pour cela, nous abordons d'abord le calcul des structures électroniques en introduisant la méthode des liaisons fortes dans ses grandes lignes afin de comprendre la construction des modèles moléculaires qui nous seront nécessaires. Les structures théoriques sont ensuite comparées aux résultats expérimentaux (spectres de photoémission et bandes interdites). Dans une seconde partie, nous détaillons l'étude des déplacements isomériques δ . D'une part, pour les chalcogénures d'antimoine à paire libre, le lien entre l'environnement local de Sb et l'évolution de $\delta(^{121}\text{Sb})$ est établi. D'autre part, pour les composés de l'étain du domaine ternaire In_2S_3 - SnS - SnS_2 , la variation du $\delta(^{119}\text{Sn})$ en fonction de la valence de Sn est analysée.

I. Structure électronique

Les chalcogénures que nous désirons étudier présentent des structures cristallographiques complexes pour un calcul de structure de bandes : ils ont beaucoup d'atomes par maille (jusque 42) et il y a peu de symétrie des environnements locaux (distorsions importantes). En raison de cette complexité, les méthodes semi-empiriques (où l'on considère que les paramètres peuvent être déduits à partir de cas connus) sont particulièrement adaptées. Parmi celles-ci, nous choisissons la méthode des liaisons fortes qui est la plus facilement applicable à ces systèmes.

I.1. Méthode des liaisons fortes [1-3]

Dans cette méthode, la fonction d'onde monoélectronique $\Psi(\vec{r})$ s'exprime comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques (approximation CLOA) [4] :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{j,\alpha} c_{j,\alpha} \Phi_{j,\alpha}(\vec{r}) \quad (1)$$

où $\Phi_{j,\alpha}$ est la α^{e} orbitale de l'atome j situé à la position \vec{R}_j . En principe, l'ensemble des orbitales atomiques forme une base de l'espace des fonctions d'onde. Toutefois, les états de valence du

système peuvent être décrits de manière satisfaisante en ne prenant en compte, dans l'équation (1), que les états de la couche externe des atomes (approximation de la base minimale [5]). Pour les chalcogénures que nous étudions, cette base correspond à une orbitale s et trois orbitales p par atome. Dans la base minimale, les niveaux d'énergie E sont solution de l'équation séculaire

$$\text{Det } |\mathbf{H} - E\mathbf{S}| = 0 \quad (2)$$

où \mathbf{H} est la matrice de l'hamiltonien du système dont les éléments sont :

$$H_{i\alpha,j\beta} = \langle \Phi_{i\alpha} | \mathbf{H} | \Phi_{j\beta} \rangle \quad (3)$$

et où les éléments de la matrice de recouvrement \mathbf{S} s'écrivent :

$$S_{i\alpha,j\beta} = \langle \Phi_{i\alpha} | \Phi_{j\beta} \rangle \quad (4)$$

Pour évaluer les éléments de \mathbf{S} , nous utilisons l'approximation des liaisons fortes qui néglige les recouvrements interatomiques. La matrice \mathbf{S} est égale à la matrice identité puisque les orbitales sont normées. Les termes diagonaux $H_{i\alpha,i\alpha}$ correspondent aux énergies atomiques. Ici, ils sont pris égaux aux énergies de l'atome libre. En ce qui concerne les éléments non diagonaux de \mathbf{H} , nous utilisons une approximation à deux centres [6] dans laquelle $H_{i\alpha,j\beta}$ ne dépend que de $i\alpha$ et $j\beta$. La situation est alors celle que l'on trouve dans le cas d'une molécule diatomique et les $H_{i\alpha,j\beta}$, par rapport à un trièdre d'axes donné, peuvent alors s'exprimer en fonction des cosinus directeurs de l'axe $\vec{R}_j - \vec{R}_i$ connectant les deux atomes et de quatre termes principaux $H_{ss}(ij)$, $H_{so}(ij)$, $H_{so}(ij)$, $H_{\pi\pi}(ij)$ où σ dénote une orbitale p le long de l'axe $\vec{R}_j - \vec{R}_i$ et π celle perpendiculaire à cet axe (figure 1) [6]. Ces termes sont évalués à partir de cas connus. Ils ont été tabulés pour les semiconducteurs zinc-blende [3] et leur évaluation a été étendue avec succès aux structures cristallographiques complexes dans de nombreux cas [7-10].

I.2. Modèles moléculaires

L'un des avantages de la méthode des liaisons fortes, c'est qu'elle permet souvent de réaliser un calcul simplifié de la structure électronique afin de mettre en évidence les paramètres importants

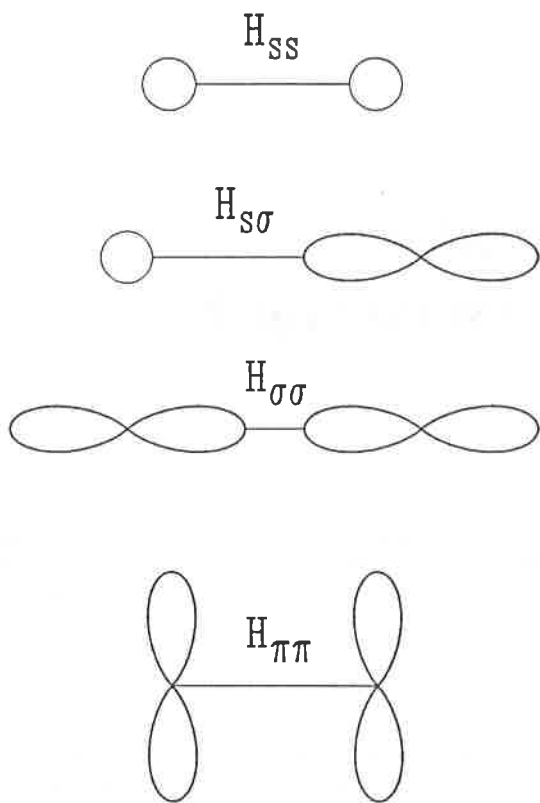


FIGURE 1. - Termes indépendants non nuls intervenant dans le calcul des interactions.

dans la construction des bandes. Ces calculs sont faits à l'aide de modèles moléculaires, modèles qui ont déjà donné de bons résultats dans de nombreux cas [8].

Le principe de construction des modèles moléculaires consiste à idéaliser la structure cristallographique afin d'obtenir des géométries simples (octaèdres, tétraèdres, etc.) en "redressant" les angles quand c'est possible (passer de 86° à 90° par exemple) et en moyennant les distances interatomiques. Le matériau est alors vu sous la forme d'un ensemble de molécules. Les modèles utilisent aussi l'approximation des liaisons fortes et une base minimale d'orbitales atomiques. Cette base est construite, en fonction de la géométrie des molécules, de telle manière que seuls quelques éléments $H_{i\alpha,j\beta}$ dominent l'hamiltonien. L'approximation moléculaire consiste alors à négliger les autres termes. L'osature de la structure électronique est obtenue sous la forme de niveaux dont la dégénérescence est de l'ordre du nombre de molécules constituant le matériau. L'introduction de couplages plus faibles a pour effet d'élargir ces niveaux en bandes d'énergie.

Parmi les chalcogénures étudiés, prenons pour exemple le cas de TlSbS_2 . La molécule idéalisee (figure 2a) est centrée sur l'antimoine avec quatre voisins soufre à angle droit, dont deux sur le même axe. Sur la figure 2b sont représentés les niveaux atomiques s et p des atomes S, Sb et Tl. Nous pouvons alors considérer que :

- i) s(Sb) et s(S) ne sont pas couplés parce que leur énergie est plus basse.
- ii) s(Tl) et p(Tl) n'interagissent pas avec les autres car les atomes Tl ne participent pas à la molécule.

Donc, seules les interactions p(Sb)-p(S) interviennent dans la structure avec deux cas de figure :

- i) selon l'axe x, il y a couplage entre p(Sb) et p(S) pour donner les états σ_1 liant et σ_1^* antiliant. Ils sont deux fois dégénérés puisque la même situation se reproduit sur l'axe y.

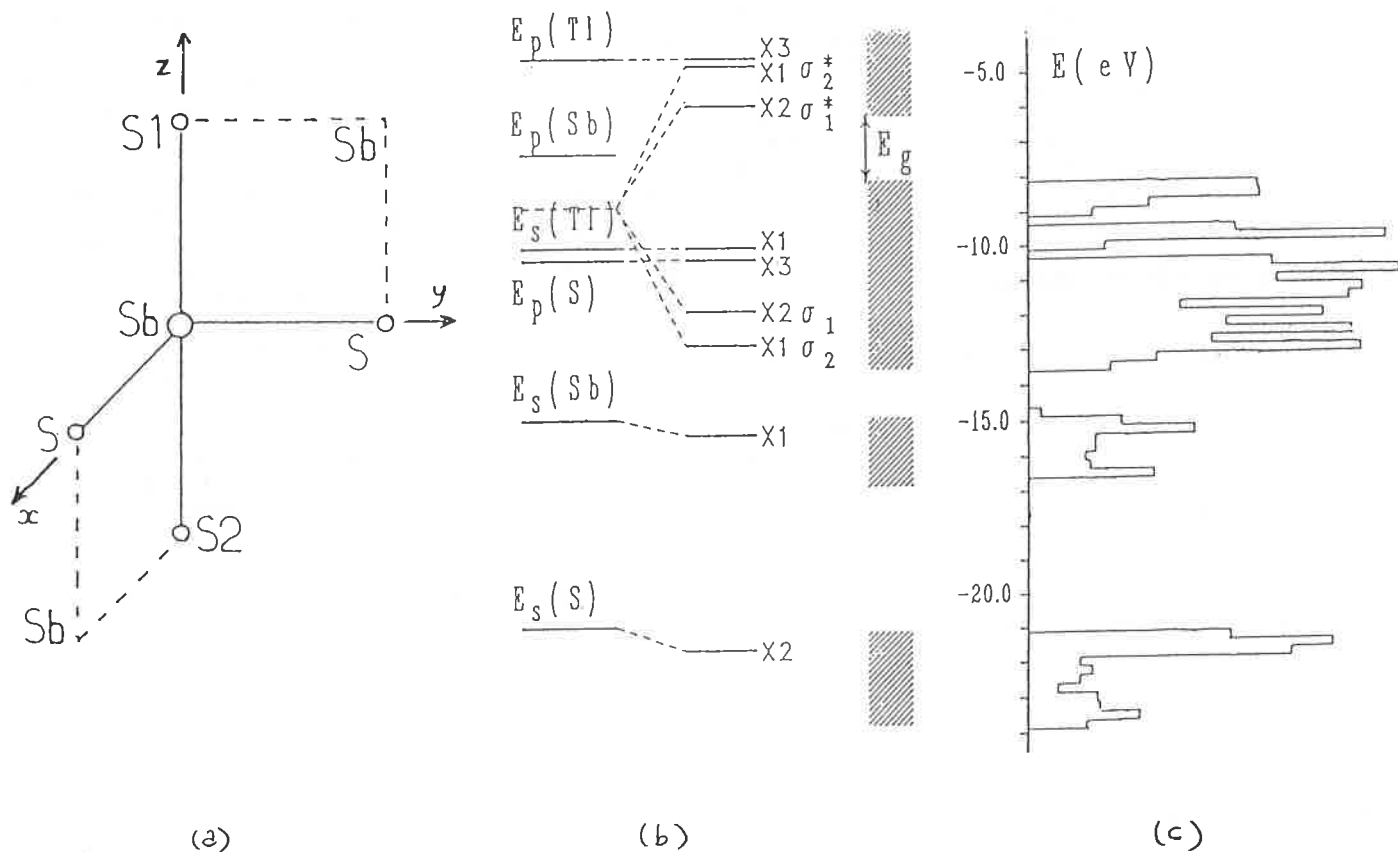


FIGURE 2. - Modèles moléculaires de TlSbS_2 ; a) molécule idéalisee ; b) structure électronique obtenue ; c) densité d'états de valence obtenue avec le calcul complet.

ii) selon l'axe z, nous utilisons la symétrie des positions S par rapport à Sb pour construire la base avec une orbitale symétrique $(p_z(S_1) + p_z(S_2))/\sqrt{2}$ où les p_z pointent vers Sb, une orbitale anti-symétrique $(p_z(S_1) - p_z(S_2))/\sqrt{2}$ et $p_z(\text{Sb})$. Ces orbitales se convoluent pour former les niveaux $E_p(S)$, σ_2 liant et σ_2^* antiliant.

Le schéma énergétique ainsi calculé est comparé (figure 2c) à la densité d'états de valence obtenue à l'aide du calcul complet (tenant compte des positions atomiques exactes et de toutes les interactions). L'ossature de la structure électronique est bien mise en évidence par le modèle moléculaire avec des bandes principalement s(S), s(Sb) et une bande correspondant au groupement des états liants et des états s(Tl) et p(S).

I.3. Comparaison théorie-expérience

La méthode des liaisons fortes décrit de manière satisfaisante les états de valence du matériau. Mais, du fait de l'utilisation d'une base minimale, en n'introduisant pas dans le calcul les orbitales d'énergie supérieure aux états de la couche externe des atomes, seule la bande de conduction est correctement décrite selon les cas.

Il est donc intéressant de calculer les densités d'états de valence afin de les confronter aux spectres de photoémission intégrée XPS et UPS. Les figures 3a à 3c présentent quelques-unes de ces comparaisons où les densités théoriques sont convoluées à une

gaussienne pour prendre en compte l'élargissement dû à la fonction d'appareillage. Les structures principales (nombre et position des pics) et les largeurs totales sont correctement décrites. De même, il y a bon accord entre valeurs théoriques et expérimentales des bandes interdites pour les chalcogénures d'antimoine à paire libre (tableau I).

En conclusion, les structures électroniques calculées par la méthode des liaisons fortes présentent un accord raisonnable avec les résultats expérimentaux et elles reflètent bien les tendances générales de ces résultats.

TABLEAU I. - Bandes interdites théoriques $E_{g,t}$ comparées aux bandes interdites expérimentales $E_{g,e}$ exprimées en eV

Matériau	$E_{g,t}$	$E_{g,e}$
SbI ₃	2,40	2,30
Sb ₂ Te ₃	0,14	0,21
SbTeI	1,32	1,45
TlSbS ₂	1,73	1,77
Tl ₃ SbS ₃	2,12	1,80

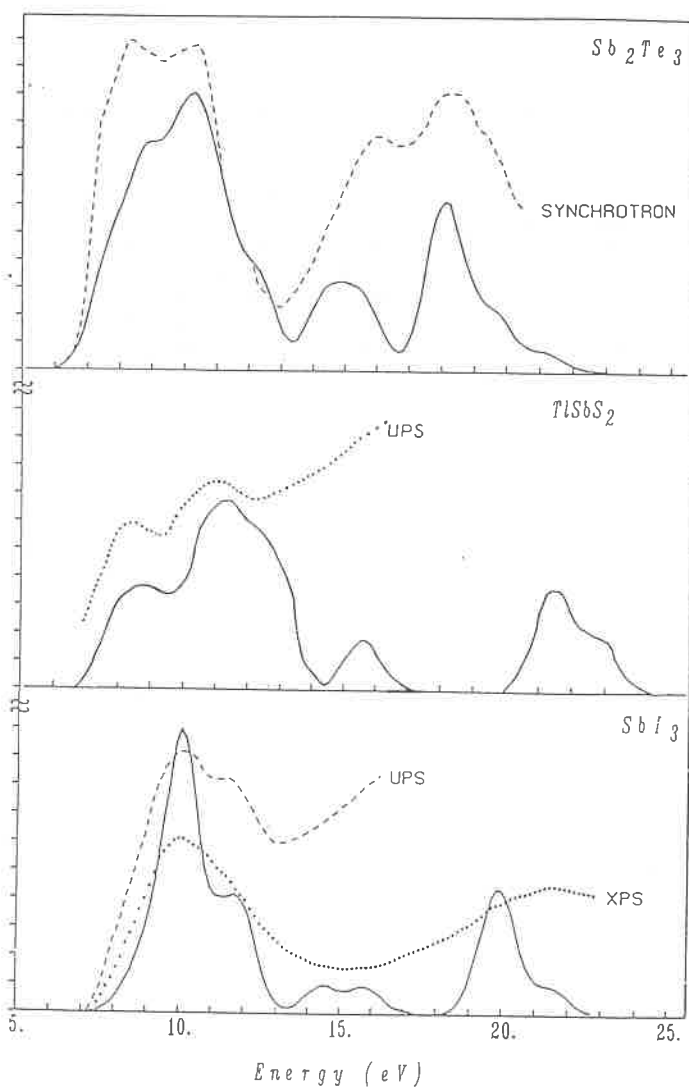


FIGURE 3. - Exemples de comparaison entre les spectres de photoémission (pointillés et tirets) et densité d'états théorique (traits pleins).

II. Déplacement isomérique

Le déplacement isomérique Mössbauer a pour expression :

$$\delta = \{ \text{préfacteur} \} (|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2) \quad (5)$$

Le préfacteur dépend uniquement du noyau considéré. La densité électronique sur le noyau $|\Psi(0)|^2$ est due à la contribution des électrons s car ce sont les seuls qui ont une probabilité non nulle au niveau du noyau. Les indices s et a distinguent la source de référence de l'absorbant étudié. Nous relierons les variations de densité électronique à N_s , le nombre d'électrons 5s de l'antimoine ou de l'étain dans la bande de valence des matériaux, par :

$$|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2 = (N_{s_a} - N_{s_s}) |\Phi_{5s}(0)|^2 \quad (6)$$

où Φ_{5s} désigne la fonction d'onde de l'orbitale atomique.

La dépendance de δ avec N_s est confirmée par les spectres de photoabsorption des chalcogénures d'antimoine à paire libre (figure 4). Ces spectres sont relevés au seuil L_{III} de Sb. Suivant les règles de sélection, il y a essentiellement des transitions $2p \rightarrow 5s$ et $2p \rightarrow 5d$. Nous pouvons ainsi évaluer le caractère 5s des premiers niveaux de conduction. La figure 5 montre bien qu'une augmentation de $\delta(\text{Sb})$ correspond à une augmentation de l'intensité du pic de transition $2p \rightarrow 5s$, soit une diminution de N_s puisque le nombre total d'électrons 5s de valence et de conduction est constamment égal à 2.

II.1. Chalcogénures d'antimoine

Les études réalisées en physicochimie ont montré que l'importance spatiale de l'environnement atomique des atomes d'antimoine est liée au comportement de la paire libre (les électrons de valence 5s(Sb)) et qu'elle est traduite par le déplacement isomérique Mössbauer du noyau ¹²¹Sb. Nous utilisons d'abord le calcul complet en liaisons fortes pour quantifier le lien entre δ et N_s , puis nous construisons les modèles moléculaires pour déterminer l'effet dominant qui intervient dans l'évolution de δ .

Le calcul de N_s se fait en intégrant la densité d'états partielle de caractère 5s(Sb), sur la bande de valence. Le caractère partiel s'obtient en ne prenant en compte dans la CLOA (1) que les coefficients $|c_{5s,Sb}|^2$. En définissant la perte électronique par

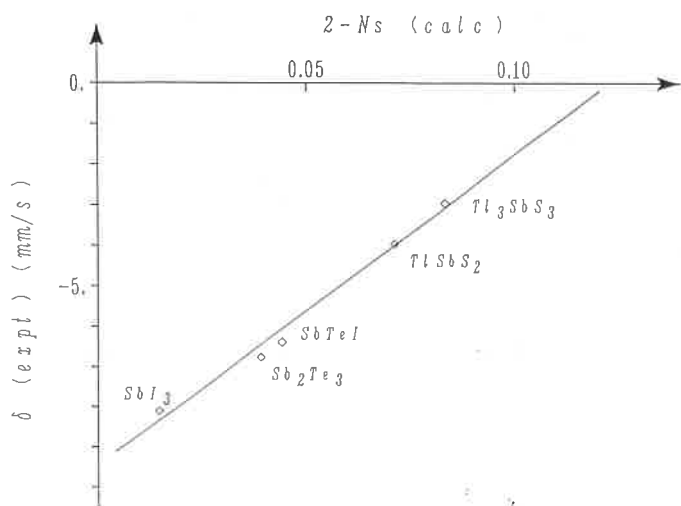


FIGURE 4. - Dépendance linéaire du déplacement isomérique expérimental par rapport à la perte électronique 2-Ns.

2-Ns, nous obtenons alors (figure 4) une dépendance parfaitement linéaire entre la perte et le δ expérimental. L'ordre de grandeur de cette perte, qui reste très faible dans tous les cas (inférieure à 0.1 électron), a été vérifié en calculant les valeurs absolues de δ [8].

La dépendance de δ avec Ns est confirmée par les spectres de photoabsorption des chalcogénures d'antimoine à paire libre (figure 4). Ces spectres sont relevés au seuil L_{III} de Sb. Suivant les règles de sélection, il y a essentiellement des transitions $2p \rightarrow 5s$ et $2p \rightarrow 5d$. Nous pouvons ainsi évaluer le caractère 5s des premiers niveaux de conduction. La figure 5 montre bien qu'une augmentation de $\delta(Sb)$ correspond à une augmentation de l'intensité du pic de transition $2p \rightarrow 5s$, soit une diminution de Ns puisque le nombre total d'électrons 5s de valence et de conduction est constamment égal à 2.

Construisons maintenant les modèles moléculaires. Pour ces chalcogénures, l'environnement atomique de Sb correspond tou-

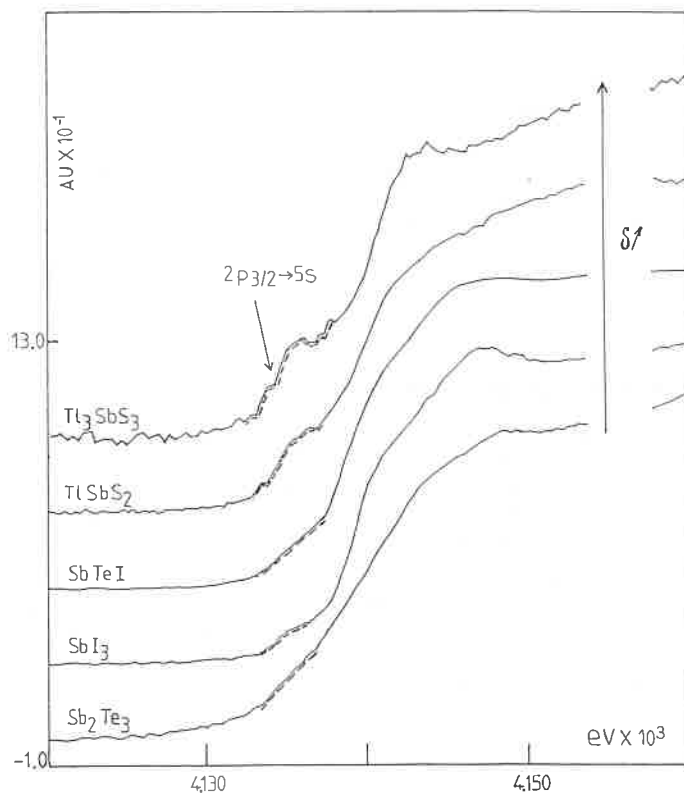


FIGURE 5. - Superposition des spectres de photoabsorption des chalcogénures de Sb étudiés.

jours à un octaèdre régulier avec un certain nombre N (de 0 à 3) de voisins manquants (figure 6a). Ces molécules correspondent donc à des unités $Sb-M_{6-N}$ où M est un atome voisin de Sb. Pour l'atome d'antimoine, nous notons φ_s l'état de symétrie s et φ_p l'état de symétrie p. Pour un voisin i, nous notons χ_i les états de symétrie p. Par la suite, nous prenons comme convention que les χ_i ont leur lobe positif qui pointe vers l'antimoine.

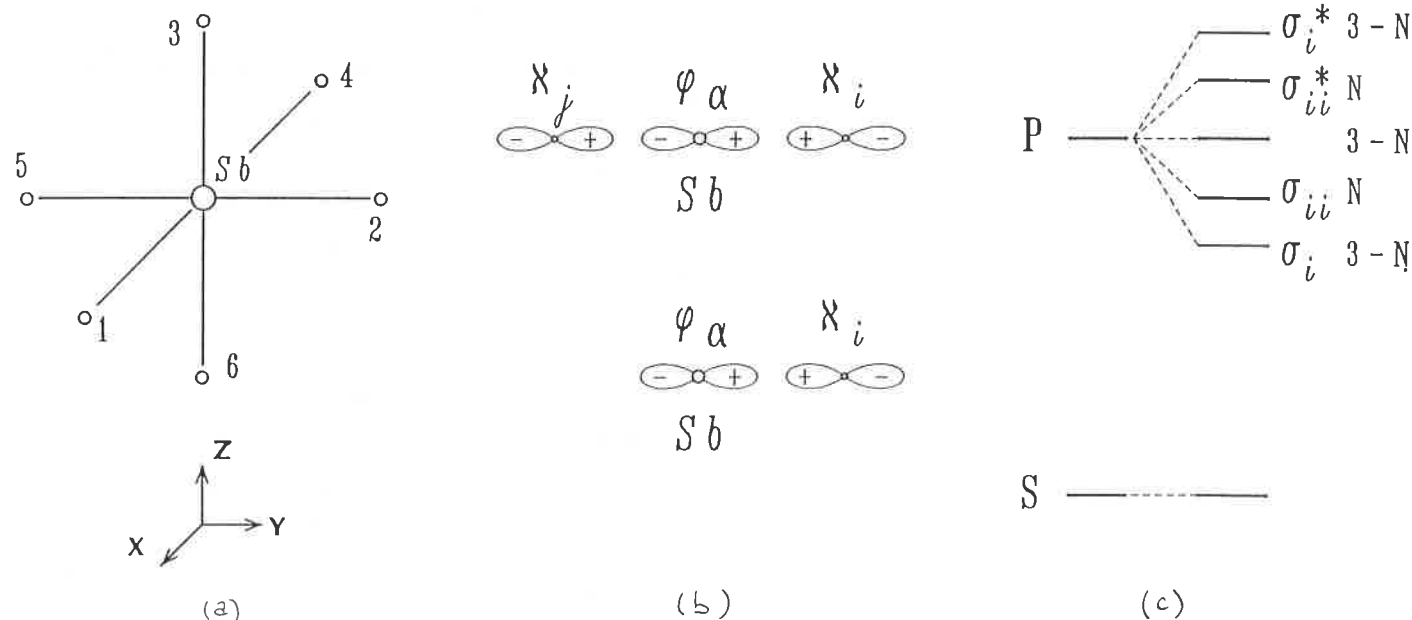


FIGURE 6. - Relation entre la symétrie des motifs de première coordination de Sb et la structure électronique ; a) octaèdre de base ; b) types de situations possibles ; c) structure électronique.

Nous simplifions au maximum les paramètres que nous utilisons afin de mieux comprendre les tendances. Les niveaux p de Sb et des voisins M sont très proches l'un de l'autre et nettement distincts du niveau s de l'antimoine. Nous considérons donc que l'énergie de Φ_p et celle de χ_i sont égales à E_p . De plus, les distances interatomiques sont prises égales entre elles. Ceci implique alors l'égalité des interactions β entre orbitales de type p, avec β négatif quand c'est le lobe positif de l'orbitale Φ_p qui pointe vers celui de l'orbitale χ_i .

Nous retrouvons le même type de molécule que celle présentée en exemple au paragraphe I.2. Au premier ordre, l'énergie de l'état s sur l'antimoine étant inférieure à celle des états p, l'état s n'interagit pas. Pour chacune des directions x, y ou z, il y a deux situations possibles :

i) Il y a deux voisins M sur l'axe (figure 6b-haut) : (i,j) = (1,4), (2,5) ou (3,6). La diagonalisation de l'hamiltonien donne lieu à trois niveaux (figure 6c) :

un état liant $\sigma_i = \left\{ \Phi_p + \frac{(\chi_i - \chi_j)}{\sqrt{2}} \right\} / \sqrt{2}$ d'énergie $E_p + \sqrt{2} \beta$

un antiliant $\sigma_i^* = \left\{ \Phi_p - \frac{(\chi_i - \chi_j)}{\sqrt{2}} \right\} / \sqrt{2}$ d'énergie $E_p - \sqrt{2} \beta$

un symétrique $(\chi_i + \chi_j) / \sqrt{2}$ restant à l'énergie E_p .

ii) Il y a un seul voisin M sur l'axe (figure 6b-bas). Nous obtenons deux niveaux (figure 6c) :

un état liant $\sigma_{ii} = (\Phi_p + \chi_i) / \sqrt{2}$ d'énergie $E_p + \beta$

un antiliant $\sigma_{ii}^* = (\Phi_p + \chi_i) / \sqrt{2}$ d'énergie $E_p - \beta$.

Au premier ordre, l'état s(Sb) n'étant pas couplé, il y a toujours exactement deux électrons s(Sb) dans la bande de valence ($N_s = 2$). Pour ces matériaux, nous notons que les états antiliants σ^* sont toujours vides (dans la bande de conduction). Nous pouvons donc considérer au second ordre le couplage de Φ_s avec l'état antiliant σ^* qui cause une perte d'électrons s(Sb). Ceci donne pour chacun des deux cas précédents (figure 6b) :

i) L'état antiliant est σ_i^* . Le couplage avec Φ_s est donc

$\langle \Phi_s | H | \Phi_p \rangle - \langle \Phi_s | H | \chi_i / \sqrt{2} \rangle + \langle \Phi_s | H | \chi_j / \sqrt{2} \rangle / \sqrt{2}$
soit $\langle \Phi_s | H | \sigma_i^* \rangle = 0$ par symétrie.

ii) L'état antiliant est maintenant σ_{ii} . Le couplage est alors

$\langle \Phi_s | H | \sigma_{ii}^* \rangle = \langle \Phi_s | H | \Phi_p \rangle - \langle \Phi_s | H | \chi_i \rangle / \sqrt{2} = -\beta_{so} / \sqrt{2}$

Rappelons que, dans ce cas, $-\beta_{so} / \sqrt{2}$ est positif.

Ce dernier couplage diminue bien le nombre d'électrons s(Sb) dans la bande de valence. Cette diminution $\Delta N_{s_{sb}}$, estimée en perturbations au second ordre, est de :

$$\Delta N_{s_{sb}} = 2 \frac{|\beta_{so}|^2}{|E^* - E_s|^2} \quad (7)$$

où E_s et E^* sont respectivement les niveaux d'énergie de Φ_s et σ_{ii}^* . A chaque fois que l'antimoine a un seul voisin sur un axe, le nombre d'électrons 5s(Sb) diminue de $\Delta N_{s_{sb}}$. Au total, la perte par atome d'antimoine, $(2 - N_s)$, est proportionnelle au nombre d'axes sur lesquels cette situation se reproduit, nombre d'axes égal à N, le nombre de voisins manquants. La perte est donc proportionnelle au nombre de voisins manquants dans l'environnement octaédrique de Sb. Ce résultat correspond à la dépendance linéaire représentée à la figure 7 où le déplacement isomérique expérimental est représenté en fonction de N.

II.2. Chalcogénures d'étain [11]

Dans le domaine ternaire $In_2-S_3 - SnS - SnS_2$, des chalcogénures d'étain ont pu être isolés (conférence J. Olivier-Fourcade). Les spectres Mössbauer du noyau ^{119}Sn présentent deux pics correspondant à deux états de valence de l'étain (SnII et SnIV). Nous nous proposons ici de quantifier ce changement de valence par un calcul du déplacement isomérique $\delta(^{119}Sn)$.

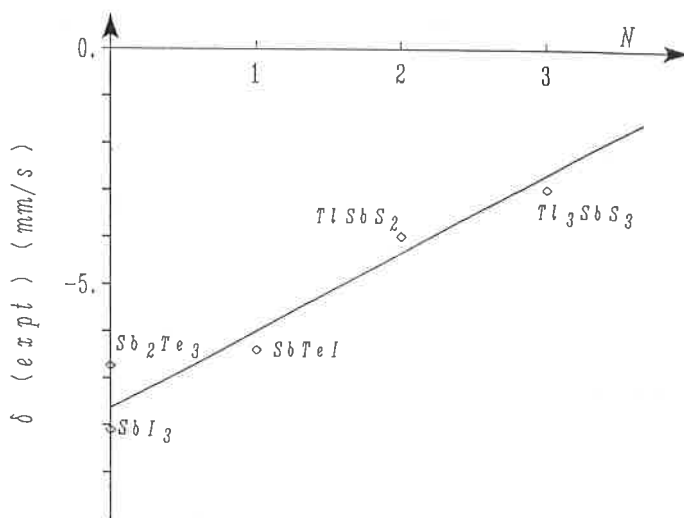


FIGURE 7. - Dépendance du déplacement isomérique expérimental par rapport au nombre de voisins manquants N dans l'octaèdre de base.

Nous commençons par quantifier le changement de valence à partir des données expérimentales. Pour cela, nous calculons la valeur du préfacteur de l'équation (5). Sachant que, dans l'équation (6), $|\Phi_{5s,Sn}|^2$ est égal à 1,64 unité atomique [12], nous trouvons :

$$\delta(^{119}Sn) = X (N_{s_a} - N_{s_s}) \quad (8)$$

avec, suivant la méthode de calcul de la variation relative du rayon atomique [13], des valeurs de X variant de 3,89 à 4,76. La valeur de δ est exprimée en mm/s et $(N_{s_a} - N_{s_s})$ est la variation du nombre d'électrons 5s (Sn) entre la source et l'absorbant. Les valeurs expérimentales de δ pour les deux états de valence, par exemple pour $In_2Sn_3S_7$, montrent que le changement $SnII \rightarrow SnIV$ s'accompagne d'une diminution de N_{s_a} de l'ordre de 0,55 à 0,67 électron.

Nous vérifions, maintenant, ce résultat déduit des valeurs expérimentales en évaluant N_{s_a} à partir des structures électroniques calculées en liaisons fortes pour deux matériaux. Le premier, $In_{16}Sn_4S_{32}$, est un matériau de structure spinelle dont les atomes d'étain sont tous sous la forme SnIV. Le second, $In_2Sn_3S_7$, est un composé à valence mixte où SnII et SnIV ont des environnements atomiques différents. Les structures sont calculées en ajustant de manière empirique la position des niveaux atomiques. La position relative des niveaux de Sn par rapport à S se fait sur $In_2S_3\alpha$, en comparant la densité d'états au spectre de photoémission. Puis la position des niveaux de Sn est ajustée par rapports à la différence SnII - SnIV pour $In_2Sn_3S_7$. Ces niveaux ainsi positionnés sont alors repris pour $In_{16}Sn_4S_{32}$. Les résultats sont présentés dans le tableau II. Nous constatons que, pour un décalage

TABLEAU II. - Déplacements isomériques expérimentaux (en mm/s) et valeurs théoriques de N_{s_a} pour les composés de l'étain. Ces valeurs sont données pour des structures calculées avec les énergies atomiques de Sn correspondant à celles de Herman et Skimman (EHS) ou décalées de 1 eV (EHS-1 eV)

	$In_2Sn_3S_7$ EHS	$In_2Sn_3S_7$ EHS-1 eV	$In_{16}Sn_4S_{32}$ EHS-1 eV
$\delta(SnIV)$		1,19	1,10
$N_{s_a}(SnIV)$	1,24	1,38	1,32
$\delta(SnII)$		3,82	
$N_{s_a}(SnII)$	1,93	1,93	

des niveaux de l'étain de 1 eV à partir des niveaux de Herman et Skillman [14], l'écart de N_{s_2} entre SnII et SnIV varie de 0,68 à 0,55 électron. Cet écart correspond bien aux valeurs annoncées à partir des δ expérimentaux. De plus, pour SnIV, d'un matériau à l'autre, δ expérimental est à peu près constant et il en est bien de même pour les valeurs théoriques de N_{s_2} . Les structures de bandes théoriques obtenues en liaisons fortes présentent donc l'information quantitative correcte sur le changement de valence.

Conclusion

Cette étude montre que, même pour des structures cristallographiques complexes, un calcul de structure de bandes en liaisons fortes permet l'interprétation de l'évolution du déplacement isomérique. Dans certains cas, il est possible de dégager l'effet principal en construisant des modèles moléculaires. Les structures théoriques obtenues sont aussi suffisamment bonnes pour obtenir un ordre de grandeur de l'effet observé.

Bibliographie

- [1] N.F. Mott, H. Jones, *The Theory of Metals and Alloys*, Oxford University Press, New York, 1936.
- [2] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 2, Mc Graw-Hill, New York, 1965.
- [3] W.A. Harrison, *Electronic Structure and Properties of Solids*, W.H. Freeman and Co., San Francisco, 1980.
- [4] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 1951, 23, 69.
- [5] D.W. Bullt, *Solid State Physics*, 1980, 35.
- [6] J.C. Slater, G.F. Koster, *Phys. Rev.*, 1954, 94, 1498.
- [7] X. Wallart, J.P. Nys, G. Dalmai, I. Lefebvre, M. Lannoo, *Europhys. Lett.*, 1989, 10, 587.
- [8] I. Lefebvre, M. Lannoo, G. Allan, L. Martinage, *Phys. Rev. B*, 1988, 38, 8593.
- [9] G. Allan, M.G. De Backer, M. Lannoo, I. Lefebvre, *Europhys. Lett.*, 1990, 11, 49.
- [10] S.F. Sferco, G. Allan, I. Lefebvre, M. Lannoo, E. Bergignat, G. Hollinger, *Phys. Rev. B*, 1990, 42, 11232.
- [11] I. Lefebvre, M. Lannoo, J.C. Jumas, J. Fourcade, *Phys. Rev. B*, 1991, 44, 1004.
- [12] J.R. Morton, K.F. Preston, *J. Magn. Res.*, 1978, 30, 577.
- [13] J. Terra, D. Guenzburger, *Phys. Rev. B*, 1989, 39, 50.
- [14] F. Herman, S. Skillman, *Atomic Structure calculations*, Prentice-Hall, New-Jersey, 1963.

Bistability of the Sn Donor in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ and GaAs under Pressure Evidenced by Mössbauer Spectroscopy

D.L. Williamson ¹
P. Gibart ²

Deep donor levels have been observed in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ for $x > 0.22$ and GaAs under hydrostatic pressure (for $p > 2\text{GPa}$). Persistent photoconduction (PPC) is the most striking feature of this deep donor, the DX center. Upon illumination at low temperature, the free electron concentration increases and remains at this new value even after the light is off. Basically the DX centers are photoionized and one (or several) electrons per center are transferred to the conduction band. The bistable character of donor, which involves two electronic configurations, can be studied by Mössbauer spectroscopy (MS).

MS is one of the few techniques that can provide atomic-scale information on doping-related defects in semiconductors. Electronic wavefunctions, near-neighbor geometries and lattice vibrational properties can be probed. Mössbauer spectroscopy has recently been used to observe the Sn DX center in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ near $x = 0.3 - 0.4$ and in GaAs under high pressure. The latter experiment, coupled with Hall data, provides strong evidence that the Sn DX center localizes two or more electrons in the ground state. The existence of a large lattice relaxation at the DX site, detectable through the electric quadrupole interaction, has not yet been established.

I. Introduction

The ternary semiconductor alloy system $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ has been and is being extensively studied because of its importance and further promise in high-speed and optoelectronic devices. Its value stems primarily from the ability to adjust the band gap (via suitable x) without changing the lattice constant, a crucial consideration in epitaxial growth. However, a severe problem arises in association with n-type doping of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Independent of the nature of the dopant and the epitaxial-growth method, donor incorporation leads to similar features: for $x < 0.2$ the dopant introduces a shallow level a few meV from the conduction band; for $x > 0.2$, in addition to the shallow donor, a deep donor appears with a thermal activation of the order of 10^2 meV; furthermore, in this compositional range persistent photoconductivity (PPC) is observed [1]. The deep level, the so-called "DX center", is a substitutional donor that is most often associated with the L-band minimum [2-10]. Several recent studies have shown that in the region of interest, $0.2 < x < 0.7$, shallow and deep donors exist simultaneously [8-10].

I.1. Electrical and Optical Properties of the DX Center in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

In $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, the DX is the lowest energy state of the substitutional donor for $x > 0.22$. For $x < 0.22$, DX exists as a resonant state in the Γ continuum (figure 1). The observation of DX-like behaviour in different semiconductor alloys ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$...) leads to the straightforward conclusion that DX is

related to the particular band structure of these alloys where the Γ , L, and X valleys are close together. As hydrostatic pressure applied to GaAs changes the band structure, similar to the effect of Al alloying (one percent increase in Al is approximately equivalent to 0.1 GPa increase in pressure), DX appears in the band gap for $p > 2\text{GPa}$ (figure 2). The striking features about DX centers are the large binding energy, and the capture (and emission) barrier which controls the transition rate of electrons from (and

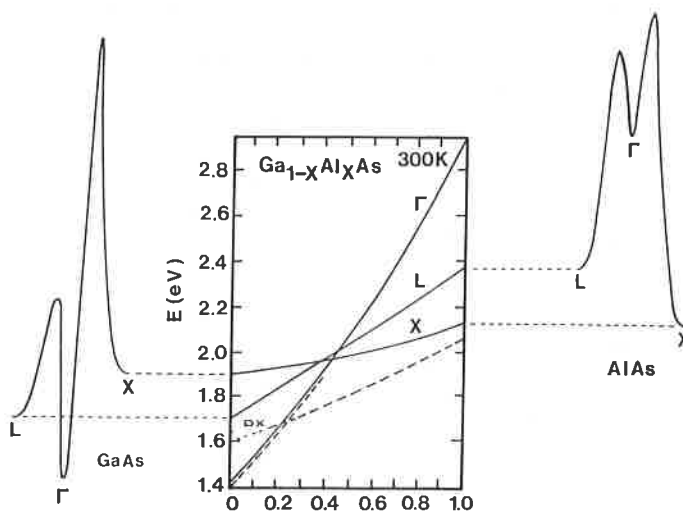


FIGURE 1. - Variation of the Γ , L and X minima in the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys as a function of x . On the GaAs and AlAs side, conduction bands for $x = 0$ and $x = 1$ respectively.

¹ Department of Physics, Colorado School of Mines, Golden, Colorado 80401, USA.

² Laboratoire de physique du solide et énergie solaire, CNRS, Sophia Antipolis, 06560 Valbonne, France.

Γ , L and X valleys as a function of pressure

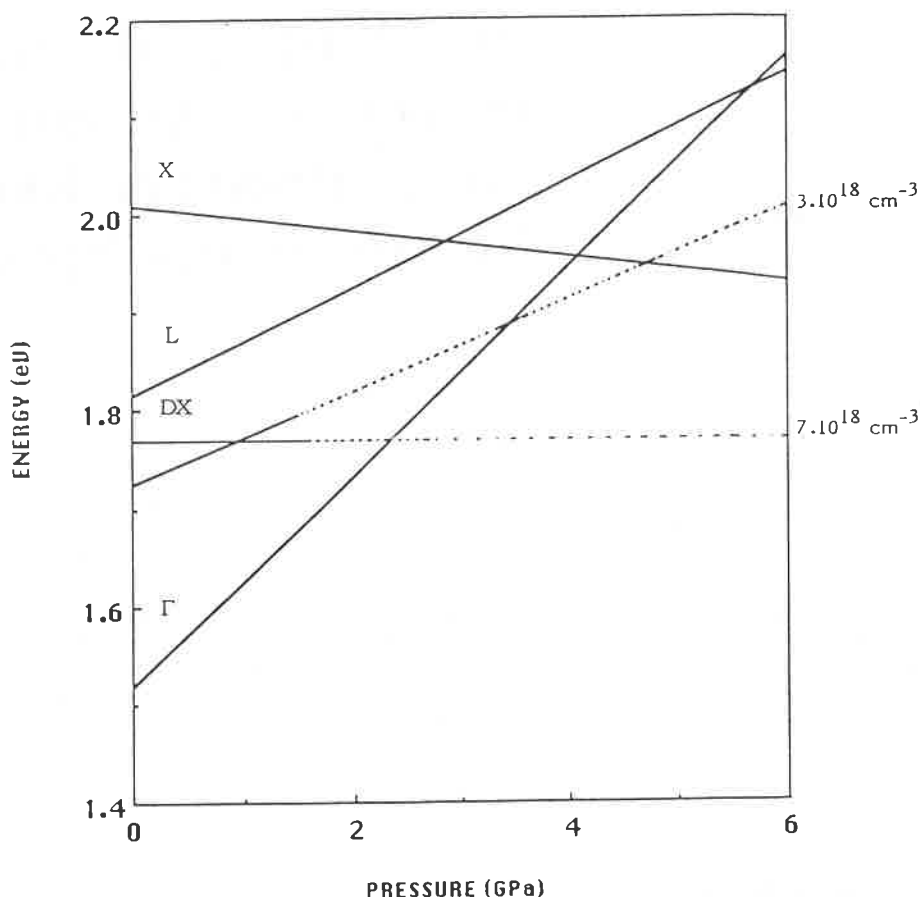


FIGURE 2. - Variation of the direct and indirect band gaps in GaAs as a function of hydrostatic pressure.

to) the DX center. At low temperatures, 20-135 K depending of the nature of the n impurity, capture and emission of electrons are impossible.

When plotting the Hall carrier concentration as a function of $1/T$ (for $x > 0.22$) a double slope behaviour appears. In addition, an apparent deepening of the donor level with x is noted for any n-type dopant. At thermal equilibrium, the free electron concentration is determined by the donor binding energy E_d . For a non-degenerate semiconductor :

$$n \approx (N_D - N_A / 2N_A) N_C \exp(-E_d / kT)$$

where, n , N_D , N_A have their usual meaning and N_C is the effective density of states in the conduction band. Accounting for the distribution of electrons in the different Γ , L and X valleys, the total carrier density will be :

$$n = n_\Gamma + n_L + n_X \quad (1)$$

When the temperature is lowered below about 20-135 K, electron capture to the DX state is no longer possible, and carriers remain in the Γ valley. Then, when shallow donors are present, the freeze out would occur to this shallow level. Therefore, below 100 K, one can write

$$(n_\Gamma)_{4K} = (n_\Gamma + n_L + n_X)_{100K} \quad (2)$$

From the neutrality equation

$$n_\Gamma + n_L + n_X = N_D - \frac{N_D}{1 + 1/g \exp(E_D - E_F/kT)} \quad (3)$$

the activation energy E_d of the DX level can be determined.

In $Al_xGa_{1-x}As$, the very same substitutional donor can exist as a deep donor, the DX center, and also as a hydrogenelike shallow donor linked to the Γ band. The electronic and optical properties

of $Al_xGa_{1-x}As$ arise from the bistability of this substitutional donor.

Upon illumination at low temperatures the free electron concentration in n- $Al_xGa_{1-x}As$ (with $x > 0.22$) increases to about the room temperature value and remains at this new value when the light is off. This is the persistent photoconductivity (PPC) which disappears at $T > 100$ K (figure 3). This PPC is due to the capture barrier in the configuration coordinate (CC) diagram and is directly related to the microscopic nature of the DX center.

For describing the properties of deep centers, a configuration coordinate diagram (CC) is a useful tool. It gives the sum of elastic and electronic energy for different charge states of a defect when a change in lattice configuration is involved. A CC diagram consists of several parabolas placed at proper energy positions as a function of a generalized lattice coordinate Q (figure 4). The parabolas shown on the left represents the total energy when an electron lies in the conduction band (DX ionized) whereas the parabola on the right corresponds to occupied DX level. The shift in Q indicates the change in microscopic configuration of the donor when the charge state of the DX level changes. One of the current controversies about DX centers is whether the lattice relaxation associated with the defect is large (LLR) or small (SLR) [1].

1.2. Mössbauer Spectroscopy in Semiconductors : Introduction

The Mössbauer effect is a probe of the atomic-scale nature of solids that has seen many applications in the study of semiconductors [11-13]. Through the interactions of nucleons and atomic electrons, this nuclear spectroscopic method provides specific

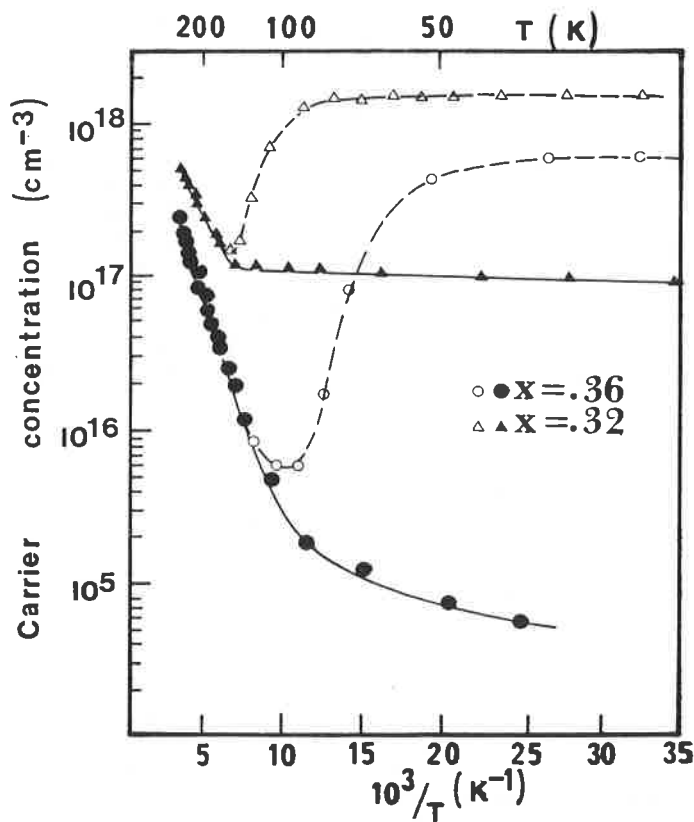


FIGURE 3. - Hall concentration of n-doped $Al_xGa_{1-x}As$ in the dark and under illumination.

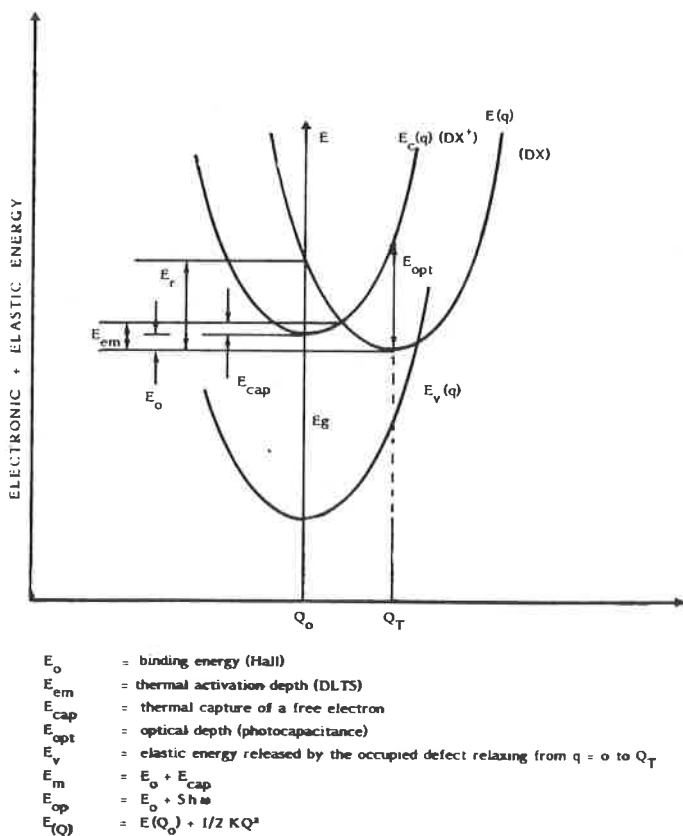


FIGURE 4. - Configuration coordinate showing large lattice relaxation.

details of the local structural, electronic, magnetic and lattice vibrational properties at the resonant atomic site [14-16]. Much of this information is unique to the Mössbauer effect, but some

results can be compared directly to those of other techniques such as nuclear magnetic resonance and nuclear quadrupole resonance. The physics behind the observation of the Mössbauer effect and spectroscopic parameters that are relevant to the study of DX centers will be reviewed in the next section, followed by a discussion of the few experiments that have used Mössbauer spectroscopy to study DX centers. The last section will suggest possibilities of further experiments.

II. Mössbauer Spectroscopy

A basic requirement for observation of the Mössbauer effect is the presence of adequate concentrations of the appropriate isotope in both a solid-state source (isotope in nuclear excited state) and a solid-absorber (isotope in nuclear ground state). The "appropriate" isotope is limited to those that have a transition energy that is sufficiently low (≤ 100 keV) that the probabilities for recoilless emission and absorption of the γ -ray yield an experimentally useful degree of resonance. The lifetime of the excited state is also important since this controls the resolution of the hyperfine interactions. Of the dopants currently known to exhibit DX behavior, only Sn and Te have isotopes that yield the Mössbauer effect: ^{119}Sn and ^{125}Te . The natural isotopic abundance of ^{119}Sn is 8.58 % while that of ^{125}Te is 6.99 %. Experimentally, the resonance is observed by producing a known, repetitive, relative motion (typically at constant acceleration) between the source and absorber so that the frequency of the γ -ray is modulated by the Doppler effect. Spectra are usually displayed as relative transmission or emission versus Doppler velocity. Energy widths, shifts, or splittings obtained from Mössbauer Spectroscopy are typically reported in units of the corresponding Doppler velocity. Useful unit conversions, constants data and complete bibliographies dedicated to the Mössbauer literature are available [17-20]. For ^{119}Sn and ^{125}Te 1 mm/s of Doppler velocity corresponds to 7.96×10^{-8} eV and 1.18×10^{-7} eV, respectively.

There are basically two types of Mössbauer experiments that can be performed to study DX centers: (1) those which make use of ^{119}Sn or ^{125}Te in the semiconductor host as resonant absorbers and (2) those which utilize the excited states, $^{119}Sn^*$ (23.9 keV) or $^{125}Te^*$ (35.5 keV), in the semiconductor host as resonant emitters. The latter experiments must deal with preparation, handling and characterization of radioactive materials while the former require simply the mounting of a standard radioactive source in the spectrometer. Aside from these practical safety considerations, both types of experiments suffer from special problems. Consider the absorber experiments first. Doping densities typically selected for the study of DX centers in $Al_xGa_{1-x}As$ are below about $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ in order to avoid complications associated with solid solubility limits and compensation resulting from the formation of non-DX related defects that are very likely to occur at higher levels. With currently available source strengths for ^{119}Sn and ^{125}Te studies, absorber experiments are limited to doping levels of $\geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ for ^{119}Sn [21-23] and $\geq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ for ^{125}Te [24-25]. Both types of studies were aided by the use of 85-96 % ^{119}Sn and ^{125}Te isotopic enrichments of the dopant materials. Thus, there is a restricted range of doping, near the heavy end, where absorber Mössbauer measurements can be made. Multiple site occupation by Sn or Te must be considered in the search for the DX centers in such heavily doped specimens. In spite of this limitation, DX centers have recently been detected in ^{119}Sn -doped $Al_xGa_{1-x}As$ [23-26] and in ^{119}Sn -doped GaAs under pressure [27].

For the source experiments, an obvious advantage is that, in principle, much lower doping levels could be utilized ($\geq 10^{13} \text{ }^{119}Sn^*$ or $^{125}Te^*$ atoms/cm³). However, radioactive parents of $^{119}Sn^*$ or $^{125}Te^*$ may be of low specific activity such that low doping levels would be difficult to achieve by doping during growth using conventional methods (LPE, MOVPE, MBE). We are not aware of any experiments that have attempted the study

of DX centers by doping radioactive parent isotopes during single crystal growth of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. An alternative method of doping/source preparation is via ion implantation of appropriate radioactive parent isotopes that decay into $^{119}\text{Sn}^*$ or $^{125}\text{Te}^*$. This method has been explored extensively for the case of $^{119}\text{Sn}^*$ to study a variety of parent isotopes in a wide variety of host semiconductors [28-30]. In many cases it also suffers from the problem of low specific activity so that effective concentrations in the thin implanted layer are about 0.1 % to 1 % (10^{19} to 10^{20} cm^{-3}). For the study of DX centers it is imperative that the radioactive parent isotope occupy the lattice site that is appropriate to enable the excited daughter Mössbauer isotope to become DX center, i.e. a group III site for $^{119}\text{Sn}^*$ and a group V site for $^{125}\text{Te}^*$. Of the possible $^{119}\text{Sn}^*$ parents (^{119}Cd , ^{119}In , $^{119\text{m}}\text{Sn}$, ^{119}Sb , $^{119\text{m}}\text{Te}$ and ^{119}Xe), ^{119}In , ^{119}Cd and $^{119\text{m}}\text{Sn}$ preferentially occupy the group III site [28-31] while of the possible $^{125}\text{Te}^*$ parents (^{125}Sn , ^{125}Sb , $^{125\text{m}}\text{Te}$, ^{125}I , ^{125}Te , ^{125}Xe , ^{125}Cs and ^{125}Ba), ^{125}Sb , $^{125\text{m}}\text{Te}$, and ^{125}I are likely to preferentially occupy the group V site. After (or during) implantation, the radiation damage must be removed by annealing to electrically activate the implanted dopant, a process that may activate only a small fraction of the implanted atoms depending on the effective concentration of the implanted layer [32]. Source experiments must also consider possible complicating nuclear decay effects such as nuclear recoil alteration of lattice positions and electronic charge alteration [30]. We are aware of only three implantation/source experiments that have obtained Mössbauer data that may be related to DX centers [33-35] and these will be discussed below. The spectroscopic parameters obtained from the Mössbauer effect will now be reviewed.

II.1. Resonance Linewidth

The minimum experimental Mössbauer resonance linewidth, Γ_m (full-width at half-maximum resonance), is given simply by $2 h/\tau$, where τ is the lifetime of the nuclear excited state that produces the recoilless γ -ray. For $^{119}\text{Sn}^*$ and $^{125}\text{Te}^*$ τ is 25.61 ns and 2.137 ns, yielding $\Gamma_m = 0.65$ mm/s and 5.2 mm/s, respectively. Figure 5a shows typical single-line spectra for ^{119}Sn and ^{125}Te Mössbauer effects. The observed linewidths, Γ_o , for ^{119}Sn are typically ≥ 0.8 mm/s due to self-absorption in the source and/or thickness broadening caused by the absorber [25, 36]. The minimum width for ^{125}Te has been observed for ^{125}Te -doped GaAs and the single line resonance was attributed to the shallow ionized donor site, Te_{As}^+ [24]. The value of Γ_o controls the experimental resolution, i.e. the ability to detect multiple sites of the dopant atoms through the hyperfine interactions (isomer, quadrupole, magnetic) which cause shifts and splitting of the resonance lines. The size of the shifts or splittings relative to Γ_o governs the accuracy and reliability of any interpretation.

II.2. Isomer Shift

Electrostatic interaction of electrons and nucleons produces a shift, the isomer shift [37], of the Mössbauer resonance energy that is proportional to the difference in electron density at the Mössbauer nucleus in the source, $\rho_s(0)$, and in the absorber, $\rho_a(0)$:

$$\delta = \alpha [\rho_a(0) - \rho_s(0)] \quad (4)$$

Figure 5a illustrates δ for both ^{119}Sn and ^{125}Te Mössbauer effects. The measurement of δ is one of the very few methods which provides direct information on electronic wavefunctions. The proportionality constant α , depends on nuclear parameters that cannot be predicted and thus must be established by experimental determination of δ and theoretical values of $\rho(0)$ for simple or well understood solids. Values of α for ^{119}Sn and ^{125}Te are approximately $+0.07 a_0^3$ mm/sec [38, 39] and $+0.03 a_0^3$ mm/s [40], respectively. Since experimental isomer shifts can be measured to a precision of about $0.01 \Gamma_o$ or better, then changes in $\rho(0)$ larger than about $0.01 \Gamma_o/\alpha$ can be detected. For ^{119}Sn this corresponds to $\Delta\rho(0) \approx 0.1 a_0^3$ and for ^{125}Te , $\Delta\rho(0) \approx 2a_0^3$. Clearly the

^{119}Sn Mössbauer effect is more sensitive to changes in electron contact density than that of ^{125}Te .

Isomer shifts due to significant changes in valence electronic structure can be seen from figure 5a for ^{119}Sn [Sn^{2+} (ionic) in CaSnO_3 to Sn^{IV} (covalent) in ZnSnAs_2] and for ^{125}Te [Te (metallic) in Cu to $\text{Te}^{\text{IV}/2-}$ (covalent/ionic) in ZnTe]. The corresponding values of δ in these two cases (1.78 mm/s and -0.16 mm/s, respectively) yield changes in $\rho(0)$ of $+25a_0^3$ and $-5a_0^3$, respectively, based on the above calibration constants. Much smaller changes in electronic structure are detectable. In fact, a change in 5s-like electronic character of only 0.01 of an electron could be detected for ^{119}Sn . However, the binding of a conduction band electron at a shallow donor site (Sn_{Ga} or Te_{As}) at very low temperature produces a $\Delta\rho(0)$ that is too small to be observed due to the large spacial extent of this weakly bound electron. A deep donor electronic state such as the DX center should be much more localized and therefore a change in $\rho(0)$ should be detectable between the ionized and ground states. Although several specific atomic scale models of the DX center have been proposed [41-47], to our knowledge there have not been any theoretical predictions of $\Delta\rho(0)$ on the basis of such models.

II.3. Quadrupole Splitting

A Mössbauer isotope that is placed in an environment that has a point group symmetry less than cubic will experience the electric quadrupole interaction. For both ^{119}Sn and ^{125}Te , which have excited and ground-state nuclear spins of 3/2 and 1/2, respectively, this interaction results in a two line resonance with splitting [14-16].

$$\Delta = eQV_{zz}(1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (5)$$

where Q is the nuclear quadrupole moment, $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$, V_{ii} are the components of the diagonalized electric field gradient (EFG) tensor evaluated at the nucleus and $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$. For axial symmetry, e.g. tetragonal or trigonal symmetry, $V_{xx} = V_{yy}$ and $\eta = 0$. Figure 5b illustrates the quadrupole splitting for the specific case of Te metal ($\Delta = 7.45$ mm/s).

The values of Q for ^{119}Sn and ^{125}Te are -0.064 barns and 0.20 barns, respectively [19], so that for equivalent EFG tensors the ^{125}Te Mössbauer effect yields about a 3-fold larger splitting. However, one should normalize this splitting by Γ_o as we did above for the isomer shift. Two lines of equal intensity are experimentally resolved, in the sense that the line shape is obviously flattened near maximum resonance, when $\Delta \approx \Gamma_o$. Thus the value of V_{zz} required for an experimentally obvious quadrupole splitting is $|V_{zz}| \geq 2\Gamma_o/eQ$, or approximately 0.7×10^{16} esu/ cm^3 for ^{119}Sn and 2×10^{16} esu/ cm^3 for ^{125}Te . Theoretical calculations [48] of V_{zz} for Te in Si or Ge with a nearest neighbor vacancy are consistent with experimental values of $V_{zz} \approx 1.2 \times 10^{16}$ esu/ cm^3 and similar calculations for I in GaAs [49] suggest $V_{zz} \approx -0.7 \times 10^{16}$ esu/ cm^3 . We are not aware of theoretical calculations of V_{zz} for specific DX center models.

The transition probabilities for the two transitions ($\Delta m = \pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ and $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$) yielding the quadrupole doublet (figure 5b) depend on the orientation of the principal axes of the EFG tensor relative to the γ -ray direction [14-16]. Thus, for a sample which has a unique or preferred orientation for the axes, the relative intensities of the doublet will, in general, not be unity. For example, and axially symmetric EFG tensor ($\eta = 0$) with symmetry axis at an angle θ relative to the γ -ray direction produces a relative line intensity of:

$$\frac{I(\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2)}{I(\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2)} = \frac{1 + \cos^2\theta}{2/3 + \sin^2\theta} \quad (7)$$

This ratio can vary from 3 for the axis parallel to the γ -ray direction to 3/5 for the axis perpendicular to the γ -ray. A randomly oriented powder absorber yields a ratio of unity as is shown in figure 5b for Te metal powder. Specific models of DX centers that predict a unique or preferred orientation of the EFG tensor

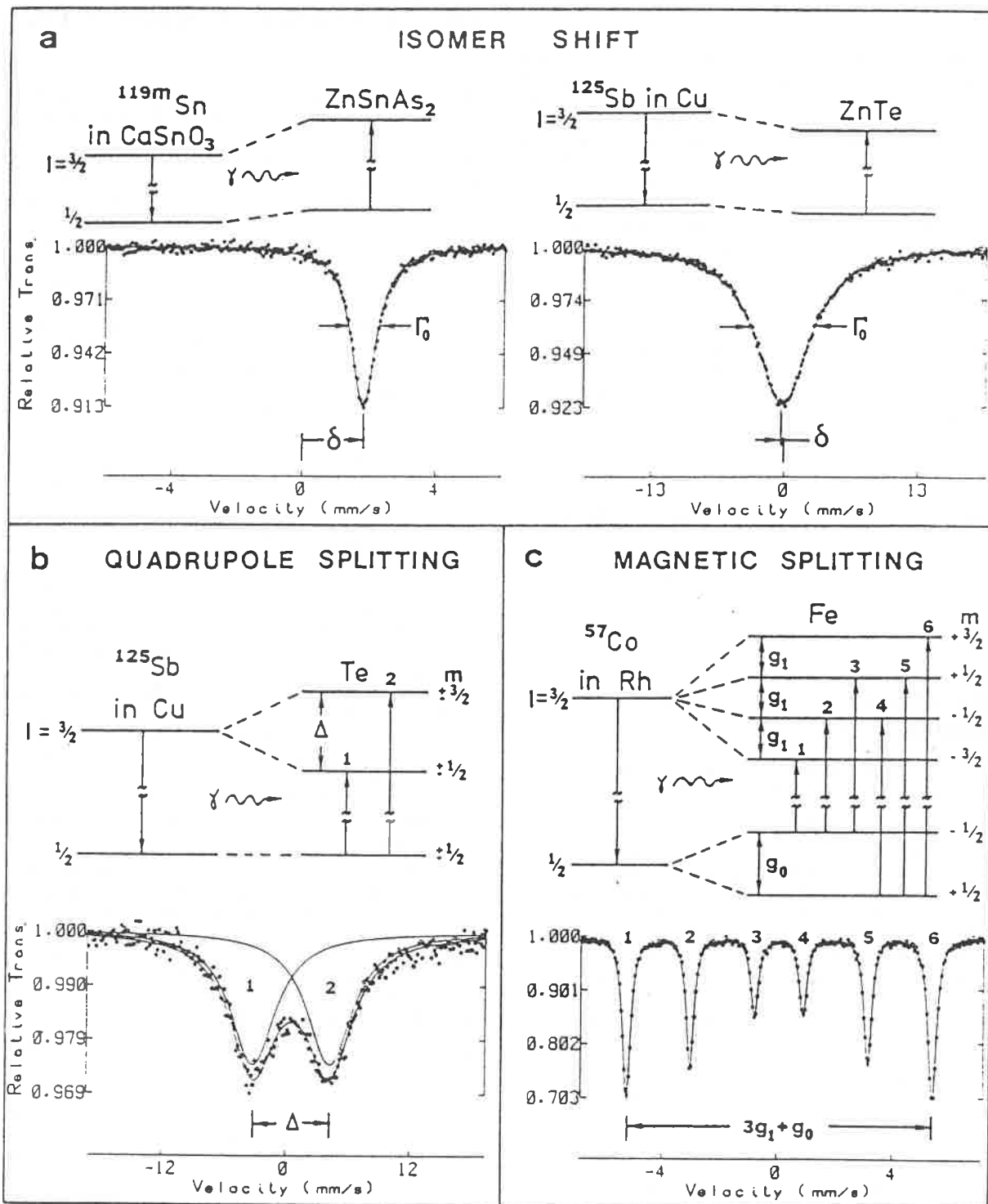


FIGURE 5. - Hyperfine Interactions studied by Mössbauer Spectroscopy. Energy level diagrams illustrate the transitions, shifts, and splittings. Actual Mössbauer spectra are shown for various source-absorber combinations. Note the different velocity scales used for ^{119}Sn and ^{125}Te . The solid lines through the data points are least-square fits of Lorentzian-shaped resonance lines. Superpositions of Lorentzians are used in b (2, individually shown) and c (6). The magnetic hyperfine field in metallic Fe in c is given by $H = (3g_1 + g_0)31.06 = 33.0$ tesla at room temperature and is typically used for velocity calibration of spectrometers.

at the ^{119}Sn or ^{125}Te site could be tested via angle-dependent studies of the relative line intensity. However, a site with trigonal symmetry along the $\langle 111 \rangle$ axes in GaAs, for example, would yield equal line intensities for any orientation of the single crystal sample with respect to the γ -ray direction due to averaging over all the $\langle 111 \rangle$ equivalent axes [50].

II.4. Magnetic Splitting

The presence of a magnetic field, H , at the nucleus of the Mössbauer isotope will produce a Zeeman splitting of the nuclear levels through the magnetic dipole interaction [14-16], as shown in figure 5c. The size of the splitting is directly proportional to H , which may originate from a net electronic spin density at the nucleus (due to an atomic magnetic moment) or from an exter-

nally applied field. For ^{119}Sn or ^{125}Te a six line magnetic resonance is observed provided the quadrupole interaction strength is small compared to that of the magnetic interaction. Two additional resonance lines may appear if the two interactions are comparable in strength [51]. No permanent dipole moment is expected for ^{119}Sn or ^{125}Te in a semiconductor host such as $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, so a magnetic splitting will be observed only under an applied field. This approach may be useful in order to verify the existence of a quadrupole interaction as opposed to multiple isomer shifts due to multiple sites [52] and to obtain information on the orientation of the principal axes of the EFG tensor [15, 51]. For example, in the case of an axially symmetric EFG tensor with symmetry axis at angle β relative to the applied field direction, the quadrupole splitting is [14, 15] :

$$\Delta = eQV_{zz}(3 \cos^2\beta - 1)/4 \quad (8)$$

This expression is valid for a quadrupole splitting that is small compared to the magnetic splitting. Experimentally, this may require field strengths of several tesla. For a single crystal sample one must take into account possible equivalent symmetry orientations of the principal axis, such as all $\langle 111 \rangle$ or $\langle 100 \rangle$ axes. For the γ -ray direction along a $\langle 100 \rangle$ direction and the EFG symmetry axes along the $\langle 111 \rangle$ directions, then $\cos^2\beta = 1/3$ for all $\langle 111 \rangle$ directions and $\Delta = 0$, so that a symmetric magnetic pattern would result. The relative line intensities of the magnetic spectrum are controlled by the direction of H relative to the γ -ray direction [4, 5]. Typically H is applied parallel to the γ -ray direction so the $\Delta m = 0$ transitions are missing and a four-line magnetic pattern is produced.

II.5. Recoilless Fraction and Quantitative Analysis

The probability for recoil-free emission or absorption of the γ -ray is known as the recoilless fraction and is given by [4, 6]

$$f = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle) \quad (9)$$

where k is the magnitude of the wavevector of the resonant γ -ray and $\langle x^2 \rangle$ is the mean-square displacement of the resonant nucleus along the γ -ray direction. Vibrational anisotropy can be studied through its effect on the relative line intensities of a quadrupole doublet [15]. This effect must be carefully separated from that due to the orientation effect on transition probabilities noted above. Lattice vibrational properties are thus accessible through measurements of relative line intensities or of f which are obtained typically from the integrated intensities (areas) of the resonance signals. In the limit of "thin" source and absorber (negligible self-absorption) [15, 36], the resonance area due to a unique crystallographic site in the source (with $f = f_s$) and a unique crystallographic site in the absorber (with $f = f_a$) is given by [53]

$$A = K f_s f_a n \quad (10)$$

where n is the number of absorber Mössbauer nuclei (in that site) per cm^2 in the γ -ray beam and K is a constant that depends on the particular Mössbauer isotope and also on a background correction factor that must be evaluated in each experiment. For absorber experiments K has been found to accuracies of about 10 % and 20 % for ^{119}Sn [21] and ^{125}Te [24], respectively. This allows absolute determination of either f_s or n if the other is known. By simply varying the temperature of the source of absorber f_s or f_a can be found (provided n is constant during this process) via ratios of A at two or more temperatures by comparison with either the Debye model [14-16] or by a more sophisticated analysis [29]. Values of f and corresponding Debye temperatures have been tabulated for Sn sites in GaAs and several relevant Sn compounds [21, 22]. The value of $f = 0.55$ at 77 K has been obtained for ^{125}Te on the As site in GaAs, corresponding to a Debye temperature of 250 K [24]. Quantitative determination of the number densities of ^{119}Sn on the Ga site in several GaAs samples provided evidence that as-grown samples are not compensated for doping densities up to about $5 \times 10^{18} \text{ Sn/cm}^3$ [21, 22].

III. Microscopic structure of DX

At an early stage in the investigation of DX centers, Lang *et al.* proposed [56] and expanded upon a LLR model to explain PPC [57]. They introduced a configuration-coordinate model for the DX center and argued that its microscopic origin could be a complex involving a donor and an arsenic vacancy, V_{As} . Subsequently, evidence for a reduction in local symmetry at the DX center was provided by measurements of the attenuation of ballistic phonons [58]. Trigonal and orthorhombic symmetries for Sn and Te, respectively, were reported in support of a Sn-vacancy nearest-neighbor complex ($\text{Sn}_{\text{Ga}}-V_{\text{As}}$) and a Te-vacancy next-nearest-neighbor complex ($\text{Te}_{\text{As}}-V_{\text{As}}$) [58]. However, the existence of sufficient concentrations of V_{As} in $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ grown by metal-organic vapor-phase epitaxy (MOVPE) or molecular-beam epitaxy (MBE), which both operate with a large excess of As vapor, is rather unlikely. The Mössbauer resonance of such a complex, $\text{Sn}_{\text{Ga}}-V_{\text{As}}$, should be significantly different from Sn_{Ga} , the shallow donor.

Since DX centers are defects that are suggested to be strongly coupled to the lattice, a model based on local effects due to Al alloying has been introduced by Kobayashi *et al.* [43]. The stability of the sp^3 bonding between donor and host surrounding atoms is considered in the indirect-band gap alloy regime. They assume that an instability in the sp^3 bond occurs due to the anisotropic distribution of Al and Ga atoms as nearest neighbors to the As site or next-nearest neighbors to the Ga site. The suggested result is a bond reconstruction of the donor atom on the As site into an sp^2 - or even sp -like configuration. Specific modeling was done for Te and Si doping [43]. However, the DX center was shown to appear in GaAs under hydrostatic pressure above 3 GPa. Such results demonstrate that the emergence of the DX center is related to a change in band structure from GaAs to (GaAl)As-like, comparable to what happens in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ as x increases. In other words, the deep donor in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ does not depend on the formation of any chemical complex involving Al atoms or vacancies. High-pressure investigations provide evidence of large lattice relaxation.

Oshiyama and Ohnishi [44] proposed a model in which the donor Si atoms on the Ga site are surrounded by a distorted As tetrahedron. The model is supported by calculations of the energy-level structure of clusters. The antibonding state of the donor shifts downward in the band gap upon distortion of the As surroundings. It was suggested that this model could be extended to GaAs under pressure since the local presence of Al is not required to generate the deep level.

Morgan [45] pointed out that electrons bound to the donors can occupy either shallow or deep states. Transition between the two states involves a large lattice relaxation. The DX center deep state is derived from a triplet of symmetry T_2 , the donor being displaced from its centered lattice position. This displacement resembles a Jahn-Teller effect, the origin of which was suggested as follows [45] : the T_2 state is formed from the four nearest-neighbor antibonding orbitals ; the component of this state having a symmetry axis along one of the $\langle 111 \rangle$ has 3/4 of the electron probability density in this orbital and only 1/4 in the other three ; displacing the central atom along $\langle 111 \rangle$ away from the nearest neighbor in this direction lowers the total energy of the state. Many of the experimental observations on DX centers are qualitatively explained by this model [45]. Hasegawa and Ohno [46] have also suggested that DX centers are antibonding states arising from the donor impurities and that the shallow-deep-donor transition may require some lattice distortion to stabilize the antibonding state.

A recent new proposal is that the ground state of the DX centers is a negatively charged two electron state D^- . This occurs when U , the Hubbard correlation energy is negative. For $U < 0$, the electron-phonon interaction stabilizes two electrons state more strongly than a single electron one. Thus this model requires a large lattice relaxation. The ground state being D^- , the photoionization of DX centers involves two electrons bound to this

state according to



Theoretical evaluation by Chadi and Chang [47] indicates that a distortion is stabilized for D^- , this distortion consists of an off-center displacement of the group IV donor.

In contrast to all the models just discussed which imply large lattice relaxation other authors [59-62] have discussed the existence of DX centers as an effective mass state (EMS), involving little or no lattice relaxation. This EMS is associated with higher conduction bands [62] and its binding energy is increased due to central cell correlation arising from intervalley mixing [63].

IV. Discussion

IV.1. Shallow Donor Sites

The Mössbauer resonance of the shallow, substitutional donor site, Sn_{Ga} , has been identified in GaAs from both source [28, 29, 54] and absorber [21, 22] experiments. The isomer shifts and effective Debye temperatures agree very well as shown in *Table I*. The sources were prepared by ion-implantation doping of radioactive species [28, 54] and the absorbers were prepared by doping of enriched ^{119}Sn during growth of single-crystal layers by liquid-phase epitaxy (LPE) [21] and by metal-organic vapor-phase epitaxy (MOVPE) [22]. The absorber experiments demonstrated a one-to-one correspondence between the free electron density (via Hall measurements) and the number density of Sn_{Ga} sites (via quantitative Mössbauer analysis) for densities up to about $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. This lack of compensation is consistent with the absence of the Sn_{As} acceptor site or other shallow acceptor sites [21, 22] in as-grown Sn-doped GaAs.

The shallow Sn donor site in a series of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys yields isomer shifts that are not distinguishable from that in GaAs [23]. This is consistent with the fact that the nearest neighbor environment of the Sn does not change with x and that the Mössbauer resonance is relatively insensitive to second neighbor shell alterations in tetrahedrally coordinated systems [55]. The value of the isomer shift of Sn_{Al} in AlAs is included in *Table I*. Hall measurements were not made on the Sn-doped AlAs since a protective coating of GaAs was required to prevent oxidation [23]. Thus a correlation between the SnAl site density and the free electron density in AlAs has not yet been made.

IV.2. DX centers

The Mössbauer resonance of ^{119}Sn -doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ layers grow by MOVPE was observed to be dramatically altered for $x = 0.3$ to 0.43 compared at $x = 0$ or $x = 1$ [23]. These data are shown in *figure 6*. Since the DX center site population is well known to maximize at compositions of $x = 0.3$ to 0.4 similar to the results shown in *figure 7*, the altered resonance was interpreted in terms of Sn DX center formation in this composition range. Three Lorentzian lines were fitted to all spectra versus x and the systematic increase of two of the lines (lines 2 and 3 in *figure 6*) at the expense of the one due to Sn on the group III site (line 1 in *figure 6*) led to a straightforward interpretation: the two line fit is due to a quadrupole splitting at a Sn DX site that has non-cubic symmetry. The spectral parameters from this interpretation are shown in *Table II*. The size of the isomer shift is consistent with significant electron localization [23, 26] and the size of the splitting is consistent with a large lattice relaxation away from cubic symmetry. However, the unresolved nature of the two-line fit to the data permits alternate interpretations such as the possibilities of two types of Sn DX centers or even a distribution of centers, both of which have been reported in the literature [64, 66]. In such cases one does not require a quadrupole splitting to explain the data. Thus, a definite conclusion on the issue of a

TABLE I. - Mössbauer determined parameters of shallow Sn donors in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. δ is the isomer shift of the donor site at 77 K relative to a standard material at room temperature (CaSnO_3 for ^{119}Sn). θ is the Debye temperature and f the corresponding recoil fraction at 77 K. Experimental uncertainties are given in parentheses.

Donor site	Host (x)	δ (mm/s)	θ (K)	f	Doping Method	Ref.
Sn_{Ga}	0	1.83 (3)	202 (5)	0.67	Implantation	29
Sn_{Ga}	0	1.83 (3)	175 (20)	0.60	LPE growth	21
Sn_{Ga}	0	1.80 (2)	200 (10)	0.66	MOVPE growth	22
Sn_{III}	0.20	1.78 (2)			MOVPE growth	23
Sn_{III}	0.76	1.81 (4)			MOVPE growth	23
Sn_{Al}	1	1.75 (4)			MOVPE growth	23

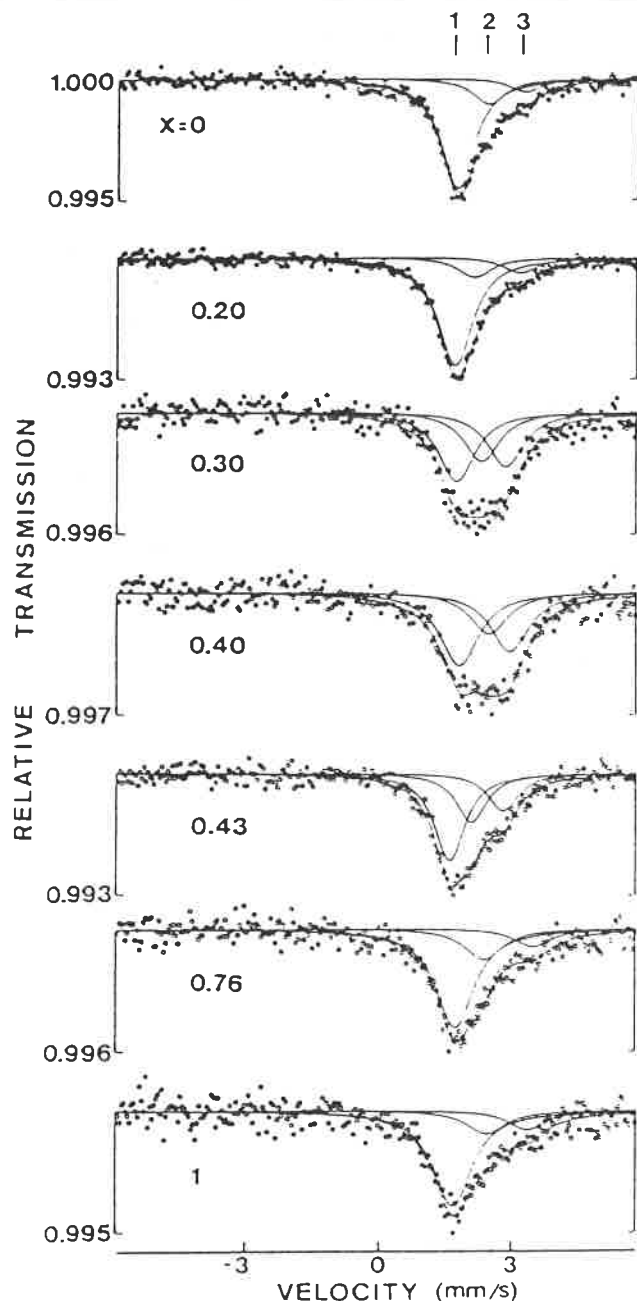


FIGURE 6. - ^{119}Sn Mössbauer spectra from a series of ^{119}Sn -doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys prepared by MOVPE. Each spectrum is fitted with a superposition of 3 Lorentzian lines as indicated (from ref. 23).

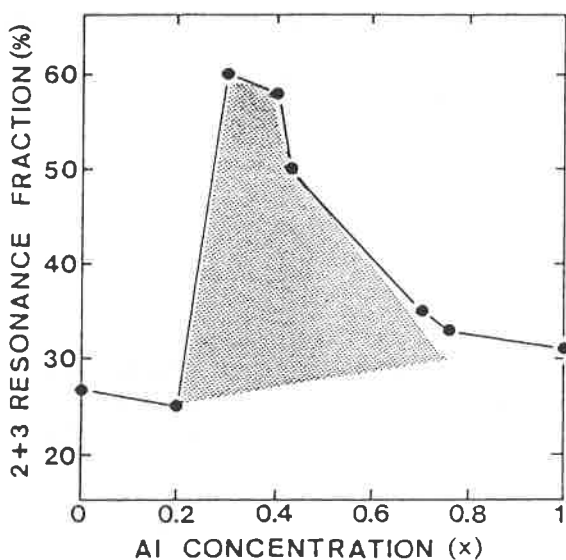


FIGURE 7. - Summed Mössbauer resonance fraction of lines 2 and 3 (figure 6) vs Al concentration. Shaded region is attributed to Sn DX centers (from ref. 23).

TABLE II. - Mössbauer spectral parameters of Sn DX centers. δ is the isomer shift of the DX center at 77 K relative to a standard at room temperature (CaSnO_3 for ^{119}Sn). Δ is the quadrupole splitting at 77 K. A bracket around the value indicates that this parameter is not yet established due to alternate interpretations.

DX Site	Host	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Doping Method	Ref.
Sn	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0.3-0.43$)	2.67 (5)	[0.6 (1)] or [0]	MOVPE growth	23
Sn	GaAs at 3.3 to 4.8 GPa	2.60 (5)	[0.4 (1)] or [0]	MOVPE growth	27

large lattice relaxation at DX centers cannot be made on the basis of this study [23].

A new interpretation of the ^{119}Sn -doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Mössbauer data (shown in figure 6 [23]) has recently been proposed to support a specific microscopic model based on an antisite defect that requires the localization of three electrons [67]. A key feature of the Mössbauer results that were used for this interpretation is that the resonance due to the shallow Sn_{Ga} site remains at a significant fraction (35-40 %) of the total in the range of x where maximum DX formation occurs. The DX fraction is indicated by the shaded area of figure 7. This provides evidence that the Sn DX center is a multi-electron trap since localization of a single electron would cause the disappearance of the Sn_{Ga} resonance. One problem with the interpretation [67] is that the DX center resonance was attributed to only one of the two fitted lines (line 3 on figure 7). This appears inconsistent with the proposed atomic-scale nature of the defect [42, 67] which should produce a quadrupole split signal.

High pressure Mössbauer experiments have very recently been reported [27] that confirm the previous identification Sn DX centers [23], and provide strong support for localization of two or more electrons in the Sn DX ground state. A ^{119}Sn -doped GaAs layer grown by MOVPE, previously characterized by Hall measurements to have a free carrier density of $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and by Mössbauer measurements to have a total Sn concentration of $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [22], was subjected to pressures of up to 4.8 GPa. As shown in figure 8, new resonance appeared with an isomer shift of 2.6 mm/s, in close agreement with the value associated with the Sn DX center in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [23] (Table II). This rules out

the possibility that only line 3 in figure 6 is due to Sn DX centers [67]. Also, the Sn_{Ga} resonance fraction remained near 50 % even at the highest pressure where essentially 100 % localization of the conduction electrons is expected. Detailed spectral analysis was made on the basis of two types of fits to the data and the results were interpreted under two assumptions [27]: one which attributed a quadrupole-split resonance to the DX center (as indicated in figure 8), even at zero pressure and one which attributed a single-line resonance to the DX center formed only at high pressure. Both assumptions require each DX center to trap more than one electron in order to be consistent with the Hall data. However, as was the case for the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ study [23], the issue of a large symmetry-breaking lattice relaxation is not yet resolved since the pressure-induced resonance could be adequately fitted without requiring a quadrupole doublet.

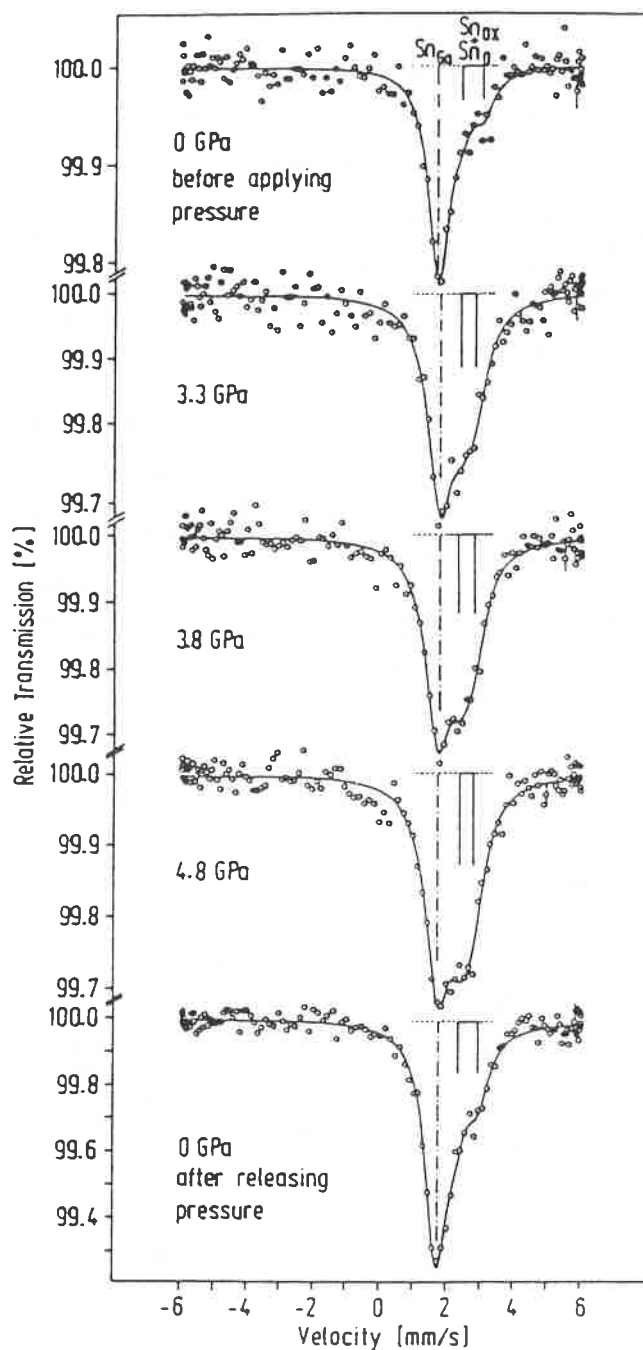


FIGURE 8. - ^{119}Sn Mössbauer spectra from ^{119}Sn -doped GaAs absorber under high pressure. The enhanced resonance near 2.6 mm/s produced by pressure is similar to the enhanced resonance caused by Al alloying shown in figure 6 and is attributed to Sn DX centers (from ref. 27).

V. Isomer Shift

For ^{119}Sn , changes in $\rho(0)$ are produced primarily by change in the 5s-like valence electron occupation number n_s , although substantial changes in 5p-like and 5d-like occupation number n_p and n_d change $\rho(0)$ because of their shielding effect on 5s-electrons. In solids, the occupation numbers of valence electrons are non-integers and realistic numbers should be deduced from band structure calculations. Recently Svane [68] and Antoncik [69, 70] calculated $\rho(0)$ in several compounds containing tin in an effort to establish the proportionality constant between δ and $\rho(0)$. Their calibration will be used as a starting point for discussing the electronic structure of Sn in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Figure 9 shows the δ vs $\rho(0)$ correlation for different tin compounds together with the calculated electronic configurations. Since a detailed theoretical investigation of the electronic structure of Sn in (GaAl)As is beyond the scope of the present paper, we use an approximation discussed by Antoncik.

$$\rho(\text{Sn})(n_s, n_p) = 61.0 n_s - 8.25 n_s^2 - 3.3 n_s n_p \quad (12)$$

which is found to give a reasonable agreement between δ and the theoretical fit of Svane and Antoncik [69] (squares on figure 9). Equation (12) will be used in the following discussion as an approximate means of estimating the Sn electronic structure.

V.1. Electronic structure of SnGa and SnAl in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

The electronic configurations of Ga and As in GaAs deduced from a tight binding approximation are $5s^{1.48} 5p^{1.38}$ and $5s^{1.54} 5p^{3.60}$ [71] respectively. When an atom acts as an electrically active impurity in a semiconductor the correct evaluation of its electronic configuration should involve compression effects. Furthermore, the electronic structure of the host semiconductor and its influence on the impurity are to be taken into account also. These features have been discussed by Gu [73] and his main conclusions can be summarized as follows: In the case of Sn_{Ga} in GaAs, it is of very little importance whether this level is occupied or not; the wave function associated with a shallow donor is highly delocalized and does not contribute to $\rho(0)$. The best agreement with δ corresponds to Sn donors having three valence electrons and transferring no charge to the neighbouring As atoms. Then, in this evaluation the occupancy numbers of Sn_{Ga} in GaAs are $5s^{1.28} 5p^{1.72}$ and the corresponding δ calculated according to Eqs. (4) and (12) is plotted in figure 9. The electronic structure of Sn_{As} in AlAs was estimated to be $5s^{1.21} 5p^{1.26} 5d^{0.12}$. Antoncik and Gu [70] discussed the limits of validity of their evaluation; they argue that the lack of relevant information on the compression effect does not allow one to give a unique value for $U(\text{Sn})$ the extra potential produced in the Hamiltonian by the Sn impurity. A redistribution of the electrons of the Sn atom could also be restricted to $\delta n_s(\text{Sn}) + \delta n_p(\text{Sn}) = 0$: in this case the deduced occupation numbers for Sn_{Ga} would be $5s^{1.19} 5p^{1.67}$ which gives the same value for $\rho(0)$ (figure 9).

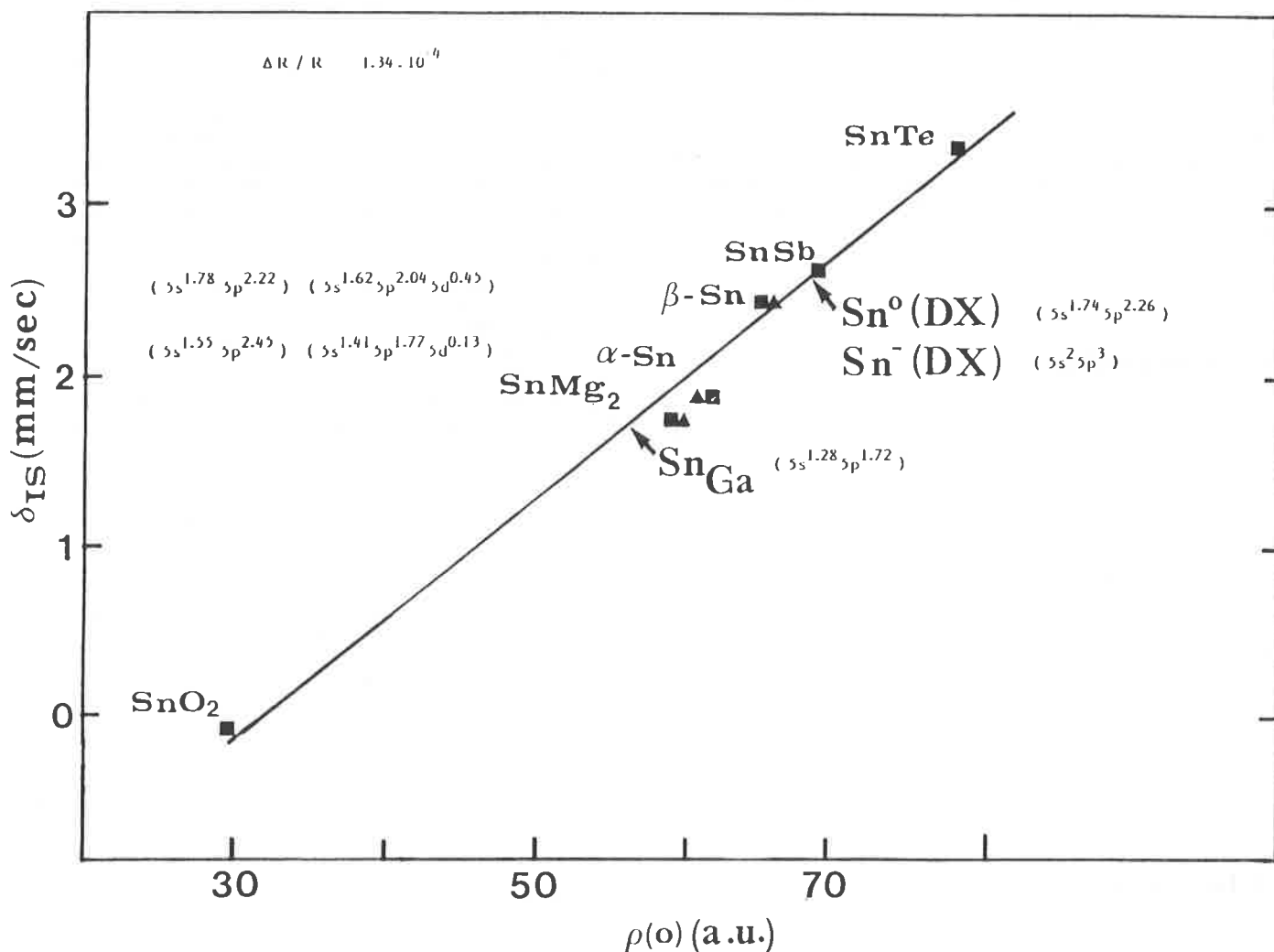
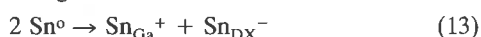


FIGURE 9. - Measured IS in tin compounds vs the calculated electron densities - occupation numbers are given according to Svane [68] or calculated in a light binding approximation.

V.2. Electronic Structure of Sn DX-center in $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$

The information brought by MS is that the DX centers attributed to lines 2 and 3 in figure 5 for $x = 0.3 - 0.4$ could be either ; (i) a single substitutional atom with a quadrupole splitting ; (ii) two or more deep Sn-related centers in undistorted symmetry ; or (iii) even a distribution of similar centers. In all cases the electronic structure is quite different from that of the Sn_{Ga} shallow donors (SD). The occupancy numbers of 5s electrons in DX centers - deduced from Eqs. (4) and (12) and δ values of lines 2 and 3 - exceed by 0.4 to 0.6 electron those of the Sn_{Ga} (Sd). As suggested by various atomic-scale DX models, the hybridization of s and p orbital in DX centers is completely different from the SD, and even different from donors tied to the X valley (like Sn in AlAs). Thus photoionization of a DX center involves not only the transfer of an electron to the Γ valley, but also a bond reconstruction. If we assume a unique Sn - DX center, then lines 2 and 3 correspond to a quadrupole splitting. In this case, $\delta = 2.67$ mm/s, $\Delta = 0.6$ mm/s. According to Eqs. (4) and (12) the electronic structure would be $5s^{1.74} 5p^{2.25}$, and the observed quadrupole splitting means that a significant local distortion of the As surrounding occurs. This is in agreement with DX models involving local distortion [44-47]. However, the information brought by the IS should be reconsidered as discussed in III on the assumption that the DX center traps more than one electron. It should be pointed out that the population of remaining Sn_{Ga} in either $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $x > 0.3$ or GaAs for $p > 3$ GPa is much higher than predicted from the classical behaviour of DX states, i.e., for $x = 0.4$ or $p = 4$ GPa, at low temperature all n-type impurities give DX centers, n_{SD} is almost zero. Thus, the remaining population of Sn_{Ga} should be Sn_{Ga}^+ according to :



Whether the free electron coming from Sn is present or not, does not change the value of δ for SD(Sn_{Ga}). Assuming, for simplicity an unique DX center with $\Delta = 0.6$ mm/s, the straightforward calculation of n_s and n_p from Eq. (12) gives for the DX center, i.e., Sn_{DX}^- (with large lattice relaxation), $5s^2 5p^3$.

VI. Conclusion

In conclusion, the value of Sn as DX state, whatever the model (positive or negative U center) means that hybridization of s and p orbital is completely different from the shallow donor. Furthermore, most likely, Δ is different from 0 and this means that a significant local distortion of the As surrounding occurs. Under photoionization, one or possibly two electrons are transferred to the Γ valley, and a bond reconstruction around the Sn atom occurs. Thus, MS has proven to be a pertinent method for studying impurities in semiconductors, even to deduce electronic structure and also to assess their stability in the case of substitutional Sn in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ and in GaAs under hydrostatic pressure.

Acknowledgements : Discussions with Dr J. Moser regarding external magnetic fields are gratefully acknowledged.

References

[1] D.V. Lang, in *Deep Centers in Semiconductors* (S.T. Pantelides ed.), Gordon and Breach, New York, **1985**, p. 489 ; *Physics of DX centers in GaAs Alloys* (J.C. Bourgoin, ed.), *Sci-Tech*.

- Publication*, **1990** ; P.M. Mooney, *J. Appl. Phys.*, **1990**, *67*, R1 ; K. Khacharyan and K. Malloy, to be published, **1990** ; D.V. Lang, R.A. Logan, M. Jaros, *Phys. Rev. B*, **1979**, *19*, 1015.
- [2] A.J. SpringThorpe, F.D. King, A. Becke, *J. Electron Mater.*, **1975**, *4*, 101.
- [3] A.K. Saxena, *Phys. Status Solidi B*, **1979**, *96*, K77 ; *Appl. Phys. Lett.*, **1980**, *36*, 79 ; *J. Phys. C*, **1980**, *13*, 4323 ; *Phys. Status Solidi B*, **1981**, *105*, 777.
- [4] H.J. Lee, L.Y. Juravel, J.C. Woolley, A.J. SpringThorpe, *Phys. Rev. B*, **1980**, *21*, 659.
- [5] N. Lifshitz, A. Jayaraman, R.A. Logan, H.C. Card, *Phys. Rev. B*, **1980**, *21*, 670.
- [6] N. Chand, T. Henderson, J. Klem, W. Ted Masselink, R. Fisher, Y.C. Chang, H. Morkoç, *Phys. Rev. B*, **1984**, *30*, 4481.
- [7] E. Shubert, K. Ploog, *Phys. Rev. B*, **1984**, *30*, 7021 ; H. Künzel, K. Ploog, P.L. Zhou, *J. Electron. Mater.*, **1984**, *13*, 281.
- [8] T.N. Theis, in *Proceedings of the 14th International Symposium on GaAs and Related Compounds*, IOP Conf. Ser. Proc. n° 91, (A. Christou, H.S. Rupprecht, eds), IOP, Bristol, **1988**, p. 1.
- [9] M. Watanabe, H. Maeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1984**, *23*, L734.
- [10] M. Mizuta, K. Mori, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 1043.
- [11] A.R. Regel, P.P. Seregin, *Sov. Phys. Semicond.*, **1984**, *18*, 723.
- [12] D. L. Williamson, *Hyp. Int.*, **1988**, *40*, 249.
- [13] A. Nylandsted-Larsen, J.W. Pertersen, G. Weyer, *Mat. Sci. Forum*, **1989**, *38-41*, 1137.
- [14] G.K. Wertheim, *Mössbauer Effect : Principles and Applications*, Academic press, New York, **1964**.
- [15] V.I. Goldanskii, R. Herber eds, *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1968**.
- [16] L. May, eds, *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy*, Plenum Press, New York, **1971**.
- [17] A.H. Muir Jr., K.J. Ando, H.M. Coogan, eds, *Mössbauer Effect Data Index 1958-1966*, Interscience, New-York, **1966**.
- [18] J.G. Stevens, V.E. Stevens, P.T. Deason Jr., A.H. Muir Jr., H.M. Coogan, R.W. Grant, eds., *Mössbauer Effect Data Index 1966-1968*, IFI/Plenum, New York, **1975**.
- [19] J.G. Stevens, V.E. Stevens, *Mössbauer Effect Data Index 1969-1976*, IFI/Plenum, New York, **1970-1978**.
- [20] *Mössbauer Effect Reference and Data Journal*, Mössbauer Effect Data Center, University of North Carolina, Ashville, **1978** to present.
- [21] D.L. Williamson, *J. Appl. Phys.*, **1986**, *60*, 3466.
- [22] D.L. Williamson, P. Gibart, B. El Jani, K. N'Guessan, *J. Appl. Phys.*, **1987**, *62*, 1739.
- [23] P. Gibart, D.L. Williamson, B. El Jani, P. Basmaji, *Phys. Rev. B*, **1988**, *38*, 1885.
- [24] D.L. Williamson, P. Gibart, *J. Phys. C.*, **1981**, *14*, 2517.
- [25] D.L. Williamson, M. Kowalchik, A. Rocher, P. Gibart, *Rev. Phys. Appl.*, **1983**, *18*, 475.
- [26] P. Gibart, D.L. Williamson, B. El Jani, P. Basmaji, in *Proceedings of the 14th Int. Symposium on GaAs and Related Compounds*, IOP Conf. Ser. Proc. N° 91, (A. Christou, H.S. Rupprecht, eds), **1988**, 377.
- [27] P. Gibart, D.L. Williamson, J. Moser, P. Basmaji, *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, *65*, 1144.
- [28] G. Meyer, J.W. Petersen, S. Damgaard, H.L. Nielsen, J. Heinemeier, *Phys. Rev. Lett.*, **1980**, *44*, 155.
- [29] O.H. Nielsen, F.K. Larsen, S. Damgaard, J.W. Pertersen, G. Weyer, *Z. Phys. B*, **1983**, *52*, 99.
- [30] J.W. Petersen, G. Weyer, H. Loft Nielsen, S. Damgaard, W.J. Choyke, H. Andreasen, *Hyp. Int.*, **1985**, *23*, 17.
- [31] K. Bonde-Nielsen, H. Grann, H. Haas, F.T. Pedersen, G. Weyer, in *13th Int. Conf. on Defects in Semiconductors*, (L.C. Kimerling and J.M. Parsey Jr., (eds), AIME, New York, **1985**, 1065.
- [32] S.J. Pearton, J.S. Williams, K.T. Short, S.T. Johnson, D.C. Jacobsen, J.M. Poate, J.M. Gibson, D.O. Boerma, *J. Appl. Phys.*, **1989**, *65*, 1089.
- [33] L. Niesen, D.O. Boerma, Z. Yi Qun, *Hyp. Int.*, **1987**, *35*, 729.
- [34] G. Langouche, D. Schroyen, H. Bemelmans, M. Van Rossum, W. Deraedt, M. de Potter, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **1988**, *104*, 527.

- [35] G. Langouche, H. Bemelmans, J. Odeurs, G. Borghs, M. de Potter, W. Deraedt, M. Van Rossum, in Proc. 15th Int. Conf. on Defects in Semiconductors, Budapest, 1989, in press.
- [36] S. Margulies, J.R. Ehrman, *Nucl. Instrum. Meth.*, **1961**, *12*, 131.
- [37] G.K. Shenoy, F.E. Wagner, eds., Mössbauer Isomer Shifts, North-Holland, Amsterdam, 1978.
- [38] A. Svane, E. Antoncik, *Phys. Rev. B*, **1986**, *34*, 1944.
- [39] P.A. Magill, L.D. Roberts, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 399.
- [40] S.L. Ruby, G.K. Shenoy, in ref. [37], p. 617.
- [41] D.V. Lang, R.A. Logan, M. Jaros, *Phys. Rev. B*, **1979**, *19*, 1015.
- [42] J.A. Van Vechten, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1985**, *46*, 83.
- [43] K. Kobayashi, Y. Uchida, H. Nakashima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1985**, *24*, L928.
- [44] A. Oshiyama, S. Ohnishi, *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*, 4320.
- [45] T.N. Morgan, *Phys. Rev. B*, **1986**, *34*, 2664.
- [46] H. Hasegawa, H. Ohno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1986**, *25*, L319.
- [47] D.J. Chadi, K.J. Chang, *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, *61*, 873 ; *Phys. Rev. B*, **1989**, *39*, 10063.
- [48] M. Van Rossum, I. Dezi, K.C. Mishra, T.P. Das, A. Coker, *Phys. Rev. B*, **1983**, *28*, 6086.
- [49] M. Van Rossum, G. Langouche, K.C. Mishra, T.P. Das, *Phys. Rev. B*, **1983**, *28*, 6086.
- [50] T.C. Gibb, *J.C.S. Dalton Trans.*, **1978**, 743 ; T.W. Guettinger, D.L. Williamson, *Phys. Rev. B*, **1979**, *20*, 3938.
- [51] W. Kündig, *Nucl. Instrum. Meth.*, **1967**, *48*, 219.
- [52] E.A.A. Görlich, K. Latka, J. Moser, *Hyp. Int.*, **1989**, *49*, 723.
- [53] A.H. Muir Jr. in Mössbauer Effect Methodology, Vol. 4, (I.J. Gruverman, Ed.), Plenum, New York, 1968, p. 75.
- [54] G. Weyer, S. Damgaard, J.W. Petersen, J. Heinemeier, *J. Phys. C*, **1980**, *13*, L181.
- [55] M.A. Ryan, M.W. Peterson, D.L. Williamson, J.S. Frey, G.E. Maciel, B.A. Parkinson, *J. Mater. Res.*, **1987**, *2*, 528.
- [56] D.V. Lang, R.A. Logan, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, *39*, 635.
- [57] R.J. Nelson, *Appl. Phys. Lett.*, **1977**, *31*, 351.
- [58] V. Narayaramurti, R.A. Logan, M.A. Chin, *Phys. Rev. Lett.*, **1979**, *43*, 1536.
- [59] J.C.M. Henning, J.P.M. Ansems, *Semicond. Sci. Technol.*, **1987**, *2*, 1.
- [60] E. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1986**, *25*, L643.
- [61] H.P. Hjalmarson, T.J. Drumond, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, *48*, 656.
- [62] J. Bourgoin, A. Mauger, *Appl. Phys. Lett.*, **1988**, *53*, 749.
- [63] F. Bassani, G. Ladonisi, B. Preziosi, *Rept. Prog. Phys.*, **1974**, *37*, 1099.
- [64] B. Balland, R. Blondeau, L. Mayet, B. Decremoux, P. Hirtz, *Thin Solid Films*, **1980**, *65*, 275.
- [65] P.M. Mooney, N.S. Goswell, P.M. Soloman, S.L. Wright, *Mater. Res. Symp. Proc.*, **1985**, *46*, 403.
- [66] P.M. Money, T.N. Theis, S.L. Wright, *Appl. Phys. Lett.*, **1988**, *53*, 2546.
- [67] J.A. Van Vechten, *J. Phys., Condensed Matter*, **1989**, *1*, 5171.
- [68] A. Svane, E. Antoncik, *Phys. Rev. B*, **1986**, *34*, 1944 ; *Phys. Rev. B*, **1987**, *35*, 4611.
- [69] E. Antoncik, *Phys. Stat. Sol. B*, **1977**, *179*, 605.
- [70] E. Antoncik, B.L. Gu, *Physica Scripta*, **1982**, *25*, 836.
- [71] B.L. Gu, *Thesis*, Aarhus University, 1982.

A. Vantomme¹,
M.F. Wu²
G. Langouche

The Formation of Surface and Buried Co-Silicides

I. Introduction

In recent years, Co-silicides have been the object of very intensive studies [1-11]. A substantial amount of effort has especially been devoted to the investigation of CoSi₂. Both surface and buried layers of CoSi₂ have been of interest for applications in microelectronics, due to their high thermal stability, their very low resistivity (15-20 μΩcm at room temperature) and their small lattice mismatch to Si (only 1.2 %). Thin surface layers are very interesting as low resistance contact layers to Si. Buried layers, on the other hand, being semiconductor-metal-semiconductor (SMS) structures, are attractive for novel device applications, such as metal base transistors and three-dimensional devices [12-14].

Surface silicide layers can be obtained by furnace annealing of Co-covered Si single crystals, by annealing of high dose Co-implanted Si single crystals, by molecular beam epitaxy (MBE), by ion beam mixing (IBM). The first example of a buried Co-silicide layer was realized by a two step epitaxial growth of a CoSi₂ and a Si layer sequentially on a Si substrate with MBE [4]. White *et al* [5] first successfully synthesized a heteroepitaxial Si/CoSi₂/Si structure by high dose Co implantation in a Si substrate (IBS : ion beam synthesis), resulting in monocrystalline buried CoSi₂ layers with sharp interfaces and with better electrical transport properties than those grown by more conventional techniques. In most cases, implantation energies around 200 keV are used. The lowest energy used is 100 keV [6, 7]. From the point of view of applications, it is more interesting to use thinner buried CoSi₂ layers [12]. Thinner films can be obtained by lowering the implantation energy. However, owing to the higher sputtering yield and the smaller projected range when using lower implantation energies, one might form surface CoSi₂ layers instead of buried layers. Moreover, to be suitable for applications, the thermal stability of these layers should be investigated in detail.

In principle, if the thickness of the epitaxial CoSi₂ layer is below a critical value t_c , the lattice mismatch will be completely accommodated by elastic strain and the epitaxial growth will be pseudomorphic. Otherwise, the lattice mismatch will be partially accommodated by the strain and partially by misfit dislocations near the interface. We used channeling spectroscopy and X-ray rocking curve measurements to determine the strain in our samples.

Another interesting phenomenon to be studied is the orientation of epitaxial silicide layers. Two orientations can exist on Si<111> : type A, which has exactly the same orientation as the substrate, and type B, which is rotated by 180° about the surface normal <111> axis. It has been checked what type of orientation can be obtained by implantation technique, and how this orientation can depend on the CoSi₂ layer thickness.

To investigate these silicide/silicon structures, several techniques

have been combined, such as Rutherford backscattering spectroscopy - RBS - (relative composition, interface abruptness, layer thicknesses), channeling spectroscopy (crystalline quality, strain, orientation), cross section transmission electron microscopy - TEM - (crystalline quality, interface abruptness, layer thicknesses, orientation), electrical measurements (resistivity, thermal stability), X-ray rocking curve measurements (strain, orientation). These techniques, which give a more macroscopic (averaged in space) information, were combined with Mössbauer spectroscopy, a method which gives a more local (microscopic) information, and thus can distinguish between different chemical phases.

II. Experimental

All Mössbauer spectra were measured at room temperature, using a single line absorber of 0.5 or 1.0 mg/cm² ⁵⁷Fe SFC (sodium ferrocyanide). The isomer shifts values were converted to absorber isomer shifts relative to α-iron.

A 2 MeV He⁺ beam produced by a 5SHD-2 Pelletron is used for the RBS and channeling measurements with normal scattering geometry. To improve the depth resolution, glancing-angle geometry was sometimes used as well.

The resistivity measurements are carried out with a standard four-point-probe technique. The probes are formed by thin (30 μm diameter) Al alloy (99 % Al + 1 % Si) wires which are mounted on the sample with an Ultrasonic Wire Bouncer. Measurements are made down to 0.5 K in a conventional ³He resistivity cryostat. For the high-temperature measurements (10 < T < 300 K), a ⁴He flow cryostat is used.

The X-ray rocking curve measurements were done with a computer-controlled 12 kW rotating anode Rigaku DMax II system, equipped with a flat pyrolytic carbon monochromator, and using a CuK_α (λ = 1.5418 Å) source. All the diffraction spectra were measured with a divergence slit of 1/6°, a receiving slit of 0.3 mm and a scattering slit of 1.2°. Typical counting times were between 1 and 20 seconds, stepping intervals were always 0.01° 2θ.

III. Results and discussion

III.1. Surface silicide layers by annealing of Co-covered Si

Surface Co-silicide layers were formed by furnace annealing (for 1 hr under H₂) of Co-covered Si single crystals. An 80 nm thick

Instituut voor Kern - en Stralingsfysika, University of Leuven, B-3001 Leuven, Belgium.

¹ Research Assistant, NFWO (National Fund for Scientific Research, Belgium).

² On leave from the Peking University, Beijing, China.

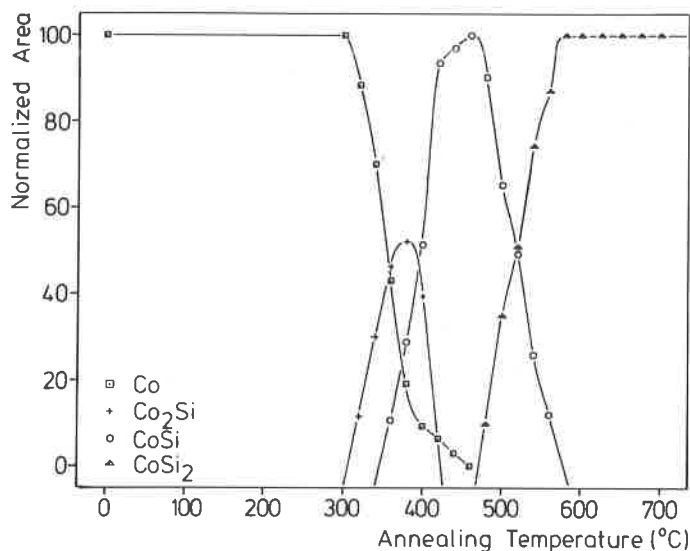


FIGURE 1. - The normalized area of the various components in the formation of Co-silicide surface layers on Si as a function of annealing temperature, as deduced from the Mössbauer spectra.

Co-layer was magnetron sputtered onto a Si<100> substrate. ^{57}Co was then implanted with a total dose of 3×10^{14} atoms/cm² and an energy of 80 keV. This gives rise to an implantation range of about 24 nm, with a width of 16.5 nm [15]. The Mössbauer spectra are therefore representative for the behavior of the Co-layer.

After each annealing step of the Co-covered Si sample, we compared the obtained Mössbauer spectrum with the known [16] spectra of the various Co-silicides. Figure 1 compiles the results of all our spectra. It shows that after annealing at temperatures up to 300 °C, no silicides are formed yet, resulting only in a magnetically split spectrum of ^{57}Fe in Co, with a magnetic field of 318(3) kG. From the relative amplitudes of the lines, we calculated $\theta = 86^\circ 42'$ (θ is the angle between the magnetic field and the gamma ray direction, normal to the sample). Thus, there is a strong preferential magnetization along the plane, as can be expected for thin films. After annealing at higher temperatures (up to 900 °C), Co_2Si , CoSi and CoSi_2 are formed subsequently. It is a remarkable fact that two different Co-silicides can grow simultaneously: between 350 °C and 425 °C Co_2Si and CoSi coexist, and between 475 °C and 575 °C CoSi and CoSi_2 are formed together. This phenomenon has only been observed for two transition metal silicides, namely for Co and Pt [2].

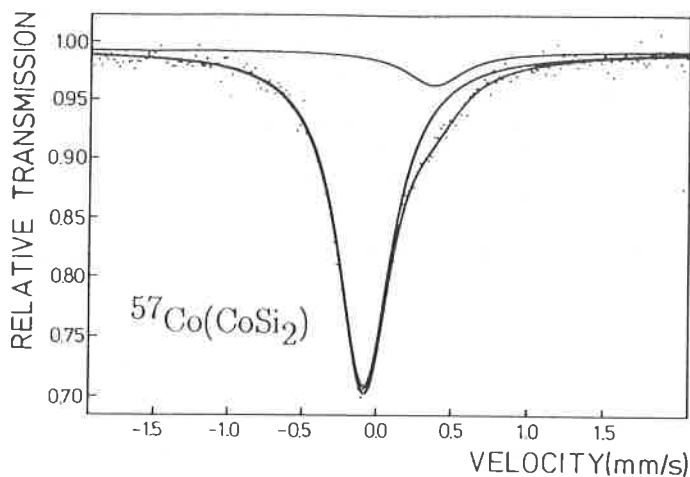


FIGURE 2. - ^{57}Fe Mössbauer spectrum of a source of ^{57}Co implanted in CoSi_2 versus a single-line ^{57}Fe -in-ferrocyanide absorber. For easy comparison with fig. 7, we have changed the sign of the velocity scale as if it were an absorber experiment.

RBS measurements were performed simultaneously and confirmed fully our temperature dependent Mössbauer study. These RBS-data further show that the various silicide layers are formed in parallel layers on top of the Si-substrate. A more detailed study of these surface layer experiments is given in [17].

A surprising observation is that, although CoSi_2 has a cubic lattice (CaF_2) and thus is expected to give rise to a single line Mössbauer spectrum, we always find a broad side resonance next to the dominating single line (Fig. 2), the origin of which is not completely understood. Some possible interpretations will be discussed further (§ III.3).

III.2. Buried and surface CoSi_2 layers by ion implantation

The formation of buried and surface CoSi_2 layers by ion implantation

Si <111> samples are implanted with Co ions with implantation energies of 30, 50, 70 and 160 keV in a temperature range from 300 °C to 400 °C and a vacuum of 10^{-6} Torr. In order to form a buried and continuous CoSi_2 layer, the doses are chosen to be slightly larger than their critical values [6, 7]. To form surface CoSi_2 layers, implantations are performed with doses about twice the values used for buried layers. For Mössbauer spectroscopy studies, the ion beam consisted of ^{59}Co , alternated with small fractions (< 1 %) of ^{57}Co .

A two-step annealing process, normally 600 °C for 1 hr followed by 1 000 °C for 1/2 hr is used to form the layers. Generally, we used conventional furnace annealing with an ambient of flowing N_2/H_2 ($\text{H}_2 \sim 25\%$) gas. In some cases rapid thermal processing in a N_2 ambient is also used.

As an example, we consider a sample which was implanted with 0.9×10^{17} Co/cm² at 70 keV. The Mössbauer spectrum of the as-implanted sample at 350 °C contains lines of various silicides, formed after implantation. The dominant single line at relative velocity $v = -0.09(5)$ mm/s indicates that most of the Co has reacted with Si by forming precipitates with a local stoichiometry similar to CoSi_2 . However, the resonances at positive velocity side show the existence of other local phases as well (Co_2Si , CoSi , interstitial Co, ...).

The RBS spectrum shows a Co-implantation profile with a nearly Gaussian shape, and a Co-peak concentration of only 22 %, which is not enough to form a continuous (macroscopic) CoSi_2 layer. The rather high minimum yield of the aligned spectrum ($\chi_{\text{min}} = 50\%$) indicates that the sample is still heavily damaged. Combining these channeling results with those of the Mössbauer measurements, we can conclude that after implantation, microscopic precipitates of various silicides are formed, the largest part being CoSi_2 .

The spectrum taken after annealing at 600 °C is the same as in the case of surface CoSi_2 -layers on Si (Fig. 2), which means that we have the same kind of anomaly as in the former case. The RBS spectrum confirms the occurrence of a buried continuous CoSi_2 layer. However, when we measure in channeling geometry, it is found that the minimum yield $\chi_{\text{min}} = 25\%$, indicating that a good quality single crystal is not yet obtained. Only after annealing at 1 000 °C, the χ_{min} drops to 5 % (fig. 3). Considering this enormous improvement of the crystalline quality, it is a surprising fact that the Mössbauer spectrum doesn't change at all: the same type of spectrum as in figure 2 is obtained. This final improvement is therefore mainly long range reordering whereas the short range configuration, probed by Mössbauer spectroscopy, does not change any more.

Table I summarizes the results of various implantation energies. It shows that with lower energies, it is still possible to form continuous CoSi_2 layers, buried under a Si top layer (even with an implantation energy as low as 30 keV).

A cross section TEM picture corroborates that finally, after the

TABLE I. - Epitaxial CoSi_2 layer identifications, preparation conditions and properties.

Sample	Condition of preparation	Annealing	Surface or buried	χ_{min} (%)	Thickness (nm)	$\Delta\Psi$ ($\pm 0.03^\circ$)	ϵ_x^\pm ($\pm 0.03\%$)	Type A (%)
1	SPE grown at 650 °C	950 °C, 30' + 1 000 °C, 30'	Surface	8	54	0.24°	- 1.66 %	1.6
2	0.47×10^{17} Co/cm ² 30 keV at 300 °C	600 °C, 60' + 1 000 °C, 30'	Buried	3	20	0.31°	- 1.90 %	30
3	0.58×10^{17} Co/cm ² 40 keV at 300 °C	600 °C, 60' + 1 000 °C, 30'	Buried	3	24	0.30°	- 1.87 %	87
4	0.86×10^{17} Co/cm ² 70 keV at 310 °C	600 °C, 60' + 1 000 °C, 30'	Buried	3	36	0.30°	- 1.82 %	99.6
5	1.40×10^{17} Co/cm ² 50 keV at 300 °C	600 °C, 60' + 1 000 °C, 30'	Surface	3	47	0.30°	- 1.87 %	99.8
6	0.94×10^{17} Co/cm ² 30 keV at 300 °C	600 °C, 60' + 1 000 °C, 30'	Surface	6	36	0.31°	- 1.90 %	100

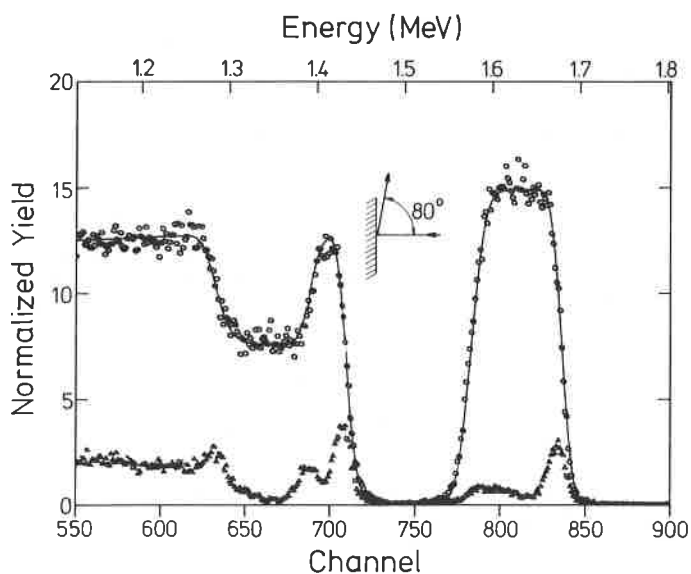


FIGURE 3. - RBS spectra of a buried CoSi_2 layer, after annealing at 1 000 °C. ● random ; + aligned ; - RBS simulation.

two step annealing, we obtain a monocrystalline and continuous buried layer with sharp interfaces (the interface roughness is estimated to be only about 15 Å).

The resistivity ρ of CoSi_2 at room temperature is 15-20 $\mu\Omega\text{cm}$ which is much lower than that of Co_2Si and CoSi , so the resistivity measurements is also helpful to identify the phase of the buried layer. The $\rho(330\text{ K})$ value of 15.5 $\mu\Omega\text{cm}$ and a residual resistance ratio $\rho(300\text{ K})/\rho(4.2\text{ K})$ of 5.4 indicate that this buried layer is a CoSi_2 layer with good electrical transport properties (Fig. 4). In addition, the superconducting transition temperature T_c of this buried CoSi_2 layer is measured (full line in the insert of Fig. 4) and, for comparison, of another surface CoSi_2 layer (dotted line) prepared by MBE. They are 1.3 K and 1.25 K respectively and are comparable with the results from others [5, 11].

Thermal stability of buried and surface CoSi_2 layers by ion implantation

Figure 5 shows the RBS spectra of three Co-implanted Si samples (50 keV with a dose of 0.6×10^{17} Co/cm²). It shows that the

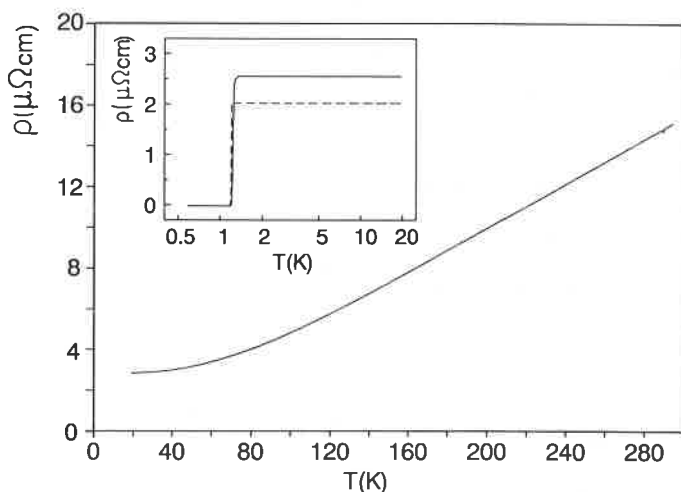


FIGURE 4. - Temperature dependence of the resistivity of a buried CoSi_2 layer formed by implantation. Insert : T_c of the buried layer.

sample after 1 000 °C has a buried layer with abrupt interfaces (Fig. 5a). Moreover, TEM (Fig. 5b) confirmed that a monocrystalline and continuous layers was formed. Figure 5c shows the RBS spectrum of another buried CoSi_2 layer, subsequently annealed at 1 100 °C for 30 min. In comparison with figure 5a, now the Co peak is lower and a tail is obvious, meaning that this annealing starts to change the Co profile of the sample. The corresponding TEM picture (Fig. 5d) shows that the interfaces are no longer as flat as after 1 000 °C annealing, and that voids are observed extending both above and below the buried silicide layer. The formation mechanism of the voids is still unclear. Finally, annealing at 1 200 °C for 5 min changes the Co profile significantly (Fig. 5e) and the TEM picture (Fig. 5f) shows that the continuous layer is broken up into islands distributed on top of the silicon substrate.

A similar study was done for surface CoSi_2 layers formed by ion implantation, and it was found that this kind of layer already breaks up into islands after 30 min annealing at 1 100 °C. Even more, the fact that the layer is broken up changes the resistivity as a function of temperature completely (Fig. 6). Not only $\rho(300\text{ K})$ has increased by about three orders of magnitude, but it also shows a rather complicated electrical behavior instead of a simple metallic one. This layer now has both semiconductor and

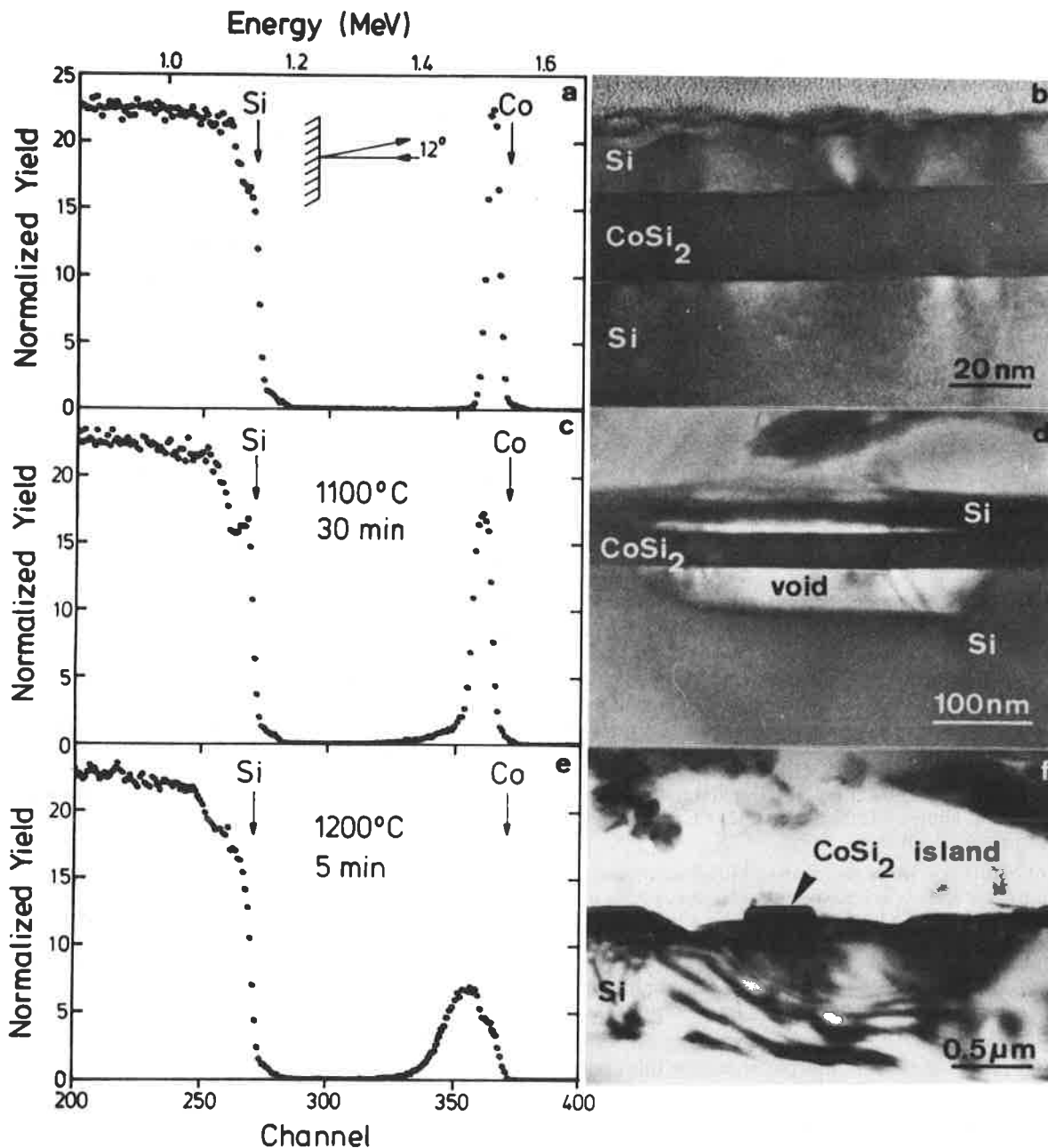


FIGURE 5. - RBS spectra and cross-sectional TEM pictures. (a,b) The buried CoSi₂ layer after annealing at 1 000 °C. (c,d) The buried CoSi₂ layer after further annealing at 1 100 °C for 30 min. (e,f) The broken-up CoSi₂ layer after annealing at 1 200 °C for 5 min.

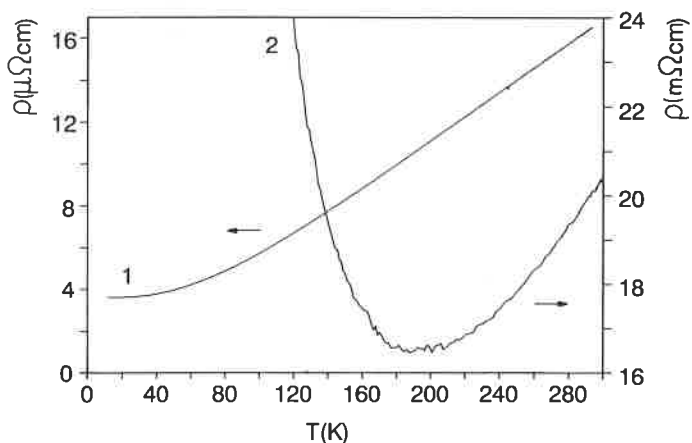


FIGURE 6. - Temperature dependence of resistivity of a surface layer formed by implantation before (curve 1) and after (curve 2) annealing at 1 100 °C for 30 min.

metallic electrical properties : at temperatures higher than 200 K the metallic behavior is more pronounced, whereas at temperatures lower than 200 K the semiconductor electrical behavior is dominant. Measurements on a high temperature annealed MBE CoSi₂ sample [18] showed similar results as in the case of an ion implanted surface sample, confirming the conclusion that buried CoSi₂ layers have a better thermal stability than a surface CoSi₂ layer.

III.3. Comparison of ⁵⁷Fe in CoSi₂ after direct ion implantation and after ion implantation of a radioactive parent

Highly pure MBE-grown CoSi₂ was implanted with 3×10^{15} ⁵⁷Fe atoms/cm² at 40 keV with the target kept at 300 °C. A target from the same MBE-grown sample was implanted under the same conditions with ⁵⁷Co with 1×10^{15} atoms/cm². We compared the emission Mössbauer spectrum of the ⁵⁷Co source with the

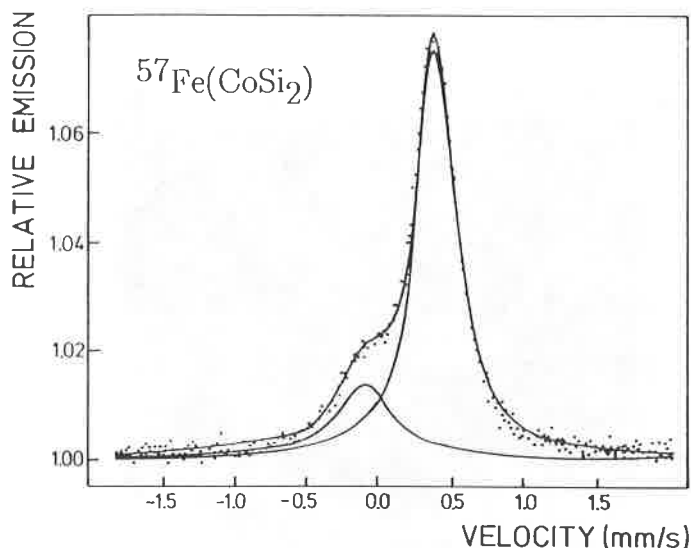


FIGURE 7. - ^{57}Fe Mössbauer spectrum of an absorber of ^{57}Fe implanted at 300 °C into MBE-grown CoSi_2 , using a single-line ^{57}Co -in-Cu source.

absorption spectrum (using a ^{57}Co in Cu single line source) of the ^{57}Fe target, measured by conversion electron Mössbauer spectroscopy.

Figures 2 and 7 show the Mössbauer spectra of the ^{57}Co and ^{57}Fe implanted MBE-grown samples, respectively. Both spectra can be fitted with the same set of parameters. The two observed resonances have isomer shifts of $\delta_1 = -0.09(5)$ mm/s and $\delta_2 = +0.41(5)$ mm/s respectively. The striking observation is that, whereas almost all ^{57}Fe atoms after ^{57}Fe implantation are found with isomer shift δ_2 , almost all ^{57}Co implantation are found with isomer shift δ_1 .

In the case of $^{57}\text{Co}(\text{CoSi}_2)$, the dominating Mössbauer resonance (Fig. 2) with isomer shift δ_1 is considered to be due to ^{57}Fe in the decay of ^{57}Co on regular Co lattice sites in cubic CoSi_2 [4-6]. The origin of the second resonance is much harder to account for. Its isomer shift is close to the value measured for CoSi , but careful X-ray analysis could not detect any crystalline trace of this phase. It cannot even be associated with the implantation process as it also appears after diffusion in bulk CoSi_2 .

We can tentatively propose two interpretations for this anomalous resonance :

1 - It is associated with ^{57}Fe atoms in the decay of ^{57}Co atoms in a lattice configuration which is different from the normal substitutional Co atoms in CoSi_2 . As the electron density at the ^{57}Fe nucleus is close to the one observed in CoSi , a local deviation from the correct stoichiometry towards a more Co-rich one can be responsible for this.

2 - The ^{57}Co parent atoms are found in a correct CoSi_2 stoichiometry, but an anomalous charge state is stabilized at least during the 200 nanosecond lifetime of the excited Mössbauer state of ^{57}Fe .

When the ^{57}Fe isotope is implanted rather than ^{57}Co , it is a surprising observation to discover (Fig. 7) that a large majority of ^{57}Fe is found with the same hyperfine interaction parameters as the anomalous resonance of the ^{57}Co implantations. So far we do not have extensive data on different types of CoSi_2 implanted with ^{57}Fe , so that we cannot make a full comparison under different conditions. The present observations can somehow fit in both proposed interpretations for ^{57}Co :

1 - During the final relaxation phase of the collision cascade, it can not be excluded that an impurity atom like Fe preferentially ends up in a different local stoichiometric surrounding than (a Co atom in a) regular CoSi_2 . What we then observe is that the local (Co-rich ?) configuration which is preferred by the majority of the Fe atoms is the same as the one preferred by a minority of the Co atoms.

2 - If the two isomer shifts are due to different electronic configurations in the same stoichiometric CoSi_2 , we have to conclude that both are very stable, and that Fe atoms that have been implanted and came to rest long before the Mössbauer experiment prefer a different electronic configuration than the Fe atoms that came into existence only nanoseconds before the Mössbauer experiments.

III.4. Strain and orientation in epitaxial CoSi_2 (111) layers formed by ion implantation

The disilicides NiSi_2 and CoSi_2 have the cubic CaF_2 structure with a lattice mismatch of -0.46% and -1.2% with respect to Si respectively. The misalignment (or kink angle) $\Delta\Psi$ between the relevant axes in the epilayer and in the substrate is a direct measure for the tetragonal distortion ϵ_T caused by the strain :

$$\epsilon_T = \epsilon_r^a - \epsilon_r^t = \Delta\Psi / (\sin\Psi \cos\Psi) \quad (1)$$

where ϵ_r^a and ϵ_r^t are the two components defined relative to d_{LF} (the interplanar spacing of the layer material under free lattice conditions) : $\epsilon_r^t = (d_L^t - d_{LF})/d_{LF}$ and $\epsilon_r^a = (d_L^a - d_{LF})/d_{LF}$. d_L is the spacing of the strained layer. On the other hand, when defined relative to d_S , the substrate spacing, $\epsilon_x^a = (d_L^a - d_S)/d_S$ and $\epsilon_x^t = (d_L^t - d_S)/d_S$ are used. More detailed explanations concerning these components and how they can be measured by channeling spectroscopy or by X-ray rocking curve measurements, are given in [19-23]. According to the definition, it is clear that for a totally coherent or pseudomorphic CoSi_2 layer on a Si substrate, the parallel strain should have a value $\epsilon_r^a = 1.2\%$. This is the case if the epitaxial layer has not reached its critical thickness t_c . Concerning t_c , two theoretical models [24, 25] have been developed. Although the predicted t_c values differ by two orders of magnitude, both models are claimed to be supported by experiments [26].

In the case of epitaxial CoSi_2 (111) layers prepared by IBS, few strain studies have been performed and the results are more consistent than the data obtained on UHV CoSi_2 layers. For implanted layers with thicknesses in the order of 100 nm, a perpendicular strain $\epsilon_x^t = -1.68\%$ was found, which is smaller than -3.5% , the value expected for a completely strained layer [27-28]. As we were able to form CoSi_2 layers as thin as 20 nm by ion implantation, we can study whether our thinner layers have a larger strain or tetragonal distortion or whether they are closer to pseudomorphic growth.

The orientation of epitaxial silicide layers is another interesting phenomenon to be studied. Two orientations exist on Si (111) : type A silicide has the same orientation as the substrate, while type B silicide is rotated 180° about the surface normal $\langle 111 \rangle$ axis. Unlike for NiSi_2 , where the orientation can be controlled, for CoSi_2 layers prepared by UHV procedures on a Si (111) substrate, the type B orientation is always predominant [29]. On the contrary, CoSi_2 layers with a type A orientation can easily be grown by IBS. The questions whether the CoSi_2 layers formed by IBS have always the pure type A orientation, and whether the strain in the CoSi_2 layers will be related with its orientation, as is the case for NiSi_2 layers [30], will be studied.

Strain

The preparation conditions and some properties of the six epitaxial CoSi_2 samples (1-6) are compiled in Table I. With the exception of sample 1, all samples are prepared by ion implantation followed by two step annealing. RBS/channeling and X-ray rocking curve measurements enable to determine the strain and orientation of the epilayers in these samples.

Figures 8 and 9 show the angular scans for the different layers of two samples which contain a surface (sample 5) and a buried (sample 4) CoSi_2 layer respectively. The scans were made around the $\langle 114 \rangle$ axis (left) and the $\langle 110 \rangle$ axis (right) in the $(1\bar{1}0)$ plane of the Si substrate. The angle between the $\langle 114 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ axes of the Si substrate is $2\Psi = 70.52^\circ$, indicating that the

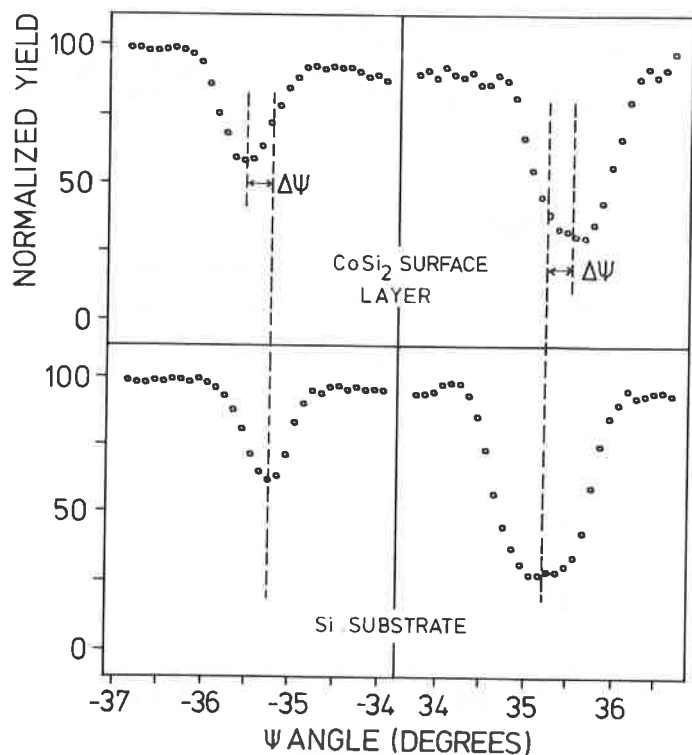


FIGURE 8. - Angular scan around the $\langle 114 \rangle$ (left) and $\langle 110 \rangle$ (right) axes in the $(1\bar{1}0)$ plane of sample 5.

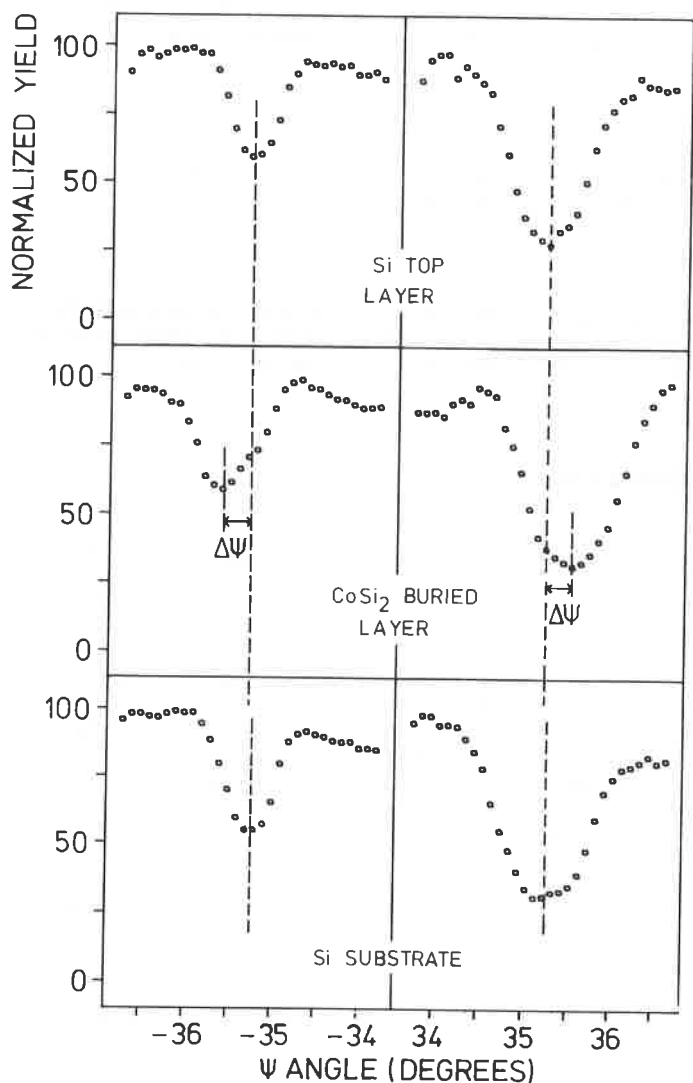


FIGURE 9. - Angular scan around the $\langle 114 \rangle$ (left) and $\langle 110 \rangle$ (right) axes in the $(1\bar{1}0)$ plane of sample 4.

Si substrate is a perfect cubic single crystal free of strain. On the other hand, the angle between these two axes of the epilayer is $2 \times (35.26 + \Delta\Psi)$ with $\Delta\Psi = 0.31^\circ \pm 0.03^\circ$ as shown in Figures 8 and 9 and as listed in Table I. This result indicates that these epilayers are strained with a tensile strain parallel to the interface and a compressive strain perpendicular to the interface. Using eq. (1), a tetragonal distortion $\epsilon_T = (1.15 \pm 0.11) \%$ can be deduced from the measured $\Delta\Psi$. From X-ray rocking curve measurements, the perpendicular strain was found to be $\epsilon_T^\perp = -0.69 \%$. With the assumption of volume conservation for the strained layer, a ϵ_T^\parallel value of $+0.35 \%$ can be deduced. Finally, a value of $\epsilon_T = \epsilon_T^\parallel - \epsilon_T^\perp = (1.04 \pm 0.05) \%$ is obtained, which agrees well with the ϵ_T value calculated from the results of channeling measurements. As listed in Table I, the five ion implanted samples have rather close perpendicular strain values with an average ϵ_T^\perp value of -1.9% , which is larger than in the SPE grown sample, although our epitaxial layers are still far from a completely strained or totally coherent layer.

The strain measurements could eventually be influenced by the steering effect of the He^+ beam, because some of the channeled ions can be steered into misaligned channels after crossing the interface. In contrast to the results of Kohlhof [27] and Barbour [8], we have no indication that our measurements are influenced by this steering effect. This is discussed in [22].

Orientation

Figures 8 and 9 show that when the angular scan is measured around the $\langle 114 \rangle$ axis of the Si substrate, the channeling dips from both the Si substrate and from the CoSi_2 surface and buried layer have the characteristics corresponding to the $\langle 114 \rangle$ axis, i.e. a higher χ_{\min} value and a narrower width. On the other hand, when the scan is around the $\langle 110 \rangle$ axis of the Si substrate, both channeling dips show the same characteristics of the $\langle 100 \rangle$ axis. This confirms that these CoSi_2 layers which are prepared by IBS have the same orientation as their Si substrate, indicating that their orientations are pure type A or predominantly type A. However, when the CoSi_2 layers become rather thin, they were found to contain a mixed A+B type with a comparable amount of both orientations. Because the RBS/channeling technique can not determine the relative amount of type A and type B accurately in an epitaxial layer with mixed A+B type, we applied X-ray rocking curve measurements which have a high sensitivity and accuracy for such orientation determination. The results are listed in the last column of Table I and Figure 10. It can be seen that even a very weak type B component of only 0.2 % (sample 5) can still clearly be detected.

If the relative amount of type A is set out as a function of layer thickness, a strong correlation is found (Fig. 11). When the thickness decreases to 20 nm (sample 2), the relative amount of type B component can be as large as 70 %. Tung [31] pointed out that the dominance of type B orientation in the epitaxial silicide layers formed by UHV procedures can be attributed to its lower interface free energy so that the type B orientation is energetically favored. Unlike the UHV procedure, where the epitaxial CoSi_2 layer is grown layer by layer, the formation of CoSi_2 precipitates with different sizes in the Si substrate is the primary step in the IBS procedure. Bulle-Lieuwma [32] argued that the preferential growth of aligned precipitates causes the formation of continuous epitaxial layers with aligned (type A) orientation. Our results indicate that for thinner buried layers prepared by IBS, interface effects dominate over bulk effects, so that the preferential growth of type A precipitates is suppressed by the influence of the CoSi_2/Si interface, which seems to drive the system preferentially towards a type B orientation as shown in the layers grown by SPE (sample 1).

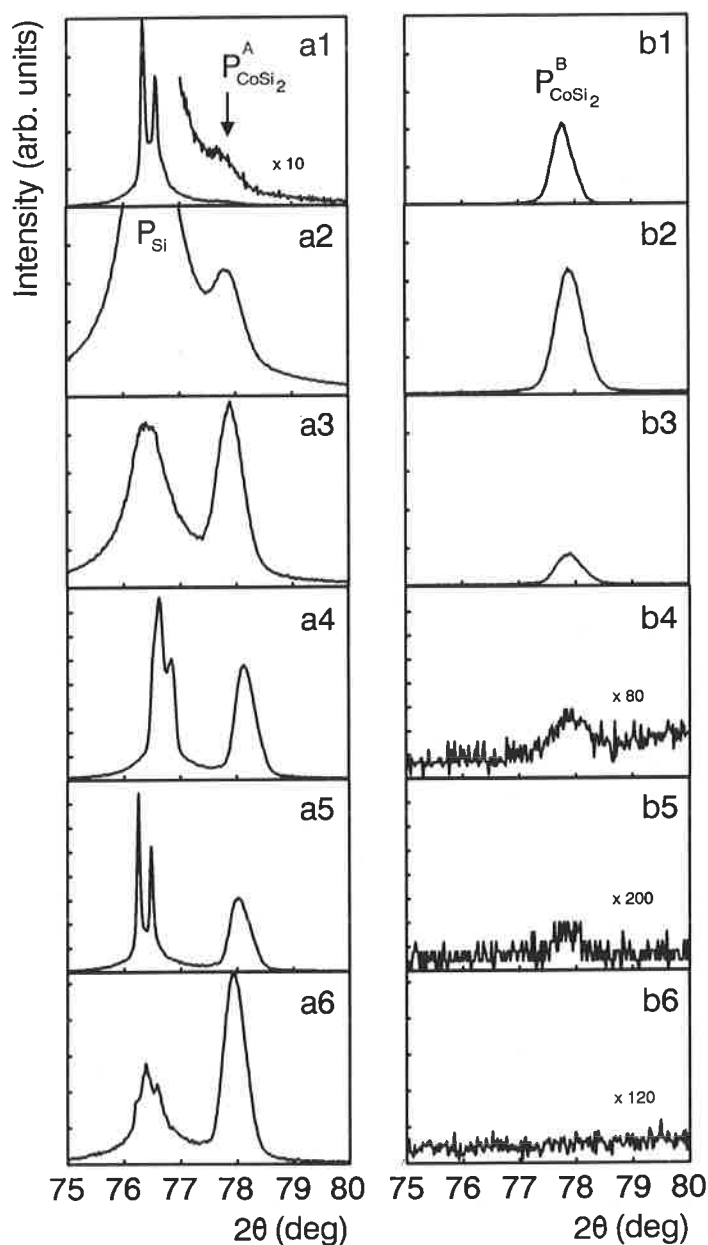


FIGURE 10. - X-ray rocking curves around the $\langle 331 \rangle_{CoSi_2}^A$ axis (a1-a6) and the $\langle 331 \rangle_{CoSi_2}^B$ axis (b1-b6) from the respective samples of Table I. The corresponding a and b curves have the same intensity scale. The splitting of P_{Si} and the asymmetry in $P_{CoSi_2}^{A,B}$ are due to the presence of $K_{\alpha 1}$ and $K_{\alpha 2}$ in the x-ray beam.

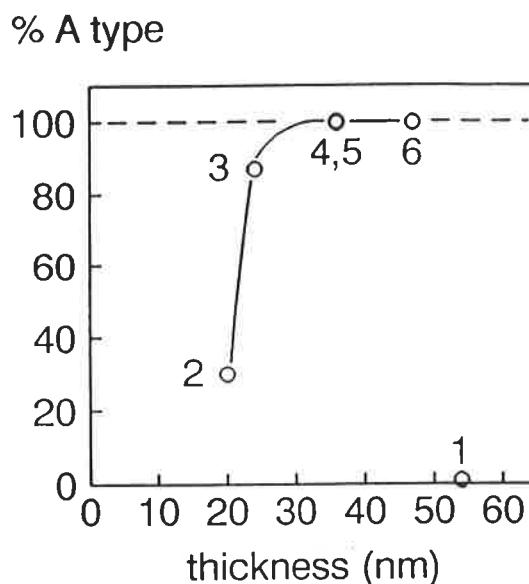


FIGURE 11. - Relative amount of type A $CoSi_2$ prepared by IBS and SPE as a function of the $CoSi_2$ epilayer thickness. The labels refer to the sample identifications in Table I. The line is a guide to the eye.

decreases to less than 36 nm, and reaches a relative amount of 70 % for a layer with a 20 nm thickness.

Acknowledgments : This work was supported by the Belgian IIKW and GOA (Government Concerted Action) projects. The authors would also like to thank J.M. Phillips for providing the MBE-samples.

References

- [1] S.S. Lau, J.W. Mayer, K.N. Tu, *J. Appl. Phys.*, **1978**, *49*, 4005.
- [2] G.J. van Gurp, C. Langereis, *J. Appl. Phys.*, **1975**, *46*, 4301.
- [3] K.N. Tu, G. Ottoviani, R.D. Thompson, J.W. Mayer, *J. Appl. Phys.*, **1982**, *53*, 4406.
- [4] R.T. Tung, J.M. Poate, J.C. Bean, J.M. Gibson, D.C. Jacobson, *Thin Solid Films*, **1982**, *93*, 77.
- [5] A.E. White, K.T. Short, R.C. Dynes, J.P. Garno, J.M. Gibson, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, *50*, 95.
- [6] A.E. White, K.T. Short, R.C. Dynes, J.M. Gibson, R. Hull, *MRS Symp. Proc.*, **1988**, *100*, 3.
- [7] K. Kohlhof, S. Mantl, B. Stritzker, W. Jager, *Nucl. Inst. Methods B*, **1989**, *39*, 276.
- [8] J.C. Barbour, S.T. Picraux, B.L. Doyle, *MRS Symp. Proc.*, **1988**, *107*, 269.
- [9] A.H. van Ommen, W.F.J. Slijkerman, K. Nakagawa, R.J. Smith, J. van der Veen, C.W.T. Bulle-Lieuwma, *J. Appl. Phys.*, **1988**, *64*, 3005.
- [10] S.P. Murarka, *Silicides for VLSI applications*, Academic Press, New York, **1983**.
- [11] M.-A. Nicolet, S.S. Lau, in "VLSI Electronics : Microstruc-

Conclusion

Mössbauer spectroscopy, complemented with RBS and channeling spectroscopy, has shown that after annealing of Co surface layers on Si, Co_2Si , $CoSi$ and $CoSi_2$ are formed subsequently in parallel layers on the Si substrate. When Co is implanted in Si, buried and surface $CoSi_2$ layers can be formed after annealing at 600 °C. The best crystalline quality is reached after 1 000 °C annealing, as confirmed also by TEM. Our study has further shown that different hyperfine interaction parameters are observed at Fe atoms that were directly implanted into $CoSi_2$, and Fe atoms that were formed due to the radioactive decay of implanted ^{57}Co atoms. Finally, a combination of RBS/channeling and X-ray rocking curve measurements showed that our $CoSi_2$ layers prepared by IBS are strained ($\epsilon_x^* = -1.9\%$) more than the thicker IBS-formed layers or MBE grown layers, but the values are still much lower than $\epsilon_x^* = -3.5\%$ for a totally coherent layer. Epitaxial $CoSi_2$ (111) layers with pure type A or predominant type A orientation can easily be formed by IBS. However, a component of type B appears if the thickness of the epilayer

- ture Science", Vol. 6 (M.G. Einspruch, G.B. Larrabee, eds.), Academic Press, New York, 1983, Chap. 6.
- [12] J.C. Hensel, A.F.J. Levi, R.T. Tung, J.M. Gibson, *Appl. Phys. Lett.*, **1985**, *47*, 151.
- [13] J.C. Hensel, *MRS Symp. Proc.*, **1987**, *54*, 499.
- [14] E. Rosencher, F. Arnaud d'Avitaya, P.A. Badoz, C. D'Anterroches, G. Glastre, G. Vincent, J.C. Pfister, *MRS Symp. Proc.*, **1987**, *91*, 415.
- [15] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, in: *The Stopping and Range of Ions in Mater* (J.F. Ziegler, ed.), Pergamon, New York, **1985**, p. 202.
- [16] I. Dézsi, H. Engelman, U. Gonser, G. Langouche, *Hyp. Int.*, **1987**, *33*, 161.
- [17] A. Vantomme, I. Dézsi, G. Langouche, *Hyp. Int.*, **1988**, *41*, 725.
- [18] M.F. Wu, A. Vantomme, H. Pattyn, G. Langouche, K. Maex, J. Vanhellefont, J. Vanacken, H. Vloeberghs, Y. Bruynseraede, *Nucl. Instr. Methods B*, **1990**, *45*, 658-663.
- [19] H. Vanderstraeten, Y. Bruynseraede, M.F. Wu, A. Vantomme, G. Langouche, J.M. Phillips, accepted for publication in *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, *57*, 135.
- [20] H. Vanderstraeten, Y. Bruynseraede, M.F. Wu, A. Vantomme, G. Langouche, submitted to *J. Phys. D. : Appl. Phys.*, **1991**, *24*, 937.
- [21] M.F. Wu, A. Vantomme, G. Langouche, K. Maex, J. Vanhellefont, to be publ. in the *Proc. of the 1st Intern. Conf. on Epit. Cryst., Growth*, 1-7 April **1990**, Budapest, **1991**, *32-34*, 169.
- [22] M.F. Wu, A. Vantomme, G. Langouche, J. Vanderstraeten, Y. Bruynseraede, *Nucl. Instr. Methods B.*, **1991**, *54*, 444.
- [23] M.F. Wu, A. Vantomme, G. Langouche, K. Maex, H. Vanderstraeten, Y. Bruynseraede, *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, *57*, 1973.
- [24] J.W. Matthews, A.E. Blakeslee, *J. Cryst. Growth*, **1974**, *27*, 118.
- [25] R. People, J.C. Bean, *Appl. Phys. Lett.*, **1985**, *47*, 322 ; **1986**, *49*, 229.
- [26] P.J. Orders, B.F. Usher, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, *50*, 980.
- [27] K. Kohlhof, S. Mantl, B. Stritzker, *Appl. Surface Sci.*, **1989**, *38*, 207.
- [28] A.H. van Ommen, J.J.M. Ottenheim, C.W.T. Bulle-Lieuwma, *Appl. Surface Sci.*, **1989**, *38*, 197.
- [29] R.T. Tung, J.M. Gibson, J.C. Bean, J.M. Poate, D.C. Jacobson, *Appl. Phys. Lett.*, **1982**, *40*, 684.
- [30] M. Okamoto, S. Hashimoto, B.D. Hunt, L.J. Schowalter, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1986**, *56*, 157.
- [31] R.T. Tung, J.M. Gibson, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1986**, *67*, 211.
- [32] C.W.T. Bulle-Lieuwma, A.H. van Ommen, L.J. van Ijzen-doorn, *Appl. Phys. Lett.*, **1989**, *54*, 244.

Études sur les centres d'impureté de fer dans les semiconducteurs II-VI ZnTe et ZnS par spectrométrie Mössbauer d'absorption et d'émission

C. Garcin

I. Considérations méthodologiques sur la spectrométrie Mössbauer en absorption et en émission [1]

La spectrométrie Mössbauer est une technique microscopique devenue aujourd'hui d'usage courant en physique et chimie du solide et des matériaux.

Toutefois, alors que la spectrométrie Mössbauer d'absorption (ci-après désignée par SMA) est utilisée dans de nombreux laboratoires comme technique de caractérisation et d'étude, la spectrométrie Mössbauer d'émission (ci-après désignée par SME) est d'usage beaucoup moins courant.

Rappelons qu'à la différence de la SMA, en SME la matrice n'est pas dopée avec l'isotope Mössbauer lui-même (en l'occurrence ^{57}Fe) mais avec son parent radioactif (en l'occurrence ^{57}Co). Dans les deux cas, cependant, la transition nucléaire observée est la transition nucléaire de 14,4 KeV de ^{57}Fe . Alors que, en SMA, le spectre d'absorption de ^{57}Fe est relevé en utilisant une source mobile de référence à raie unique telle que ^{57}Co dans Rh par exemple, en SME le spectre d'émission de ^{57}Fe est relevé en utilisant un absorbeur mobile de référence à raie unique tel que $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ par exemple.

On pourrait penser, a priori, que les deux spectrométries sont strictement équivalentes et que ce n'est que la commodité d'utilisation qui justifie la préférence accordée à la SMA.

En fait, deux caractères essentiels différencient la SME de la SMA, la concentration de l'isotope Mössbauer dans la matrice et les conditions temporelles de l'observation du photon γ émis ou absorbé par la sonde Mössbauer, c'est-à-dire par le noyau de cet isotope.

En SMA, l'isotope Mössbauer est, suivant les cas, un constituant normal de la matrice ou bien un élément dopant introduit en substitution d'un autre élément lorsque la chimie le permet. Les concentrations atomiques requises en ^{57}Fe doivent être généralement supérieures à 10^{-3} pour permettre l'observation du spectre d'absorption. Par contre, en SME, les spectres d'émission peuvent être observés à partir de concentrations atomiques en ^{57}Co extrêmement faibles, de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-9} .

En SMA, la configuration électronique de l'atome (ou de l'ion) Mössbauer est nécessairement à l'équilibre thermodynamique. En SME, l'isotope ^{57}Fe résulte de la transformation radioactive par capture K de l'isotope ^{57}Co et l'observation du γ Mössbauer émis par ^{57}Fe intervient après un laps de temps d'environ 10^{-7} s correspondant à la durée de vie τ_n de l'état nucléaire excité de 14,4 keV de cet isotope. En un laps de temps aussi court après la transformation radioactive, le retour à l'équilibre du cortège électronique de la sonde Mössbauer n'est pas nécessairement achevé.

Par voie de conséquence, la mise en œuvre de la SME permet d'accéder :

- d'une part, à l'étude des impuretés isolées sans interactions mutuelles,
- d'autre part, à l'étude spécifique d'états de charge ou de spin métastables ou d'autres configurations électroniques instables, ainsi qu'à leur retour à l'équilibre thermodynamique (relaxation), sous réserve que leur durée de vie θ soit plus grande ou au moins du même ordre que la durée de vie τ_n de l'état nucléaire excité émetteur du γ Mössbauer.

II. Considérations générales concernant les centres d'impureté de fer dans ZnTe et dans ZnS [2, 3, 4]

Ainsi, l'utilisation couplée de la SME, et de la SMA sur l'isotope ^{57}Fe nous a permis d'effectuer une étude approfondie des divers centres d'impureté du fer substitué au zinc dans les deux composés extrêmes de la série des chalcogénures de zinc, le sulfure ZnS (blende de zinc) et le tellurure ZnTe.

Dans ces deux matrices diamagnétiques et semiconductrices (ZnS est de type n et ZnTe est de type p), le cation Zn^{2+} se trouve en site tétraédrique régulier (groupe de symétrie T_d) avec coordination 4, et peut être facilement substitué par une impureté 3d telle que le fer. Les deux matrices présentent toutefois une diffé-

Maître de conférences de physique à l'université Pierre et Marie Curie.

Laboratoire de spectrométrie Mössbauer, Service de physique du solide et de résonance magnétique, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette.

rence de degré de covalence, ZnTe étant nettement plus covalent que ZnS.

Lorsqu'il est substitué au zinc, le fer se présente normalement sous forme d'un ion Fe^{2+} ($3d^6$: $L=2$, $S=2$) et possède donc le même type de schéma de niveaux électroniques dans les deux matrices. Du fait du caractère diamagnétique de ces matrices, il n'y a pas de champ interne et donc pas d'interaction hyperfine magnétique. De plus, le caractère cubique de la symétrie du site implique que, en principe, il n'y a pas de gradient de champ électrique et donc pas d'interaction quadrupolaire. Toutefois, l'ion Fe^{2+} peut être sensible aux interactions quadrupolaires induites par les contraintes aléatoires inhérentes à tout cristal réel. Les effets de ces contraintes sont généralement faibles, sauf dans certaines conditions d'observation très particulières (cf. § VI).

III. Étude comparée en SME de l'état de charge Fe^{1+} dans ZnTe et dans ZnS stoechiométriques [2, 5]

Comme on peut le voir sur les figures 1 et 2 (spectres a), le spectre d'émission Mössbauer de l'impureté ^{57}Fe substituée au zinc se compose dans les deux matrices à la température ambiante, tout comme le spectre d'absorption, d'une raie unique correspondant à l'état de charge normale Fe^{2+} caractérisé par son déplacement isomérique : celui-ci est plus faible dans ZnTe que dans ZnS (par référence au fer métallique, $\epsilon = (0,59 \pm 0,02)$ mm/s dans ZnTe et $\epsilon = (0,64 \pm 0,02)$ mm/s dans ZnS), ce qui reflète le caractère plus covalent de ZnTe que de ZnS.

Lorsque la température décroît, alors qu'aucune modification n'intervient dans le spectre d'absorption jusque vers 50 K, une deuxième raie apparaît sur le flanc droit de la raie principale dans le spectre d'émission, au-dessous de 255 K dans ZnS et au-dessous de 130 K dans ZnTe comme le montrent les spectres b des figures 1 et 2. Cette deuxième raie, qui représente $(10 \pm 2)\%$ de la surface du spectre d'émission dans ZnS et $(22 \pm 2)\%$ dans ZnTe, présente un déplacement isomérique plus grand que celui

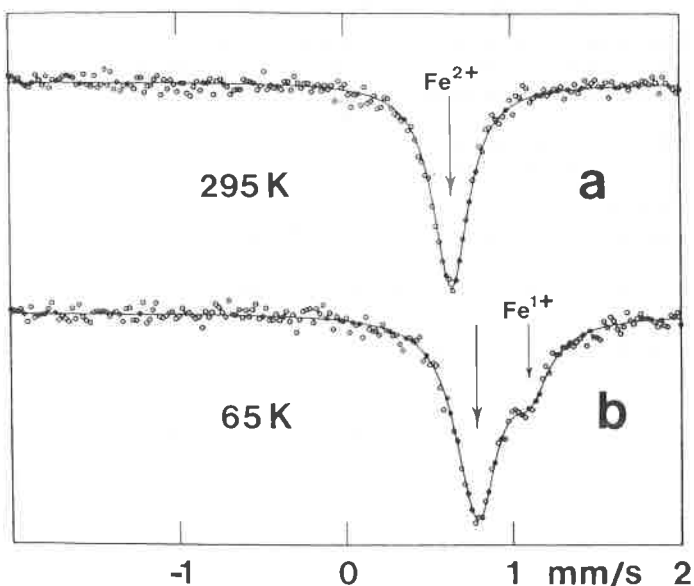


FIGURE 1. - Spectres d'émission Mössbauer d'une source stoechiométrique de ZnTe(^{57}Co) à 295 K (spectre a) et à 65 K (spectre b) : les raies correspondant aux états de charge Fe^{2+} et Fe^{1+} sont indiquées par des flèches. (Conditions expérimentales : les spectres sont relevés avec un absorbeur à raie unique (ferrocyanure de potassium naturel), les énergies croissantes des transitions Mössbauer correspondant aux vitesses croissantes).

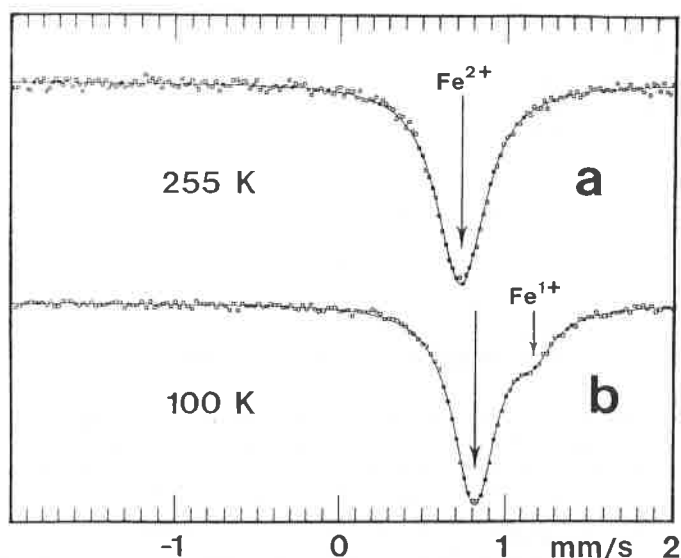


FIGURE 2. - Spectres d'émission Mössbauer d'une source stoechiométrique de ZnS(^{57}Co) à 255 K (spectre a) et à 100 K (spectre b) : les raies correspondant aux états de charge Fe^{2+} et Fe^{1+} sont indiquées par des flèches. (Mêmes conditions expérimentales que pour la figure 1).

de la raie principale Fe^{2+} et correspond à l'état de charge transitoire $Fe^{1+}(3d^7)$. L'écart $\Delta\epsilon$ entre le déplacement isomérique de cette raie et celui de la raie principale diminue lorsqu'on passe de ZnS à ZnTe ($\Delta\epsilon = (0,34 \pm 0,02)$ mm/s dans ZnS et $\Delta\epsilon = (0,30 \pm 0,02)$ mm/s dans ZnTe), ce qui confirme le caractère plus covalent de ZnTe que de ZnS.

L'évolution thermique de la raie Fe^{1+} s'explique bien par la compétition entre les deux phénomènes de décroissance impliqués :

- d'une part, la transformation de l'état de charge transitoire Fe^{1+} , de durée de vie θ , en état de charge stable Fe^{2+} , laquelle s'effectue avec un taux de transition $W = \frac{1}{\theta}$,

- et, d'autre part, la décroissance de l'état nucléaire excité (de durée de vie τ_n) émetteur du γ Mössbauer de 14,4 keV, laquelle s'effectue avec le taux de transition $\Gamma = \frac{1}{\tau_n}$.

Tant que la durée de vie θ de l'état de charge Fe^{1+} est très supérieure à la durée de vie nucléaire τ_n ($\theta \gg \tau_n \iff W \ll \Gamma$), le γ Mössbauer est émis par le noyau de l'isotope ^{57}Fe alors que celui-ci est encore dans une configuration électronique $3d^7$ correspondant à cet état de charge.

En revanche, lorsque la durée de vie de l'état de charge Fe^{1+} devient, à plus haute température, très inférieure à la durée de vie nucléaire τ_n ($\theta \ll \tau_n \iff W \gg \Gamma$), le γ Mössbauer est émis par le noyau de l'isotope ^{57}Fe alors que celui-ci est revenu dans la configuration électronique stable $3d^6$ correspondant à l'état de charge normale Fe^{2+} .

La cohérence de l'interprétation dynamique est confirmée par l'analyse théorique. En première approximation, celle-ci montre que la variation relative du poids P de la contribution de l'état de charge Fe^{1+} au spectre d'émission mesurée par l'aire de la raie correspondante, ainsi que l'élargissement dynamique de la largeur G de cette raie, peuvent être reliés au taux de transition électronique $W = \frac{1}{\theta}$ et au taux de transition nucléaire $\Gamma = \frac{1}{\tau_n}$ par les deux relations ci-après [6] :

$$\begin{cases} \frac{\Delta P}{P} = \frac{P_o - P}{P} = \frac{W}{\Gamma} \\ \Delta G = G - G_o = 2W \end{cases}$$

dans lesquelles P_0 et G_0 sont les valeurs limites de P et de G lorsque $W \ll \Gamma$ ($\theta \gg \tau_n$).

Lorsque la durée de vie θ de l'état de charge Fe^{1+} est du même ordre de grandeur que la durée de vie nucléaire τ_n ($\theta \sim \tau_n \leftrightarrow W \sim \Gamma$), il en résulte que :

$$\begin{cases} \frac{\Delta P}{P} = \frac{P_0 - P}{P} \sim 1 \rightarrow P \sim \frac{P_0}{2} \\ \Delta G = G - G_0 = 2W \rightarrow G \sim 2\Gamma \end{cases}$$

ce que confirment les résultats expérimentaux rapportés sur la figure 3 (a et b) malgré une certaine dispersion des mesures de largeur de raie.

L'étude de la dynamique du transfert de charge accompagnant la transformation $Fe^{1+} \rightarrow Fe^{2+}$ nécessite l'analyse rigoureuse de la forme de raie de relaxation par la théorie de Kankeleit relative à la décroissance d'un système à deux niveaux [7, 8].

Comme le montre la figure 4 relative à la transformation $Fe^{1+} \rightarrow Fe^{2+}$ observée en SME dans ZnTE, cette analyse a révélé que la

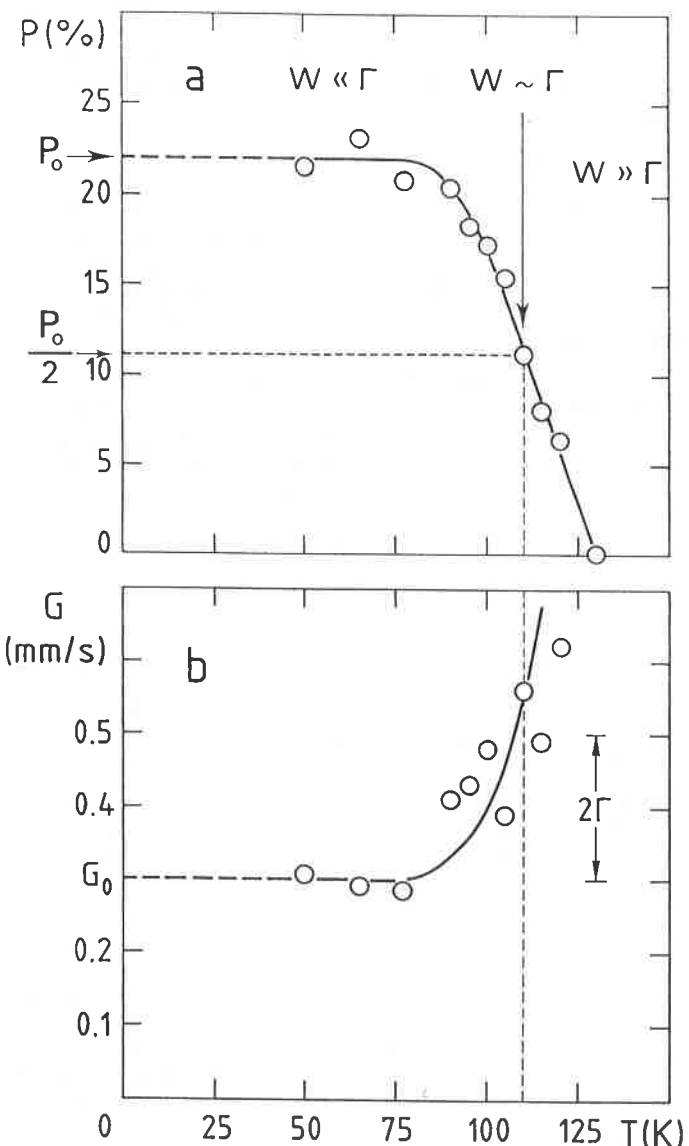


FIGURE 3. - Évolution thermique comparée, entre 50 K et 130 K, de l'aire relative P (Fig. a) et de la largeur G (Fig. b) de la raie d'émission correspondant à l'état de charge Fe^{1+} dans la source stoechiométrique de $ZnTe^{57}Co$. La corrélation entre les variations de P et de G au voisinage de 110 K corrobore le caractère transitoire de l'état de charge Fe^{1+} .

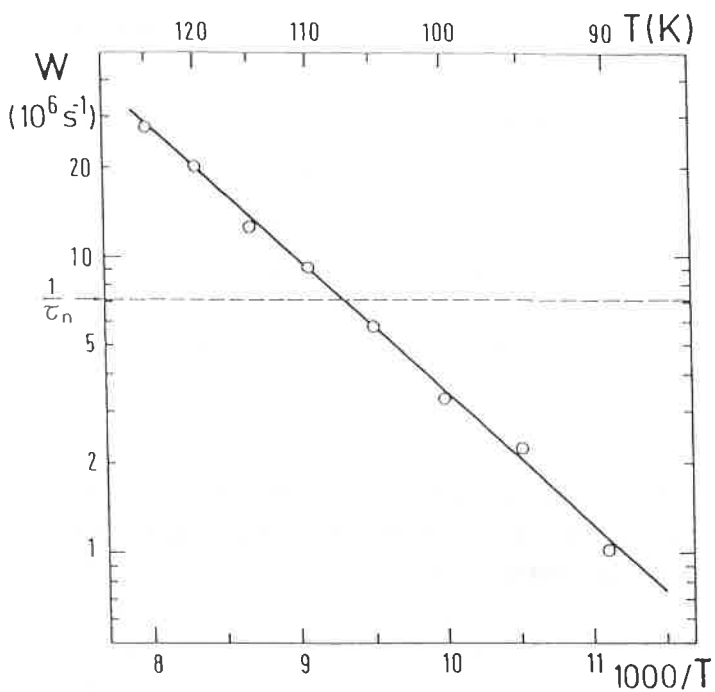


FIGURE 4. - Variation en échelle logarithmique du taux de transition électronique $W = \frac{1}{\theta}$ de l'état de charge transitoire Fe^{1+} en état de charge normal Fe^{2+} en fonction de l'inverse de la température T , caractéristique d'une loi d'activation thermique. La valeur du taux de transition $\Gamma = \frac{1}{\tau_n}$ du niveau nucléaire de 14,4 keV émetteur du γ Mössbauer est indiquée en trait interrompu.

variation thermique du taux de transition électronique W suit une loi d'Arrhénius :

$$W = \frac{1}{\theta} = W_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad \text{avec } W_0 = 1,07 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

et avec une énergie d'activation $E = (0,09 \pm 0,02) \text{ eV}$.

Dans ZnS, l'analyse de la variation thermique du taux de transition électronique W a montré qu'elle suit également une loi d'Arrhénius dans laquelle l'énergie d'activation est $E = (0,22 \pm 0,02) \text{ eV}$ [9], et l'état de charge Fe^{1+} que nous avons observé en SME a été confirmé par étude optique de la relaxation consécutive à une excitation photoinduite [10].

Finalement, on est fondé à conclure que l'état de charge Fe^{1+} observé en SME dans ZnS et dans ZnTe est un état de charge transitoire qui se transforme en état de charge stable Fe^{2+} selon un processus de décroissance thermiquement activé suivant une loi d'Arrhénius :

- soit par recombinaison d'un électron 3d et d'un trou lié :

$$Fe^{1+} + \square \rightarrow Fe^{2+},$$
- soit par réémission d'un électron 3d vers la bande de conduction :

$$Fe^{1+} \rightarrow Fe^{2+} + e^-.$$

IV. Existence probable en SME d'un état de charge Fe^0 précurseur de l'état de charge Fe^{1+} [5, 11]

Lorsque la température continue à décroître au-dessous de 25 K

dans le spectre d'émission de ZnTe(⁵⁷Co), la raie Fe¹⁺ semble s'élargir en même temps que son déplacement isomérique semble augmenter.

Après examen et discussion des différentes hypothèses d'ajustement possibles, notamment pour le spectre à 1,5 K, nous pensons qu'il apparaît dans le spectre d'émission une nouvelle raie dont le déplacement isomérique est nettement plus grand que celui de la raie Fe¹⁺, comme on peut le constater sur la figure 5. L'écart $\Delta\varepsilon$ entre le déplacement isomérique de cette nouvelle raie et celui de la raie principale Fe²⁺ ($\Delta\varepsilon = (0,60 \pm 0,04)\text{mm/s}$) est environ le double de l'écart existant entre le déplacement isomérique de la raie Fe¹⁺ et celui de la raie Fe²⁺. De plus, cette nouvelle raie représente $(18 \pm 4)\%$ de la surface du spectre d'émission, proportion tout à fait analogue à celle de la raie Fe¹⁺ qui représente $(22 \pm 2)\%$ du spectre à plus haute température.

Dans ces conditions, nous pensons que cette nouvelle raie correspond à un état de charge doublement accepteur Fe⁰(3d⁸), précurseur de l'état de charge simplement accepteur Fe¹⁺(3d⁷) observé à plus haute température.

Enfin, en ce qui concerne l'évolution thermique de cette raie Fe⁰ dans le spectre d'émission, sa transformation en raie Fe¹⁺ lorsque la température croît de 1,5 K à 20 K semble analogue à la transformation de la raie Fe¹⁺ en raie Fe²⁺ lorsque la température croît de 90 K à 130 K.

Dans ZnS(⁵⁷Co) à basse température, la complexité des spectres d'émission due à l'apparition d'une structure hyperfine de la composante principale Fe²⁺ (cf. § VI) ne permet pas l'identification de la raie Fe⁰. Mais l'élargissement de la raie Fe¹⁺ au-dessous de 50 K laisse cependant présager son existence.

V. Existence en SME d'un état de charge Fe³⁺ dans ZnTe non stoechiométrique à caractère p renforcé [5, 11]

Contrairement à ZnS, dont le caractère n est difficilement modifiable, le caractère p de ZnTe croît avec la teneur en lacunes de zinc et peut être fortement augmenté par un recuit approprié en présence d'un excès de tellure.

Après un tel traitement, on observe deux modifications importantes dans le spectre d'émission de ZnTe(⁵⁷Co). D'une part, les états de charge accepteurs Fe¹⁺ et Fe⁰ sont inobservables jusqu'aux températures les plus basses. D'autre part, dès la température ambiante, on constate la présence d'une nouvelle raie sur le flanc gauche de la raie principale Fe²⁺ et, de plus, cette raie existe dans le spectre jusqu'aux températures les plus basses comme le montre la figure 6. Cette nouvelle raie, qui représente $(38 \pm 2)\%$ de la surface du spectre d'émission, présente un déplacement isomérique plus petit que celui de la raie principale Fe²⁺. L'écart $\Delta\varepsilon$ entre le déplacement isomérique de la raie Fe²⁺ et celui de cette nouvelle raie ($\Delta\varepsilon = (0,33 \pm 0,02)\text{mm/s}$) se révèle être du même ordre de grandeur que l'écart correspondant entre les déplacements isomériques de la raie Fe¹⁺ et de la raie Fe²⁺ dans ZnTe stoechiométrique. Nous attribuons donc cette nouvelle raie à l'état de charge donneur Fe³⁺(3d⁵) qui apparaît stable jusqu'à la température ambiante.

Finalement, après cette étude en SME des différents états de charge de l'isotope ⁵⁷Fe dans ZnTe stoechiométrique à caractère p normal et dans ZnTe non stoechiométrique à caractère p renforcé, on peut conclure à l'existence d'une forte corrélation entre la stabilité des états de charge du fer et l'état électronique du matériau : plus le caractère p augmente, plus la stabilité des états de charge se déplace des états subionisés à caractère accepteur (Fe⁰ et Fe¹⁺) vers les états surionisés à caractère donneur (Fe³⁺), ce que résume la relation suivante analogue à une équation de réaction :

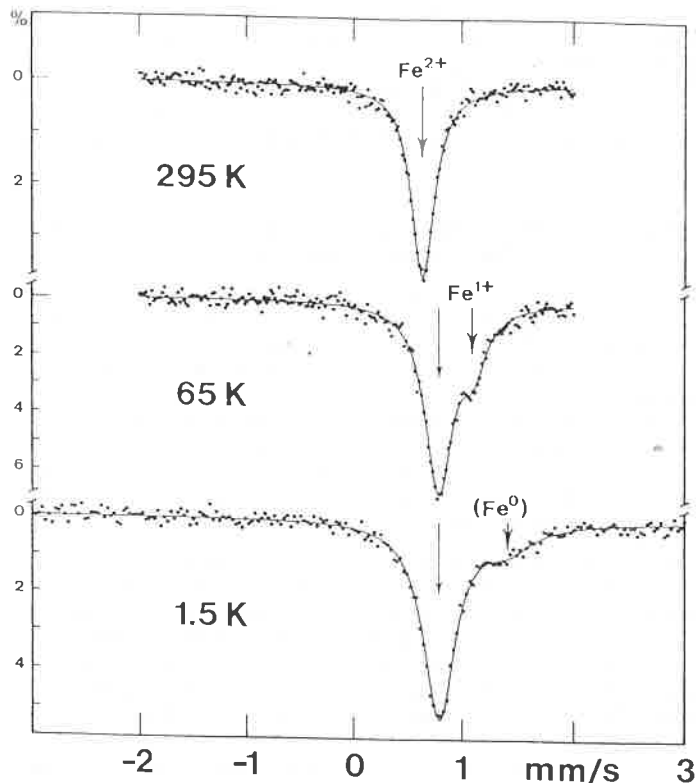
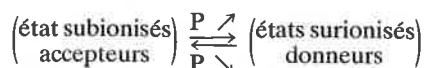


FIGURE 5. - Spectres d'émission Mössbauer de la source stoechiométrique de ZnTe(⁵⁷Co) à 295 K, 65 K et 1,5 K : les raies correspondant aux différents états de charge sont indiquées par des flèches. (Mêmes conditions expérimentales que pour la figure 1).

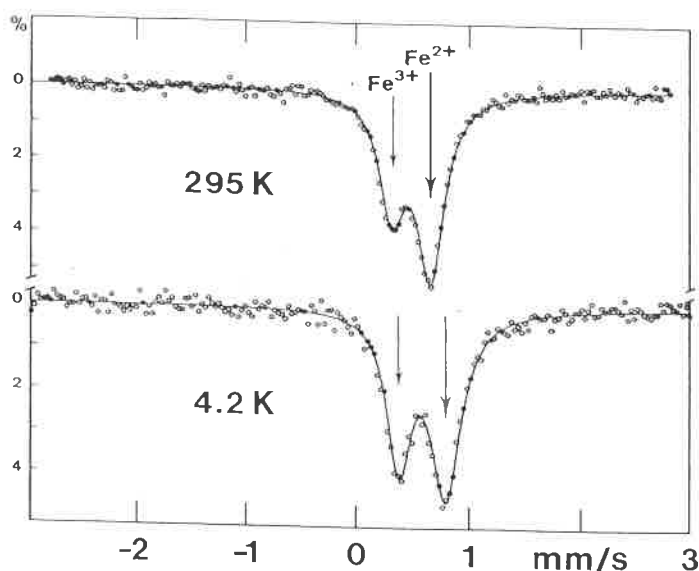


FIGURE 6. - Spectres d'émission Mössbauer d'une source non stoechiométrique de ZnTe(⁵⁷Co) à caractère p renforcé, à 295 K et à 4,2 K : les raies correspondant aux états de charge Fe²⁺ et Fe³⁺ sont indiquées par des flèches. (Mêmes conditions expérimentales que pour la figure 1).

VI. Étude comparée en SME de l'état de charge normal Fe^{2+} dans ZnS et dans ZnTe stoechiométriques [3, 11]

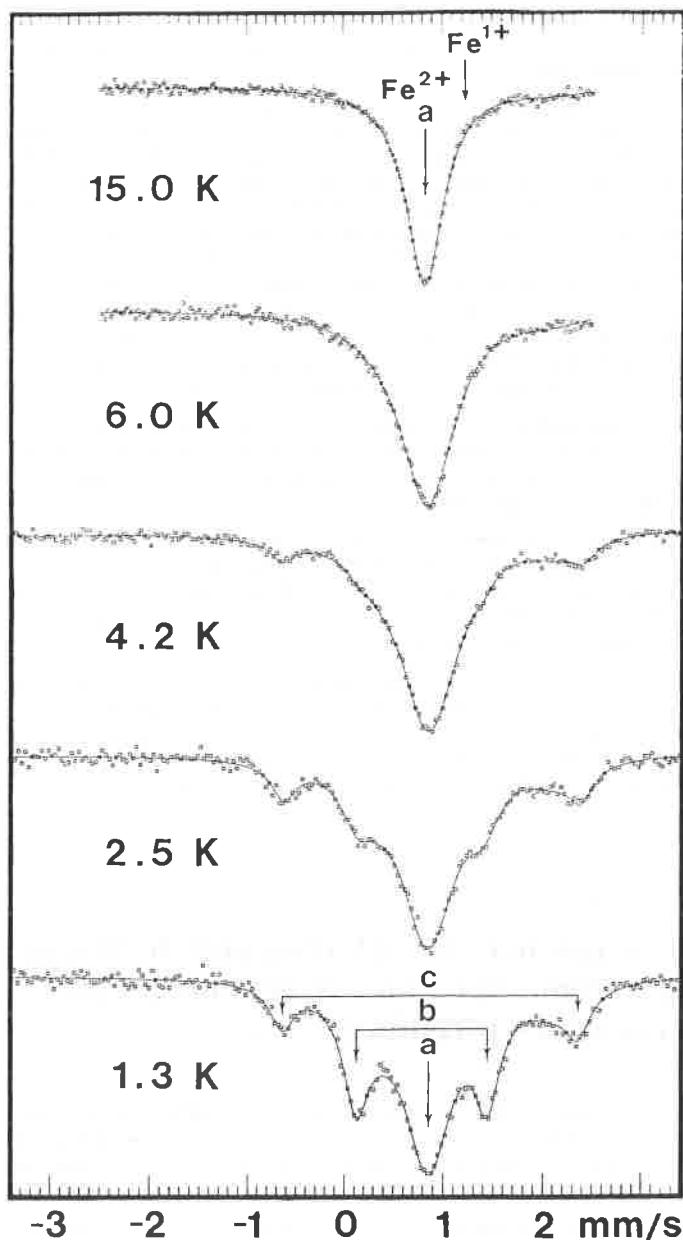
Dans ZnS, la raie principale Fe^{2+} observée tant en SME qu'en SMA présente un élargissement important au voisinage de 8 K. Cette anomalie de largeur a été attribuée au ralentissement des processus de relaxation électronique impliquant le premier niveau excité de l'ion Fe^{2+} : le triplet de spin-orbite Γ_4 issu du doublet orbital fondamental 5E de l'ion Fe^{2+} en site tétraédrique cubique et situé à 15 cm^{-1} du singulet de spin-orbite fondamental Γ_1 .

En SMA, ce triplet se dépeuple rapidement au-dessous de 8 K et la raie redevient fine, comme le montre la figure 7.

En SME, on assiste au contraire, lorsque la température continue à décroître au-dessous de 8 K, à l'éclatement hyperfin de la raie principale Fe^{2+} et à l'apparition successive, au-dessous de 5 K et au-dessous de 3 K, de deux doublets quadrupolaires comme on peut le voir sur la figure 8. Ainsi que nous l'avons démontré [3], ces deux doublets correspondent aux contributions respectives au spectre d'émission de $ZnS(^{57}Co)$ des deux triplets de spin-orbite Γ_4 et Γ_5 , d'énergies respectives 15 cm^{-1} et 45 cm^{-1} au-dessus du singulet fondamental Γ_1 , peuplés hors équilibre thermique et en relaxation lente avec celui-ci.

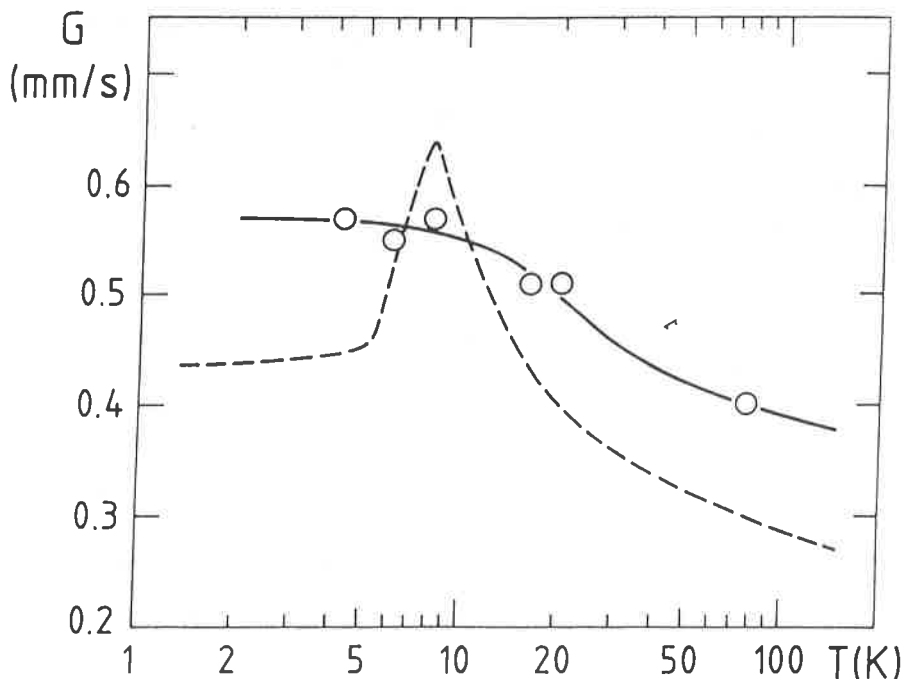
Dans ZnTe, la largeur de la raie Fe^{2+} observée tant en SME qu'en SMA ne présente pas d'anomalie vers 8 K, comme le montre la figure 7. De plus, aucun doublet quadrupolaire n'apparaît dans le spectre d'émission jusqu'à 1,5 K, comme on peut le voir sur la figure 5. Ainsi, dans la source $ZnTe(^{57}Co)$, la relaxation électronique demeure donc rapide au sein de la multiplicité de spin-orbite issue du doublet orbital fondamental 5E de l'ion Fe^{2+} . Plus précisément, les taux de transition entre les niveaux Γ_4 et Γ_1 d'une part, et les niveaux Γ_5 et Γ_1 d'autre part, sont d'au moins deux ordres de grandeur plus rapides dans ZnTe que dans ZnS, de sorte que l'équilibre thermique est atteint dans ces niveaux avant l'émission du γ Mössbauer, même aux températures les plus basses explorées.

Ajoutons que, dans ZnS, l'étude de la relaxation effectuée en SMA sur $ZnS(^{57}Fe)$ d'après l'évolution thermique de la forme du spectre Mössbauer et en SME sur $ZnS(^{57}Co)$ d'après l'évolution thermique de l'intensité des doublets quadrupolaires associés aux triplets de spin-orbite Γ_4 et Γ_5 , a permis d'établir que le méca-



▲ FIGURE 8. - Quelques spectres d'émission Mössbauer de la source stoechiométrique de $ZnS(^{57}Co)$ au-dessous de 15 K :

a : raie centrale Fe^{2+} ;
b : doublet quadrupolaire Fe^{2+} interne : contribution du triplet de spin-orbite Γ_5 ;
c : doublet quadrupolaire Fe^{2+} externe : contribution du triplet de spin-orbite Γ_4 .



◀ FIGURE 7. - Évolution thermique comparée de la largeur G (largeur à mi-hauteur) de la raie d'absorption Mössbauer correspondant à l'état de charge normale Fe^{2+} dans un absorbeur de $ZnTe(^{57}Fe)$ (ligne en trait plein) et dans un absorbeur de $ZnS(^{57}Fe)$ (ligne en trait interrompu).

nisme responsable de la relaxation électronique est un processus à deux phonons de type Raman.

De plus, il a également été possible d'établir que la loi générale qui gouverne ces processus est une loi de puissance à caractère polynômial dont les termes vont de T^4 à T^7 . De ce fait, la loi classique en T^7 , réputée caractéristique de ces processus, n'en constitue qu'une forme limite approchée qui cesse d'être valable dès lors que l'énergie thermique $k_B T$ devient inférieure à la séparation des niveaux électroniques concernés par la relaxation.

Ajoutons enfin, que l'observation, dans $ZnS(^{57}Co)$ à très basse température, des structures hyperfines des niveaux électroniques de l'ion Fe^{2+} en relaxation lente, impossible en SMA par suite du dépeuplement des niveaux concernés, nous a permis, en SME où ces niveaux sont peuplés hors équilibre thermique, de mesurer l'interaction quadrupolaire dans les triplets de spin-orbite Γ_4 et Γ_5 . Ainsi, il nous a été possible d'atteindre les facteurs de réduction de Ham $q(\Gamma_4)$ et $q(\Gamma_5)$ caractéristiques de l'effet Jahn-Teller dynamique dans chacun de ces niveaux.

Ainsi, nous avons pu fournir une explication cohérente de l'ensemble des données expérimentales relatives à l'ion ferreux substitué au zinc dans la blende de zinc, aussi bien pour les énergies des niveaux de spin-orbite mesurées antérieurement en spectrométrie optique par Slack, Ham et leurs collaborateurs que pour les facteurs $q(\Gamma_4)$ et $q(\Gamma_5)$ déterminés dans notre étude en SME, et ce avec seulement deux paramètres ajustables :

- d'une part, la séparation de spin-orbite effective δ_{so} que nous avons évaluée à $19,5 \text{ cm}^{-1}$,
- et, d'autre part, l'énergie Jahn-Teller E_{JT} que nous avons évaluée à 14 cm^{-1} .

De plus, à partir de la séparation de spin-orbite effective δ_{so} , nous avons pu évaluer l'effet de la covalence sur le paramètre de spin-orbite λ de l'ion Fe^{2+} qui, de -100 cm^{-1} pour l'ion libre, est réduit à -88 cm^{-1} lorsqu'il est substitué au zinc dans ZnS .

Conclusion

L'ensemble de ces études, effectuées sur les centres d'impureté de fer dans les deux composés semiconducteurs extrêmes de la série des chalcogénures de zinc, ZnS et $ZnTe$, illustre bien les potentialités spécifiques de la SME et révèle tout l'intérêt qui s'attache à une utilisation couplée de la SME et de la SMA.

En effet, la mise en œuvre de cette méthodologie nous a notamment permis :

a) d'effectuer dans ZnS la première observation, dans une source Mössbauer, de niveaux électroniques peuplés hors équilibre

thermique et en relaxation lente : nous avons alors utilisé ces conditions spécifiques :

- d'une part, pour préciser la dynamique de leur retour à l'équilibre thermique et élucider leur mécanisme de relaxation,
- d'autre part, pour mettre en évidence et analyser le couplage Jahn-Teller dynamique et l'effet de covalence dans la multiplicité de spin-orbite issue du doublet orbital fondamental 5E de l'ion Fe^{2+} .

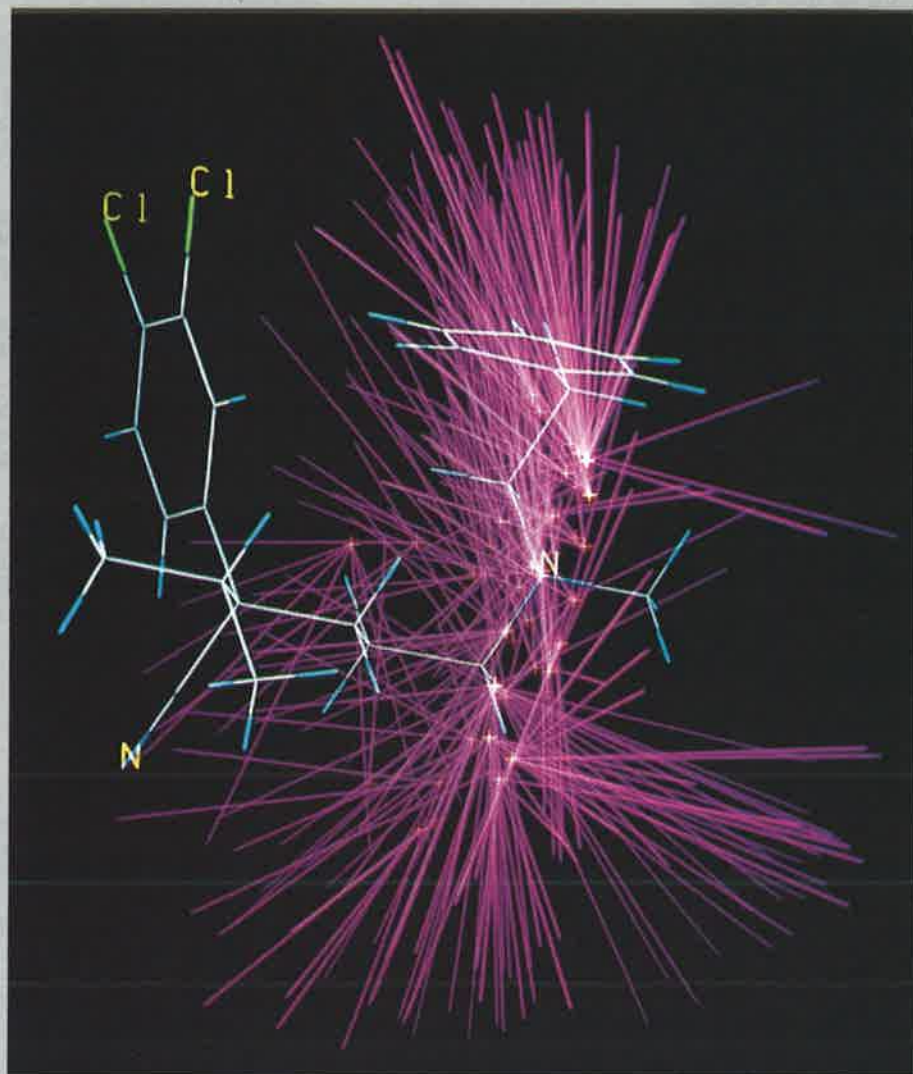
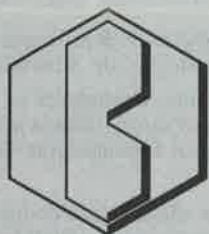
b) d'effectuer dans $ZnTe$ la première observation de quatre états de charge du fer, dans une même matrice dont il était possible de modifier la stoechiométrie : nous avons alors utilisé cette situation particulière :

- d'une part, pour effectuer une étude quantitative de la dynamique de transformation de l'état de charge transitoire Fe^{1+} en état de charge stable Fe^{2+} ,
- d'autre part, pour effectuer une première détermination qualitative de la stabilité des différents états de charge du fer en fonction de l'état électronique de la matrice.

Remerciements : L'auteur tient à remercier tout particulièrement P. Imbert et A. Gérard avec lesquels ces études ont été effectuées en étroite collaboration. Il tient également à remercier P. Bonville et G. Jéhanno de leurs précieux concours.

Références

- [1] P. Imbert, in "Applications of the Mössbauer Effect", Proceed, ICAME-1983 (Alma-Ata, USSR), Yu.M. Kagan, I.S. Lyubutin, (Eds), Gordon and Breach Science, New York, 1985, 319.
- [2] C. Garcin, P. Imbert, G. Jéhanno, A. Gérard, J. Danon, *J. Phys. Chem. Solids*, 1980, 41, 1969.
- [3] P. Bonville, C. Garcin, A. Gérard, P. Imbert, G. Jéhanno, *Phys. Rev. B.*, Part I : 1981, 23, 4293 ; Part II : 1981, 23, 4310.
- [4] F.S. Ham, *J. Phys. (Paris)*, Suppl., 1974, 35, C6-121.
- [5] C. Garcin, A. Gérard, P. Imbert, *J. Phys. Chem. Solids*, 1990, 51, 1281.
- [6] P. Bonville, P. Imbert, *Hyp. Int.*, 1987, 36, 149 and 371.
- [7] E. Kankeleit, *Z. Phys.*, 1975, A 275, 119.
- [8] E. Kankeleit, A. Kording, *J. Phys. (Paris)*, 1976, 37, C6-65.
- [9] A. Gérard, M. Lehro, *Hyp. Int.*, 1986, 29, 1373.
- [10] H. Zimmermann, R. Boyn, N. Nagel, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1983, 117, 229.
- [11] A. Gérard, C. Garcin, P. Imbert, *J. Cryst. Growth*, 1990, 101, 493.



h&s 9752V1

BEILSTEIN Information System

The Beilstein Handbook and the Beilstein Online Database are powerful information tools in organic chemistry. Providing accurate treatment and consistent presentation of factual data on structures, preparations, reactions and properties of the known organic compounds.

Use the software packages SANDRA and MOLKICK to explore this fascinating world – take advantage of today's technology to realise the chemistry of tomorrow.

Please send for further information and your free Beilstein Information System poster:



Springer-Verlag

Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo Hong Kong Barcelona
Dept. New Media/Handbooks · Tiergartenstr. 17 · W-6900 Heidelberg 1

INFORMATIONS ET DOCUMENTS DIDACTIQUES POUR LES ENSEIGNEMENTS SUPÉRIEURS DE CHIMIE EN LANGUE FRANÇAISE

UNE PUBLICATION REGROUPÉE D'INFORMATIONS ET D'ABRÉGÉS

Le Service "Enseignements Supérieurs-Didactique de la Chimie" (SESDiC)
assure la responsabilité de cette publication regroupée.

Secrétariat général : Laboratoire Chimie XIII, Faculté des sciences,
40, av. du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers Cedex (France).

Le "Réseau des Enseignements de Chimie en Langue Française" (RECLaF)
assure la responsabilité de la diffusion directe.

Secrétariat général : Service Chimie générale I, Université Libre de Bruxelles.
50, av. Franklin Roosevelt, 1050 Bruxelles (Belgique).

1^{re} annonce

2^e Colloque international Enseignement supérieur de chimie dans les langues internationales d'origine latine

ESCLIOL II - Malaga (Espagne)
22 au 24 septembre 1992

*les chimistes de langues latines face au défi de
"L'enseignement de la chimie dans le futur"*



Le second Colloque international "Enseignement supérieur de la chimie dans les langues internationales d'origine latine" (ESCLIOL II) se tiendra à Malaga du 22 au 24 septembre 1992, sur le thème général :

Les chimistes de langues latines face au défi de "l'enseignement de la chimie du futur".

Ce thème général peut être lu de deux façons qui traduisent bien les deux grands centres d'intérêt proposés aux participants :

- L'enseignement du futur (modernisation des méthodes d'enseignement),
- La chimie du futur (rénovation des contenus enseignés).

Un futur qui est déjà à notre porte !

Quelques objectifs principaux

- Mise en route de divers travaux didactiques en coopération internationale.
- Multiplication d'échanges d'enseignants et de programmes, au niveau international.
- Développement des procédures de diffusion des travaux réalisés dans le domaine de la didactique et des technologies de l'enseignement.

Les chimistes invités à participer au Colloque

Les enseignants de chimie des niveaux postsecondaires (universités, écoles d'ingénieurs, etc.) et donc, également, les formateurs d'enseignants du second degré.

De plus, un objectif important sera d'étudier les moyens concrets d'étendre la coopération didactique des chimistes européens de langues latines, avec ceux des pays d'Afrique, d'Amérique et d'Asie, utilisant ces mêmes langues.

Les langues du Colloque

Comme pour ESCLIOL I (Lisbonne 1989), le Colloque ESCLIOL II sera "multilingue", avec pour langues officielles : espagnol, français, italien, portugais :

- l'origine latine commune de ces langues permettra la compréhension mutuelle ;
- le soutien systématique des exposés, par des documents écrits (distribués, ou projetés sur écran) facilitera encore plus cette compréhension.

Une traduction simultanée n'est donc pas prévue.

La structure du Colloque

Conférences, séances plénières, séminaires, tables rondes, ateliers, séances de communications par affiches.

Les thèmes du Colloque

1. Projets coopératifs.
2. Problèmes de l'enseignement de la chimie dans les diverses langues latines.
3. Traitement didactique des concepts chimiques, et relations avec la psychologie des apprentissages.
4. Applications des technologies de l'enseignement à la chimie.
5. Enseignement expérimental de la chimie (TP, démonstrations, etc.).
6. L'enseignement à distance.
7. Les prérequis relatifs à l'enseignement universitaire de la chimie.
8. L'échec en cours d'études supérieures de chimie : causes et remèdes.
9. Relations entre la chimie, les arts et les nouvelles découvertes.
10. La chimie : son enseignement au service des autres sciences.
11. La chimie industrielle : travaux didactiques envisageables.
12. La formation pédagogique, et le perfectionnement des enseignants - de chimie - du supérieur.

Dates limites

Inscription avec communication : 15 mars 1992.

Inscription sans communication : 30 avril 1992.

Résumés des communications : 15 mars 1992.

Textes des communications : 30 mai 1992.

Droits d'inscription

Membres des Sociétés Chimiques : 12 000 pesetas*.

Non-membres de Société : 20 000 pesetas.

Accompagnants : 10 000 pesetas.

Informations ultérieures

La 2^e circulaire, qui comportera des informations plus détaillées, sera adressée en janvier 1992 à toutes celles - tous ceux - qui

auront adressé une fiche de pré-inscription au Prof. Salvador Senent, Real Sociedad Española de Química, Facultad de Química, Univ. Complutense, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid. Tél. : (91) 394.43.61 (télécopie : (91) 543.38.79),

ou qui auront pris contact avec le Prof. Luis Ayala, Escuela Universitaria de Formación del Profesorado, Univ. de Málaga, Pz. El Ejido s/n, 29013 Málaga (Espagne). Tél. : (952) 13.13.15 (télécopie : (952) 13.13.03).

Réception et activités culturelles

– Réception - Concert.

– Visite (sur option) de l'Exposition Universelle, à Séville, Expo-92.

Réservation hôtels

L'information sera adressée sur demande.

* 1 000 pesetas correspondent à 50 FF environ.

Fiches catalyse

A l'intérieur de la division "Catalyse", *L'Actualité Chimique* a commencé en 1987 la publication d'un ensemble de fiches qui, dans une forme claire et concise, font le point sur les divers aspects des phénomènes catalytiques et sur leurs applications industrielles.

A ce jour, 29 fiches sont parues :

1. Clusters hétérométalliques.
2. Les zéolithes et tamis moléculaires synthétiques.
3. La désulfuration des fractions pétrolières : l'HDS.
4. Synthèse industrielle de l'acide acétique par carbonylation du méthanol.
5. Les procédés Dimersol et Alphabutol.
6. La carbonylation de l'acétate de méthyle.
7. Les zéolithes naturelles.
8. Procédé et catalyse Claus.
9. Le craquage catalytique en lit fluide.
10. Époxydation des oléfines par hydroperoxydes d'alkyle.
11. Traitement catalytique des gaz d'échappement.
12. Supports en alumine – procédés de fabrication.
13. Ligands et complexes.
14. Ligands et catalyse.
15. Catalyse Ziegler-Natta.
16. Texture et structure des catalyseurs par l'image.
17. Microscopie analytique (composition des catalyseurs à l'échelle nanométrique).
18. Les mesures de surface et de porosité.
19. La réduction catalytique sélective des oxydes d'azote.
20. Synthèse de l'acrylonitrile.
21. Synthèse de l'acétate de vinyle monomère.
22. Addition de composés à méthylène actif sur des diènes conjugués.
23. L'hydrodésazotation des fractions pétrolières : l'HDN.
24. Hydroformylation en milieu biphasique.
25. La désactivation par cokage des catalyseurs métalliques.
26. La désactivation par cokage des catalyseurs zéolithiques.
27. Purification du propylène par hydrogénation sélective.
28. Préparation du gaz pour la synthèse de l'ammoniac.
29. Catalyseurs hétérogènes et magnétisme.

Une nouvelle fiche paraît dans ce numéro de *L'Actualité Chimique* :

30. Polymérisation du propylène.

Ces fiches sont disponibles à la Société Française de Chimie au prix unitaire de 20 F TTC.

Avec un peu de Thiochimie certains médicaments se sentent beaucoup mieux.



alliance

Si la mise au point de vos nouveaux produits ou l'évolution d'applications déjà existantes vous posent des problèmes, la chimie du soufre d'ATOCHEM peut vous aider à retrouver le sourire.

Parce qu'à l'image de ce médicament heureux, de grands groupes internationaux sont déjà très satisfaits du savoir faire des thiochimistes d'ATOCHEM.

Ceux-ci participent activement à l'élaboration de produits aussi variés que les antibactériens, les antifongiques, les antidépresseurs, les antihypertenseurs, les antibiotiques ou les neuroleptiques.

Spécialiste mondial de la Thiochimie, ATOCHEM dispose de 8 sites industriels et de 3 installations pilotes, spécialisés dans la chimie organique du soufre.

ATOCHEM peut produire dans la quantité souhaitée des molécules performantes, de qualité constante et propose une gamme étendue de mercaptans (RSH), de sulfures, disulfures et polysulfures (RSXR), de sulfoxydes (CH_3SOCH_3), de thioacides et de spécialités (Acide Méthane Sulfonique, Chlorure de Méthane Sulfonyle).

Véritable partenaire de vos travaux, les thiochimistes d'ATOCHEM sont toujours disponibles pour vous conseiller et répondre à vos attentes. Car leur réussite, c'est d'abord la vôtre. Alors si un problème vous fait perdre votre bonne humeur, la meilleure formule est de contacter

Pascale GOUJON

au (1) 49 00 75 32

Fax : (1) 49 00 84 27

Elle vous montrera qu'avec un peu de Thiochimie, vos produits se sentiront beaucoup mieux.

ATO
ATOCHEM

etf aquitaine

LA CHIMIE DES GRANDS DÉFIS

Des supramolécules à géométrie variable

Depuis les travaux de Donald Cram, Charles Pedersen et Jean-Marie Lehn leur ayant valu le Prix Nobel de chimie en 1988, les recherches se sont multipliées dans ce domaine de la chimie supramoléculaire qui relie chimie organique et chimie de coordination. La propriété essentielle de ce type de molécules est de pouvoir "mettre en cage" des substrats, généralement des métaux, grâce à des associations de même nature que celles rencontrées dans les interactions biologiques.

C'est dans ce contexte qu'une équipe du Laboratoire de physico-chimie des systèmes polyphasés (unité associée CNRS/Université des sciences et techniques du Languedoc) a mis au point des synthèses permettant d'obtenir des "cages moléculaires" dont la taille, la flexibilité et la nature des sites de coordination peuvent être modulées de manière à fabriquer les espèces supramoléculaires désirées. Les molécules cycliques à grand degré de flexibilité tendent de plus en plus vers le "sur mesure", puisque les chimistes peuvent faire varier la taille du macrocycle et même introduire une rigidité locale en créant un pontage supplémentaire.

Au-delà de la contribution à une meilleure connaissance de la chimie supramoléculaire, ce travail pourrait déboucher sur une application biomédicale. En effet, du fait de leur activité enzymatique, ces macrocycles peuvent mimer les enzymes de défense qui sont naturellement sécrétées par l'œil lors de certaines pathologies comme la cataracte ou le glaucome. Les plus connues de ces enzymes sont la catalase ou la superoxyde dismutase, complexe bimétallique cuivre-zinc de protéines. Ce phénomène de stress oxydatif ne concerne pas que les pathologies oculaires, mais est bien plus général.

C'est pourquoi ce travail se poursuit, en collaboration à la fois avec d'autres équipes ou laboratoires de recherche publics et avec des industriels du secteur pharmaceutique. L'équipe du Laboratoire de physico-chimie des systèmes polyphasés dirigée par Georges Tarrago coopère avec celle de Jean-Louis Pierre du Laboratoire d'études dynamiques et structurales de la sélectivité (unité associée CNRS-université Joseph Fourier) à Grenoble et celle du professeur Ribo de l'Université de Barcelone. Les collaborations avec l'industrie ont été initiées avec la firme pharmaceutique Chauvin de Montpellier, spécialisée en ophtalmologie, chez qui Georges Tarrago est consultant, ainsi qu'avec la société Estève à Barcelone, première industrie pharmaceutique au-delà des Pyrénées.

Cette collaboration à cinq partenaires, intégrée dans le programme SODA (super oxyde dismutase analogue), a reçu le label Eureka

le 1^{er} juin 1990 à Rome, les industriels apportant 24 millions de francs sur cinq ans. Ce partenariat CNRS-entreprise est remarquable à plus d'un titre. D'abord, il est rare que deux industriels s'investissent autant dans un programme qui est encore très fondamental, sachant que si recherche et développement aboutissent, cela durera au moins dix ans. De plus, dans le Laboratoire de physico-chimie des systèmes polyphasés de Montpellier travaille Claude Coquelet, des laboratoires Chauvin-Blache, directeur de recherche associé, qui consacre 20 % de son temps au CNRS "pour y amener son savoir-faire de chercheur de l'industrie".

Une nouvelle méthode de production d'impulsions laser ultracourtes

Un appareillage relativement peu coûteux, mis au point par une équipe du CNRS, permet d'ouvrir l'accès à l'utilisation de lasers rapides - d'impulsions de moins d'un milliècle de milliardième de seconde - à une nouvelle génération de laboratoires de physico-chimie ne possédant pas les moyens d'utiliser un personnel qualifié.

Une équipe du laboratoire de photophysique moléculaire d'Orsay a conçu une nouvelle méthode de production d'impulsions laser subpicosecondes puissantes, ne nécessitant qu'un seul laser de pompe nanoseconde et aucune électronique de synchronisation. L'appareillage est utilisé dans une expérience de spectroscopie d'absorption et de gain pour l'étude des processus photophysiques et photochimiques ultrarapides, dans des molécules organiques en solution. Le montage réalisé au laboratoire utilise comme laser-source un laser de Nd:YAG déclenché à nanoseconde standard, mais le principe de la méthode utilisée est adaptable à d'autres sources pulsées nanosecondes à basse ou haute cadence de répétition. Cette méthode utilise deux procédés nouveaux inventés au laboratoire : la sélection spectro-temporelle (breveté) et la propagation extracavité en milieu très saturable (solution de colorant), les dispositifs ne comportant que des éléments optiques courants.

Inauguration d'une usine d'éthoxylation à Lavéra

Albright & Wilson a inauguré, en septembre dernier, la plus grande usine d'Europe d'al-

cools éthyloxyés. Elle comprend trois réacteurs d'éthoxylation dont la capacité de production est de 50 000 t/an.

La nouvelle unité est située sur un terrain qui appartient à BP Chemicals. L'oxyde d'éthylène est livré directement par pipe-line depuis l'usine adjacente de BP Chemicals qui le fabrique à partir d'éthylène produit dans son complexe pétrochimique de Lavéra.

La production de cette nouvelle unité servira à fabriquer des détergents liquides et en poudre, ainsi que des produits tels que shampoings et bains moussants.

Elf Aquitaine opte pour le procédé Octanizing de l'IFP

La société Elf France a choisi le procédé Octanizing de l'Institut Français du Pétrole pour la réalisation d'un réformeur catalytique de 750 000 tonnes/an, dans sa raffinerie de Donges.

Dernier développement de la technique IFP de réformage catalytique, le procédé Octanizing opère à très basse pression, avec une régénération continue du catalyseur.

Assurant des rendements élevés en essence à haut indice d'octane, cette technologie est particulièrement bien adaptée à la demande actuelle de carburant sans plomb.

En outre, ce procédé permet un gain important pour la production d'hydrogène dont on sait que les raffineries seront de plus en plus consommatrices, notamment pour les besoins des hydrotraitements.

Raffinerie de Dunkerque : accord entre BP et Elf Aquitaine

Les Sociétés BP et Elf Aquitaine ont décidé de s'associer en vue d'accroître la capacité de la raffinerie BP de Dunkerque pour la production d'huiles de base et de bitumes.

Aux termes de l'accord annoncé par les deux sociétés, la Société des Lubrifiants Elf Aquitaine (SLEA), filiale d'Elf Aquitaine, acquerrait 40 % des droits d'usage du complexe industriel, dont la capacité serait portée de 250 000 tonnes à 350 000 tonnes de production d'huiles de base.

L'usine de Dunkerque, dont les unités ont fait l'objet ces dernières années de modernisations importantes, atteindrait ainsi une tail-

Il faut parfois un peu de Thiochimie pour que les cultures prennent tranquillement le soleil.



Si la mise au point de vos nouveaux produits ou leur fabrication connaissent quelques nuages, la chimie du soufre d'ATOCHEM peut vous aider à les dissiper rapidement.

Parce qu'à l'image de cet épis de maïs tranquille, de grands groupes internationaux se reposent déjà sur le savoir faire des thiochimistes d'ATOCHEM. Ceux-ci participent activement à l'élaboration des produits aussi variés que les herbicides, les insecticides ou les fongicides.

Spécialiste mondial de la Thiochimie, ATOCHEM dispose de 8 sites industriels et de 3 installations pilotes spécialisés dans la chimie organique du soufre.

ATOCHEM peut produire en grandes quantités des molécules performantes, de qualité constante et propose une gamme étendue de mercaptans et de sulfures linéaires ou cycliques (R-SH, RSR), de disulfures (RSSR) comme le diméthylsulfure (CH_3SSCH_3) ou le diméthylsulfoxyde (CH_3SOCH_3), d'acides thioorganiques comme l'acide thioglycolique ($\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) et leurs esters, de spécialités comme le chlorure de méthane sulfonyle ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$), l'acide méthane sulfonique ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$), le méthane sulfonamide ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$) et de composés thioorganiques hydroxylés comme le mercaptoéthanol et l'éthylthioéthanol.

Véritables partenaires de vos travaux, les thiochimistes d'ATOCHEM sont toujours disponibles pour vous conseiller et répondre à vos attentes. Car leur réussite, c'est d'abord la vôtre. Alors si certains problèmes assombrissent vos recherches, la meilleure formule est de contacter Pascale Goujon au (1) 49 00 75 32

Fax : 33 (1) 49 00 84 27.

Elle vous montrera qu'avec la Thiochimie d'ATOCHEM, vos produits vont se faire très vite une belle place au soleil.

ATO
ATOCHEM

elf aquitaine

LA CHIMIE DES GRANDS DÉFIS



CNRSFormation

au service de l'Entreprise

**Initiation aux
spectrométries Infrarouge
par transformée de Fourier
et Raman**
TALENCE
du 13 au 17 janvier 1992

**Formation de la
Personne Compétente
à la Radioprotection
Stage agréé**
(option IIA : sources
scellées)
LYON
du 20 au 24 janvier et
du 10 au 13 février 1992

**Formation de la
Personne Compétente
à la Radioprotection
Stage agréé**
(option IIB : sources
non-scellées)
LYON
du 20 au 24 janvier et
du 16 au 19 mars 1992

**Initiation aux méthodes
de spectroscopie laser :
applications en chimie
et en biologie**
ORSAY
du 16 au 20 mars 1992

Catalogue,
programmes et inscriptions :

CNRSFormation

1 place Aristide Briand
92195 MEUDON Cedex
Téléphone : (1) 45 07 58 80
Télécopie : (1) 45 07 59 00

le lui assurant la meilleure compétitivité en Europe.

Cette extension de capacité serait opérationnelle à partir de 1993.

Une société nouvelle dénommée "Société de la Raffinerie BP et Elf de Dunkerque", dans laquelle au départ BP conserverait 75 % des parts pouvant être ramenés à 60 % au terme du projet de développement, sera créée.

Cette société assurera la gestion des opérations sur le site.

Atochem : accord dans le domaine du PS en Espagne

Atochem (Elf Aquitaine) et Repsol Quimica ont annoncé la conclusion d'un accord pour la fabrication en commun de polystyrène en Espagne.

Cet accord prévoit sur une base paritaire :

- la mise en commun et la modernisation des ateliers actuels de production de polystyrène (capacité 55 000 t/an) du site Atochem d'El Prat de Llobregat, près de Barcelone ;
- la construction en commun d'une nouvelle installation permettant de doubler la capacité actuelle et de la porter ainsi à 110 000 t/an, le procédé utilisé étant celui d'Atochem.

Atochem et Repsol Quimica commercialiseront, de façon totalement indépendante et sous leurs marques respectives, la part de production leur revenant et assureront, pour cette part, l'approvisionnement en styrène monomère.

Atochem conserve sur le site d'El Prat de Llobregat ses fabrications de compounds et des installations de pilotage pour le polystyrène.

Atochem est un des principaux producteurs européens de polystyrène avec des productions en France, Grande-Bretagne et Espagne (500 000 t/an).

Repsol Quimica est actuellement le seul producteur de styrène monomère en Espagne. Au début de l'année 1991, la société est entrée sur le marché des résines styréniques avec l'acquisition des résines ABS et SAN, du polystyrène expansible et des activités de compoundage de Monzon (Huesca), auparavant détenues par Aiscondel. Grâce à l'accord avec Atochem, Repsol Quimica disposera d'une gamme complète de résines styréniques.

Accord Himont-Dow Corning sur les silaniques

Himont, filiale de Montecatini (groupe Ferruzzi-Montedison), a signé un accord avec Dow Corning pour le développement et la commercialisation de composés silaniques,

spécialités chimiques à base de silicium employées dans les systèmes catalytiques pour la production de polyoléfines (polypropylène, polyéthylène, et autres plastiques).

Himont et Dow Corning (joint-venture associant Dow Chemical et Corning Glass) sont, respectivement, leaders mondiaux du polypropylène et de la chimie du silicium.

Himont et Mitsubishi s'associent pour les technopolymères

Himont et Mitsubishi Gas Chemical ont signé un accord pour la création d'une "joint venture" pour la production et la commercialisation de polymères à haut contenu technologique (technopolymères à base de polyphénylène-éther et tous nouveaux matériaux à base de polyoléfines).

L'accord prévoit la construction aux Etats-Unis d'une unité de production de polymères PPE, d'une capacité annuelle de 20 000 tonnes, qui entrera en activité avant la fin de 1993.

La chimie fine à usage pharmaceutique

Portée par la forte croissance de l'industrie du médicament, la chimie fine à usage pharmaceutique est aujourd'hui à un tournant de son évolution. Le développement des ventes d'intermédiaires et de principes actifs en vrac ainsi que l'ouverture prochaine du Marché unique vont bouleverser ce secteur en maturité. De profondes modifications structurelles se dégagent d'ores et déjà :

- l'implication croissante des grands groupes de chimie internationaux, attirés par la forte valeur ajoutée des produits de base pour la pharmacie ;
- le désengagement de la production d'intermédiaires de synthèse de la part de certains laboratoires afin de se recentrer sur leur métier de base (la formulation et le marketing de spécialités pharmaceutiques) ;
- le déclin de la production d'extraits d'origine végétale et animale face à l'essor prodigieux et inexorable de l'antibiothérapie et de la chimiothérapie.

Parallèlement, on assiste à la concentration des sites de production de chimie fine ainsi qu'à la multiplication d'installations destinées à la protection de l'environnement, conformément aux réglementations européennes.

Dans cet environnement, les sociétés de chimie fine cherchent à optimiser leurs positions concurrentielles en adoptant deux grandes stratégies : la maximisation des volumes et la flexibilité dans les fabrications.

La société Precepta a réalisé une étude sur la chimie fine à usage pharmaceutique où sont répertoriés les producteurs français, leurs

activités et leurs sites de production et sont étudiées, en particulier, les évolutions et mutations de ce secteur.

Precepta - 85, rue La Fayette - 75009 Paris.

Recyclage des plastiques en Europe

L'Association Européenne des Fabricants de Matières Plastiques (APME) a rendu publique, via son Centre européen des plastiques dans l'environnement (PWMI), une recherche qui montre que les plastiques sont recyclés dans une plus grande mesure que prévu initialement.

Plus de 7 % de tous les plastiques sont recyclés au lieu des 1 à 2 % escomptés.

L'étude, qui a duré un an, révèle qu'environ 20 % de tous les plastiques sont récupérés pour d'autres usages ou comme source d'énergie, alors même que l'opinion publique est persuadée que les plastiques ne sont pas recyclables.

PWMI a commandité cette étude afin de créer une première base de données quantitatives pour la gestion efficace des déchets de plastique en Europe occidentale.

Rappelons quelques chiffres pour la France :

- consommation totale française de plastiques : 3,6 Mt/an ;
- consommation moyenne par personne : 65 kg/an ;
- plastiques usagés : 1,8 Mt/an ;
- moyenne des déchets générés par personne : 32 kg/an.

Comme dans tous les pays d'Europe de l'Ouest, 3/4 (76 %) des matières plastiques usagées en France proviennent des déchets solides ménagers. Les secteurs de la grande distribution et l'industrie contribuent pour 10,8 % du total.

Les secteurs de l'automobile et de l'agriculture participent respectivement à hauteur de 6,4 % et 4 %.

Le recyclage mécanique en France représente 6 % (en-dessous de la moyenne Européenne (8 %)) tandis que les résultats de l'incinération avec récupération d'énergie (23 %) sont encourageants et plus élevés que la moyenne Européenne à 17 %.

APME - Avenue E.-van-Nieuwenhuysse 4 - Box 3 - B-1160 Bruxelles.

Pour des accumulateurs non toxiques

Afin de pouvoir remplacer le cadmium, produit extrêmement toxique contenu dans les accumulateurs, l'hydrure de titane-nickel doit, comme lui, posséder la propriété de recombinaison de l'oxygène qui se forme au niveau de l'électrode positive lors de la surcharge. Les travaux de Battelle ont démontré que l'hydrure de titane-nickel est capable d'assu-

rer cette recombinaison d'oxygène, ce qui ouvre la voie à la conception d'un accumulateur étanche sans cadmium.

La campagne "Produit méchant"

Le 17 septembre, la Sécurité Sociale a lancé la campagne "Produit méchant", qui vise trois objectifs :

- informer les salariés et les chefs d'entreprise sur l'intérêt et l'utilité de l'étiquetage ;
- expliquer l'étiquette : son symbole et les phrases qui l'accompagnent ;
- apprendre à la lire.

Le thème de la campagne est symbolisé par un visuel : un dragon représentant le "Produit méchant" et une légende qui donne la clé de la maîtrise du risque : *Pour m'approprier, lisez l'étiquette.*

En plus des accidents soudains et spectaculaires, il ne faut pas oublier que l'exposition répétée aux produits dangereux entraîne des maladies professionnelles (produits corrosifs, toxiques, inflammables, vapeurs ou gaz délétères...). Ainsi, ils sont responsables de plus de 20 % des 4 000 maladies professionnelles reconnues en 1989 par le régime général de la Sécurité Sociale.

Les maladies les plus représentées sont : affections causées par le ciment, pneumoconioses consécutives à l'inhalation de silice (silicose), affections provoquées par les poussières d'amiante (asbestoses), dermatoses consécutives à l'emploi de lubrifiants, affections périarticulaires, lésions eczématiformes de mécanisme allergique, affections respiratoires de mécanisme allergique, sans oublier les cancers. Citons, par exemple, les affections cutanées qui représentent 35 % de la pathologie des maladies professionnelles déclarées.

Si le risque chimique est bien cerné dans les grandes entreprises chimiques, qui sont dotées de structures et de services spécifiques en matière d'hygiène et de sécurité industrielle, ce n'est trop souvent pas le cas des PME, qui représentent pourtant la majorité des entreprises françaises et qui touchent l'ensemble des secteurs d'activités. Cette campagne veut également rendre conscients le grand public et la communauté médicale du problème posé par la mauvaise utilisation des produits dangereux.

La prévention contre les risques professionnels s'est organisée, voici plus de quarante ans, à partir d'organismes très différents et bien distincts les uns des autres : la Commission de prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles de la Caisse Nationale de l'Assurance Maladie des Travailleurs Salariés (CNAMTS), le Département prévention de la Caisse Nationale, les services prévention des Caisses Régionales d'Assurance Maladie (CRAM), ainsi que l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS).

L'INRS a été créé par le CNAM pour appor-

ter son concours, sous diverses formes (information, formation, assistance, études et recherches) aux services officiels, au CNAM, aux CRAM et CGSS, aux CHSCT, aux entreprises, enfin à toute personne, employeur ou salarié, qui s'intéresse à la prévention.

C'est cet ensemble d'organismes et de services que l'on désigne par l'expression : "Institution de Prévention".

Un diplôme d'ingénieur en instrumentation

Ce diplôme, préparé en alternance dans le cadre de la formation continue professionnelle, a été créé par :

- l'Institut des Technologies Chimiques de Lyon,
- le Groupement des Industries Chimiques Rhône-Alpes,
- l'Ecole Centrale de Lyon,
- l'université Claude Bernard-Lyon I.

Il est ouvert aux titulaires de diplômes de niveau bac + 2, ayant cinq années d'expérience professionnelle. Les études auront lieu à Saint-Fons (69), à partir du 2 janvier 1992, et dureront deux années à mi-temps, en entreprise et en école.

Ce diplôme d'ingénieur en instrumentation est également délivré par l'EUDIL (Lille), depuis octobre 1990, par la voie de la formation continue. La création de ce diplôme dans la région Rhône-Alpes date de février 1991. Le recrutement s'effectue par sélection préalable sur dossier.

A ce jour, un certain nombre de places restent disponibles qui feront l'objet de recrutement en décembre.

Renseignements au ministère de l'Éducation Nationale, de la Jeunesse et des Sports, DESUP 5, Bureau des Ecoles d'ingénieur et des formations technologiques longues, M^{me} Villes, 110, rue de Grenelle, 75007 Paris. Tél. : (1) 40.65.62.90 (télécopie : (1) 43.06.65.23).

Des microbalances précises au µg près

Avec les microbalances MT5 de Mettler, il est possible de peser jusqu'à 5 g avec une précision de 1 µg. Ces microbalances sont issues de la technologie des modèles AT commercialisées et éprouvées depuis 3 ans.

La MT5, qui dispose du calibrage automatique, ne nécessite plus d'acclimater les échantillons dans la chambre de pesée, la température ne variant que de 0,1 °C. L'utilisateur est informé des plages de pesées utilisées et restantes, même après tarage.

Le pesage sur cette microbalance peut être comparé au pesage sur une balance d'analyse électronique traditionnelle.

Un spectromètre de masse quadripolaire de recherche

Le modèle SSQ 710 de Finnigan MAT est issu de la série et de la technologie SQ 700. Ce matériel est entièrement modulaire et peut recevoir séparément et à tout moment :

- la chromatographie en phase gazeuse,
- la chromatographie liquide haute performance,
- la chromatographie supercritique,
- et l'extension MS-MS. Dans ce cas, le modèle SSQ 710 est transformé en TSQ 700.

Principales caractéristiques : volume d'ions interchangeables, fiabilité prouvée, opérationalité indiscutable.

Éléments de mélange statique pour de petits débits

Sulzer dispose d'une palette complète de petits éléments de mélange pour répondre à la

demande - de plus en plus fréquente des laboratoires et des écoles techniques - de mélangeurs statiques en ligne dans le pilotage des procédés en continu. Ces éléments sont disponibles en inox à partir d'un diamètre de 3,2 mm, et en plastiques (ETFE, PVDF, PP) à partir de 16 mm.

En raison de leur très faible longueur et de leur petit volume, ils conviennent, par exemple, pour des réactions rapides qui nécessitent des temps de mélanges de quelques fractions de secondes.

COMMUNIQUE

En 1985, deux milliards de photocopies ont privé la Presse Française d'un milliard de francs de chiffre d'affaires (d'après les études INFRA TEST et BIPE). Et depuis le phénomène n'a fait que s'accroître avec la progression du parc de machines, augmentant d'autant le préjudice causé.

De toute évidence, les publications destinées aux entreprises et aux professionnels - qui constituent essentiellement un véhicule d'information "utile" - sont parmi les principales victimes du "photocopillage".

Il faut donc bien savoir que l'abus de la photocopie risque, à terme, de condamner une forme de presse qui demeure le principal moyen de formation permanente des acteurs de la vie économique et sociale.

Il faut aussi considérer que distribuer des photocopies c'est communiquer une information appauvrie dans la mesure où elle est privée de l'enrichissement apporté par le contenu rédactionnel et publicitaire de la revue dont elle est extraite.

Il ne faut pas oublier enfin que, aux termes de la loi du 11 mars 1957, toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans la présente publication faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon.

AVANT DE PHOTOCOPIER
PENSEZ A TOUT CELA



Too Hot to Handle : the Race for Cold Fusion

Frank Close

Princeton University Press, 1991, 376 p.

La course à la fusion froide... à chaud

Voici plus de deux ans (23 mars 1989) que Martin Fleischman (F) et Stanley Pons (P) ont annoncé au monde, au cours d'une conférence de presse aux États-Unis, qu'ils avaient réalisé une expérience électrochimique permettant la fusion de deux atomes de deutérium à la température ambiante dans une électrode de palladium, par électrolyse d'eau lourde. Cette réaction nucléaire contrôlée est la source d'énergie recherchée depuis des dizaines d'années dans des expériences nécessitant des températures de plusieurs millions de degrés et, pour le moment toujours, sans succès. Les preuves annoncées par F et P dépendaient de l'interprétation de mesures de calorimétrie accompagnées de quelques dosages neutroniques.

Cette annonce avait déclenché des tentatives de confirmation dans de très nombreux pays, de violentes polémiques entre physiciens et chimistes et soulevé d'anciennes questions sur le mode de production scientifique et le rôle des médias dans la diffusion de l'information.

Frank Close, physicien nucléaire rattaché à la fois au Laboratoire National d'Oak Ridge aux États-Unis et au Laboratoire Rutherford en Grande-Bretagne vient de publier le premier ouvrage relatant à la fois l'histoire de cette polémique et les enjeux scientifiques.

L'auteur s'est entretenu avec la plupart des protagonistes anglo-saxons. Son témoignage vient en un temps où l'affaire n'est pas encore complètement élucidée pour tous, aux dires de F. Close lui-même, qui laisse dans sa conclusion planer un doute sur l'origine de certains résultats de calorimétrie tout en mettant hors de cause l'émission de neutrons et donc l'essentiel : la fusion froide.

Le livre se présente en 3 parties : Genèse, Deutéronome et Révélation dans un savant entrelacs d'informations scientifiques et d'anecdotes qui portent le lecteur par rebonds successifs de 1927 à juin 1990. On retrouve les précurseurs allemands (Fritz Paneth et Kurt Peters), un suédois réaliste (John Tanberg) qui, dès 1927, tente de déposer un brevet qui sera refusé, et des anglais sceptiques tels que Rutherford. Ceux-ci discutent de la fusion froide selon les principes que F et P reprendront et utiliseront plus tard. Puis, il y aura, parallèlement, l'autre approche de la fusion froide que l'auteur fait

remonter à 1947 (Charles Frank), basée sur la catalyse par muons, expérimentée par les Russes dans les années 70 et reprise, entre autres, par Steven Jones, l'autre protagoniste de l'affaire (J).

Les principaux personnages sont présentés. Si la carrière de S. Jones est celle d'un universitaire classique, c'est moins le cas de celle de S. Pons, qui soutient une thèse sous la direction de M. Fleischman, à 35 ans, après quelques années passées à diriger un restaurant. Quant à M. Fleischman, brillant électrochimiste, il prend sa retraite à 56 ans, incité à cela par les économies financières imposées aux universitaires britanniques dans les années 80 par le Premier ministre d'alors, Margaret Thatcher.

L'évolution des recherches de F et P à l'université Brigham Young et celles de J à l'université de l'État de l'Utah sont décrites dans un rythme accéléré à mesure que l'on s'approche de la date du 23 mars 1989. C'est finalement heure après heure que l'on suit les derniers épisodes jusqu'au bang de la conférence de presse.

On apprend beaucoup. L'incidence de la concurrence et donc des suspicions entre les deux groupes de scientifiques du même État fédéral sur l'évolution des recherches, les arrangements prévus entre les présidents d'université, la "paranoïa" qui s'installe, les questions de priorité et de brevets, de déontologie (des informations qui se transforment d'une publication à l'autre, des collaborateurs non coauteurs).

Dès le 24 mars, c'est l'explosion. Tous les grands centres de physique nucléaire et d'électrochimie se mobilisent. Fax et Bitnet véhiculent l'information. L'auteur décrit les contributions de chaque groupe : Oak Ridge, Texas, Géorgie, Californie, Los Alamos pour les États-Unis, Harwell en Grande-Bretagne, Frascati en Italie (la France injustement absente, est en bonne compagnie). Les échecs. Le 13 avril, Glenn Seaborg, lauréat du prix Nobel, est appelé à la Maison Blanche où la question est évoquée avec le président Georges Bush et ses conseillers. Une commission spéciale est créée au Département de l'Énergie américain. Le 14 avril, ce sont les spécialistes d'Euratom et les experts européens qui se réunissent à Bruxelles. Le spectre de l'énergie nucléaire contrôlée pour tous est évoqué par les chercheurs américains et indiens avec des sous-entendus évidemment opposés. Les discussions scientifiques s'enveniment : l'avocat de Pons exige, sous peine de poursuites judiciaires, qu'un article, envoyé pour publication à *Nature* et niant la fusion froide, soit retiré. Pons fustige ceux qui "font une expérience le matin, écri-

vent un article à déjeuner et le publient le soir même". La passion habite physiciens et chimistes aux conférences de Baltimore, de Dallas, d'Érice, de Los Angeles, de Santa Fé. Les résultats négatifs se multiplient. Pour l'auteur, la fin est proche lorsqu'a lieu à Salt Lake City, en mars 1990, la première conférence annuelle sur la fusion froide. Fleischman est encore ovationné par un public de convaincus. Pourtant, en mai, la commission désignée à la suite de l'entrevue Seaborg-Bush et présidée par le lauréat du prix Nobel 1988, Norman Ramsey, présente ses conclusions. La commission estime que les universités et laboratoires nationaux des États-Unis ont dépensé près de 40 millions de dollars sur des expériences de fusion froide et que les arguments en faveur de la réalité du phénomène par la méthode électrochimique envisagée ne sont pas convaincants.

Ces quelques lignes ne rendent compte ni du bruit et de la fureur ni de la précision des informations contenues dans ce livre, aspects contradictoires de la recherche de la vérité scientifique qui coexistent ici vaillamment.

L'auteur semble n'avoir jamais cru à la réalité des expériences de F et P. Il note dans le détail les expériences bâclées, les manquements aux plus élémentaires précautions expérimentales, la non-répétabilité des résultats, les tricheries. On se demande, à sa suite, pourquoi des expériences en eau légère ne furent pas conduites concurrentement à celles en eau lourde, pourquoi les problèmes de contaminations des électrodes par le tritium se produisirent si souvent. Mais il absout partiellement F et P à cause des pressions qui se sont exercées sur eux par suite des circonstances, de l'importance des enjeux, d'une logique d'entraînement qui aurait empêché tout retour en arrière lorsque Fleischman s'aperçoit, tard, que les expériences neutroniques ne confirment sans doute pas ses convictions.

Lecture faite, on ne comprend toujours pas bien ce qui s'est passé. Comment tant de scientifiques se sont laissés guider, pour un temps, par un mirage connu. On aura compris que c'est un livre que l'on doit lire, parce qu'il raconte une science en état de passion. De tels épisodes ne sont pas courants. Il n'est ni très utile ni très sain qu'ils se reproduisent trop souvent, ni pour la science, ni pour les hommes.

Une remarque. L'histoire traitée dans ce livre a débuté il y a seulement deux ans. Elle est considérée comme classée par la plupart des scientifiques qui y ont travaillé. On notera avec intérêt l'autre grande erreur des chimis-

tes de ce dernier demi-siècle que fut l'eau polymérisée¹, et dont l'existence en tant qu'événement scientifique cessa en 1973, ne fut relaté qu'en 1981. L'accélération éditoriale, si l'on peut dire, est notable en sciences comme en politique. L'histoire s'écrit au présent. Malheur aux arrières-gardes.

Une autre remarque. Le prix modique de ce livre, le rend... commandable par tous.

Claude Treiner

(1) Polywater, F. Franks, The MIT Press, Cambridge, USA, 1981.

Behavior-Modifying Chemicals for Insect Management : Applications of Pheromones and other Attractants

Richard L. Ridgeway,
Robert M. Silverstein, May N. Inscoe
Marcel Dekker, New York et Basel,
1990, 777 p.

Cet ouvrage, qui est une mise au point sur l'utilisation des phéromones et de leurs modèles chimiques dans la lutte contre les nuisibles, trouve son origine dans un symposium international.

Constitué de sept chapitres, il est cependant plus qu'un simple recueil de communications et les différentes contributions qui le composent permettent d'acquérir les bases nécessaires à la lecture des parties plus spécialisées. Le premier chapitre est consacré aux principes fondamentaux intervenant dans l'utilisation, la chimie et l'application de ces substances ; les chapitres deux à cinq sont consacrés à l'approche des problèmes spécifiques rencontrés dans la lutte contre les nuisibles des récoltes horticoles, des forêts, des récoltes de plein champ, des stocks et des animaux. Les chapitres six et sept développent les aspects commerciaux et les perspectives d'utilisation des phéromones et de leurs modèles. S'il est dommage que l'aspect chimique ne soit pas plus développé, cet ouvrage a cependant le mérite de mettre en évidence l'importance de l'utilisation des phéromones comme substituts des pesticides classiques.

Organic Synthesis at High Pressures

Kiyoshi Matsumoto, R. Morrin Acheson
John Wiley, New York, 1991, 456 p.

Cet ouvrage est le premier entièrement consacré à la synthèse organique induite par les hautes pressions.

Le premier chapitre traite des principes et mécanismes (T. Asano) et des appareillages (A. Onodera et F. Amita).

L'effet de la pression sur les équilibres chimiques et sur la vitesse des réactions est très bien présenté. Il en est de même pour le choix des équipements : types d'appareillage, problèmes de résistance des matériaux...

Le second chapitre est consacré à l'application des hautes pressions à la synthèse organique (A. Sera, K. Matsumoto, T. Uchida, Y. Yamamoto, T. Ibata, M. Toda, T. Uye-hara et K. Hara).

Les grandes réactions sont d'abord étudiées : substitutions et additions nucléophiles, réactions d'addition, différents types de cyclo-additions, réactions organométalliques. Les deux dernières sections de ce chapitre traitent de l'application des hautes pressions à la synthèse de composés naturels, ainsi que des synthèses en phase solide. Cette partie synthétique est très bien documentée : tous les travaux réalisés dans ce domaine y sont présentés.

En conclusion, il s'agit d'un excellent ouvrage dont on devrait pouvoir disposer dans toutes les bibliothèques de recherche.

Mon seul regret (minime) concerne l'absence d'un index général consacré aux auteurs.

Jean d'Angelo

Les propergols

J. Quinchon, J. Tranchant,
E. Cohen-Nir

Techniques et Documentation,
Lavoisier

Depuis quelques années, Techniques et Documentation a entrepris la publication, sous l'animation de Jean Quinchon, d'une série de livres sur les "matériaux énergétiques", concept regroupant les poudres propulsives, les explosifs, les compositions pyrotechniques et les propergols : ces derniers, utilisés pour assurer la propulsion des roquettes et des fusées, font l'objet du tome 4 qui vient de paraître.

Cet ouvrage se limite aux propergols solides classiques ; il ne prend pratiquement pas en compte les "semi-propergols" pour strato-fusées, ni certains développements très récents tendant à la diminution de la vulnérabilité ou des effets sur l'environnement.

Ce livre expose la situation de l'industrie des propergols en France actuellement ; il explique, en effet, les diverses démarches à accomplir pour résoudre les problèmes d'autopropulsion, posés par les utilisateurs, en terme de besoins. Ces démarches ont un caractère multidisciplinaire très accentué dont ce livre rend compte : c'est l'association des connaissances scientifiques et techniques variées qui permet d'arriver aux performances actuelles de l'industrie française de l'autopropulsion : choix des systèmes, puis des produits (chimie, matériaux) en fonction des performances demandées telles que la portée, la charge utile, la durée du trajet (thermodynamique, cinétique), en fonction des contraintes à respecter, de qualité, de fiabilité,

de conservation, de sécurité (mécanique, rhéologie), puis, façon pratique, de concevoir le chargement (mathématiques, modélisation, informatique), de le réaliser (génie chimique), d'en vérifier la qualité (méthodes de mesure, contrôle destructif ou non, méthodes physiques, optiques, acoustiques...).

On ressentira dans ce livre l'importance prise par les propriétés mécaniques de matériaux ressemblant souvent à des pneumatiques, et la complexité des polluants de combustion, stationnaire ou non, problèmes qui n'étaient qu'entrevis il y a vingt-cinq ans, par exemple dans l'excellente monographie d'Hagenmuller sur les propergols.

Le livre de Quinchon, Tranchant, Cohen-Nir s'adresse donc à ceux qui souhaitent mieux connaître tout ce qui implique la conception et la réalisation de systèmes autopropulsés, actuellement en pleine croissance, avec l'importance grandissante du rôle de l'espace. Il ne prétend pas être exhaustif et les lecteurs désirant avoir une vue complète et détaillée de l'autopropulsion utiliseront avec profit le livre de A. Davenas *et al.* (Masson, 1989).

Nous regrettons seulement que, dans cette édition, il manque une table donnant la signification des lettres et symboles utilisés, qui varient d'ailleurs d'un chapitre à l'autre. En outre, un certain nombre de corrections sont à faire.

J. Boileau

Vient de paraître

Inositol Phosphates and Derivatives. Synthesis, Biochemistry, and Therapeutic Potential (ACS Symposium Series n° 463), sous la direction de A.B. Reitz.

Relié, 248 p.
American Chemical Society, 1991.

Luminescence Techniques in Chemical and Biochemical Analysis (Practical Spectroscopy Series, vol. 12), sous la direction de W.R.G. Baeyens, D. de Keukeleire, K. Kor-kidis.

Relié, 680 p.
Marcel Dekker, 1991.

New Trends in CO Activation (Studies in Surface Science and Catalysis, 64), sous la direction de L. Guzzi.

480 p.
Elsevier Science Publishers, 1991.

Catalysis and Adsorption by Zeolites, Proceedings of Zeocat 90, Leipzig, August 20-23, 1990 (Studies in Surface Science and Catalysis, 65), sous la direction de G. Öhlmann, H. Pfeifer, R. Fricke.

732 p.
Elsevier Science Publishers, 1991.

Similarity Models in Organic Chemistry, Biochemistry and Related Fields (Studies in Organic Chemistry, 42), sous la direction de R.I. Zalewski, T.M. Krygowski, J. Shorter.

694 p.
Elsevier Science Publishers, 1991.

Piperidine. Structure, Preparation, Reactivity, and Synthetic Applications of Piperidine and its Derivatives, par M. Rubiralta, E. Giralt, A. Diez.

460 p.
Elsevier Science Publishers, 1991.

Gas Chromatography in Air Pollution Analysis (Journal of Chromatography Library, 49), par V.G. Berezkin, Yu.S. Drugov.

224 p.
Elsevier Science Publishers, 1991.

Dioxygen Activation and Homogeneous Catalytic Oxidation (proceedings of the 4th International Symposium, Balatonfüred, Hungary, September 10-14, 1990), sous la direction de L.I. Simándi.

714 p.
Elsevier Science Publishers, 1991.

Integrated Process Control and Automation (Process Measurement and Control, 2), par J.E. Rijnsdorp.

458 p.
Elsevier Science Publishers, 1991.

Natural Gas Conversion (Proceedings of the Symposium, Oslo, August 12-17, 1990), sous la direction de A. Holmen, K.-J. Jens, S. Kolboe.

584 p.
Elsevier Science Publishers, 1991.

Plastics. Their Behaviour in Fires (Studies in Polymer Science, 6), par G. Pál, H. Macskásy.

436 p.
Elsevier Science publishers, 1991.

Preparation of Catalysts V. Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysis, proceedings of the 5th International Symposium, Louvain-la-Neuve, September

3-6, 1990 (Studies in Surface Science and Catalysis), sous la direction de G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange, B. Delmon.

762 p.
Elsevier Science Publishers, 1991.

Structure-Activity and Selectivity Relationships in Heterogeneous Catalysis, proceedings of the ACS Symposium, Boston, April 22-27, 1990 (Studies in Surface Science and Catalysis, 67), sous la direction de R.K. Grasselli, A.W. Sleight.

364 p.
Elsevier Science Publishers, 1991.

Receptor Modeling for Air Quality Management (Data Handling in Science and Technology, 7), sous la direction de P.K. Hopke.

330 p.
Elsevier Science Publishers, 1991.

Abrégé de biochimie générale, tome 1 : **Bioénergétique, protides, enzymologie, acides nucléiques** (collection Abrégés de pharmacie), par F. Percheron, R. Perles, M.-J. Foglietti.

Broché, 300 p.
Masson, 1991.

Techniques de réduction des émissions d'oxydes d'azote par modifications des conditions de combustions.

197 p.
Institut Français de l'Énergie, 1991.

Electoanalytical Chemistry, vol. 17 (A Series of Advances), sous la direction de A.J. Bard.

Relié, 408 p.
Marcel Dekker, 1991.

Practical Fluorescence, 2nd edition (Modern Monographs in Analytical Chemistry

Series, 3), sous la direction de G.G. Guilbault.

Relié, 824 p.
Marcel Dekker, 1991.

Ergonomie, hygiène et sécurité (encyclopédie, 24^e édition).

1 200 p.
Les Éditions d'Ergonomie, Marseille, 1991.

Stratégie et techniques d'accès aux programmes financés par la Commission des Communautés européennes, 3^e programme-cadre de recherche et développement technologique des Communautés européennes (1990-1994), Paris, 13-15 février 1991 (cycle L'Europe de la R & D vous attend), tome 2. Broché.

Association Nationale de la Recherche Technique, 1991.

Ozone et ozonation des eaux (2^e édition), sous la direction de W.J. Masschelin.

400 p.
Techniques et Documentation-Lavoisier, 1991.

Molecular Solid State Physics, par G.G. Hall.

Broché, 165 p.
Springer-Verlag, 1991.

Understanding Luminescence Spectra and Efficiency Using Wp and Related functions, par C.W. Struck, W.H. Fonger.

Relié, 265 p.
Springer-Verlag, 1991.

Magnetic Molecular Materials, proceedings of the NATO Advanced research Workshop "Il Ciocco", October 28 - November 2, 1990, sous la direction de D. Gatteschi, O. Kahn, J.S. Miller, F. Palacio.

Relié, 448 p.
Kluwer Academic Publishers, 1991.

UNIVERSITÉ MCGILL CANADA

ÉTUDES SUPÉRIEURES EN CHIMIE

McGill est une université anglophone située au cœur de Montréal, ville dynamique et vibrante d'activité où il fait bon vivre. Les étudiants peuvent faire des études supérieures en chimie conduisant à l'obtention d'une M.Sc. ou d'un Ph.D. L'aide financière minimum garantie qu'il leur est possible d'obtenir se compare à celle offerte par les autres universités canadiennes. Le choix des domaines de recherche est vaste et comprend la chimie analytique, inorganique, organique, organométallique et physique, la chimie des polymères et des pâtes et papiers, la radiochimie, la chimie théorique, la biotechnologie et de nombreux autres domaines interdisciplinaires.

Les thèses peuvent être rédigées en anglais ou en français.

Les droits de scolarité que doivent payer les citoyens français sont identiques à ceux qui s'appliquent aux citoyens canadiens.

Pour tout complément d'information, veuillez vous adresser à :

Monsieur Bryan C. Sanctuary
Directeur des études supérieures
Département de chimie
Université McGill
801, rue Sherbrooke Ouest
Montréal (Québec) Canada
H3A 2K6
Télécopieur : 514-398-3797 :
Courrier électronique : BRYANSCOMC.LAN.
MCGILL.CA

CA7198

Progress in Heterocyclic Chemistry, vol. 3, sous la direction de H. Suschitzky, E.F.V. Scriven. Broché, 344 p. Pergamon Press, 1991.

Interfacial Phenomena in Biological Systems (Surfactant Science Series, vol. 39), sous la direction de Max Bender. Relié, 443 p. Marcel Dekker, 1991.

Emulsion Polymer Technology, par R.D. Athey, Jr. Relié, 320 p. Marcel Dekker, 1991.

Les matériaux : présent et futur (revue des recherches de Rhône-Poulenc). Relié, 422 p. Rhône-Poulenc, 1991.

Glycerine. A key Cosmetic Ingredient (Cosmetic Science and Technology Series, vol. 11), sous la direction de E. Jungermann, N.O.V. Sonntag. Relié, 440 p. Marcel Dekker, 1991.

Factor Analysis in Chemistry (2^e édition), par E.R. Malinowski. Relié, 363 p. John Wiley & Sons, 1991.

PETITES ANNONCES



FORMATION EN ANALYSE DE SURFACES

• LYON 92 •

- **Résolution de problèmes industriels par les techniques d'analyse de surfaces.**
(Du 28 au 31 Janvier 92)

Spectroscopies et microscopies ESCA, AUGER, SIMS, STM et AFM, avec présentations d'expériences.

- **Sessions spécialisées avec travaux pratiques sur les échantillons proposés par les stagiaires :**
 - **Microscopies STM et AFM** : 16 - 17 Mars ou 18 - 19 Mars 92.
 - **Imagerie ESCA** : 2 - 3 Avril 92.

- **Contact : Pierre PERTOSA •**
Tél. : 72 43 11 21- Fax. : 72 44 80 73



L'UNIVERSITÉ DE LYON

Table des annonceurs

ATOCHEM	377, 379	HELVETICA CHIMICA ACTA	330
CHIMEDIT	Couv. 2	SALON DU LABORATOIRE	Couv. 4
CNRS FORMATION	380	SPEP	382
GUIDE DE LA CHIMIE	Couv. 2	SPRINGER VERLAG	374

Directeur de la publication : Jean-Baptiste DONNET

© Société Française de Chimie. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans la présente publication, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et, d'autre part, les analyses et courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (Loi du 11 mars 1957, art. 40 et 41 et Code Pénal art. 425). Toutefois, des photocopies peuvent être réalisées avec l'autorisation de l'éditeur. Celle-ci pourra être obtenue auprès du Centre Français du Copyright, 6 bis, rue Gabriel Laumain, 75010 PARIS, auquel la Société Française de Chimie a donné mandat pour le représenter auprès des utilisateurs.

Polymérisation du propylène

Le polypropylène, un polymère aux propriétés incomparables

Bien qu'il soit polymérisé industriellement par catalyse Ziegler comme l'éthylène (fiche 15) et les dioléfines, le propylène occupe une place historique à part dans la catalyse de polymérisation :

a) on ne sait pas polymériser le propylène autrement que par des procédés catalytiques (il existe des systèmes amorceurs ou radicalaires pour l'éthylène, les dioléfines par exemple) ;

b) la préparation du polypropylène implique le contrôle simultané de plusieurs sélectivités ;

c) le polypropylène est, depuis sa découverte, celui qui se développe le plus vite parmi les polymères de gros tonnage. Par un compromis de propriétés, il concurrence des produits beaucoup plus coûteux. C'est un polymère semi-cristallin qui fond à 165 °C et qui présente les caractéristiques suivantes : relative inertie chimique, rigidité ; résistance à la rayure et à l'abrasion ; bel aspect de surface, en particulier sous forme de films ; absence de fissuration sous contrainte,

propriétés d'isolant électrique, imperméabilité à la vapeur d'eau. Les propriétés de résistance aux chocs sont améliorables au point d'en faire une matrice de composites pour les pare-chocs d'automobiles. Il réalise un excellent compromis entre résistance mécanique, légèreté et aspect.

La plupart de ces propriétés sont liées à la cristallinité du polymère qui résulte elle-même de sa tacticité, c'est-à-dire de son organisation moléculaire (voir encadré).

Les sélectivités mises en jeu en polymérisation du propylène sont de deux ordres. La première, la régiosélectivité, définit un sens unique d'addition des unités dans la chaîne : chaque unité s'ajoute par l'addition en tête de chaîne d'un propylène lié à la chaîne par un carbone tertiaire. Cette sélectivité est assurée de façon parfaite (100 %) par les catalyseurs Ziegler industriels. La deuxième sélectivité est la stéréospécificité qui contrôle l'obtention d'un polymère isotactique.

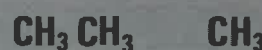
Tacticité du polypropylène



ISOTACTIQUE



SYNDIOTACTIQUE



HÉTÉROTACTIQUE
ou ATACTIQUE

Le polypropylène peut exister sous 2 modes de répartition régulières des configurations. Dans le mode isotactique, tous les groupements méthyle latéraux sont du même côté de la chaîne. Dans le mode syndiotactique, ces groupements méthyle sont alternés. Seul le mode isotactique est réalisable industriellement. Les catalyseurs de générations actuelles permettent d'atteindre 98 à 99 % de régularité d'enchaînement, la longueur moyenne des séquences isotactiques étant supérieure à 100 unités. Le polypropylène atactique correspond à une distribution irrégulière des méthyles. C'est un élastomère.

La catalyse Ziegler de polymérisation du propylène

Le catalyseur est en général du chlorure de titane III ou IV éventuellement supporté sur chlorure de

magnésium. Le solide catalytique peut contenir également des acides et des bases de Lewis. Son activation se fait par un cocatalyseur trialkylaluminium ou chlorure de dialkylaluminium éventuellement associé à une base de Lewis. La polymérisation est réalisée à relativement basse pression : de quelques bars à 30 bars (propylène liquide). Il existe des procédés de polymérisation en suspension, en solution, dans le monomère

liquide et en phase gazeuse. L'hydrogène est agent de transfert et permet de régler la longueur des chaînes de polymère.

Les mécanismes font appel à une insertion dans une liaison simple métal-carbone d'un monomère préalablement coordonné par liaison π . On postule généralement que le catalyseur est un complexe associant le catalyseur alkylé et le cocatalyseur, le monomère s'insérant dans un pont alkyle (mécanisme de Cossee revu par Rodriguez et Van Looy en 1965, jamais dépassé depuis).

Les problèmes industriels concernent plus un contrôle des distributions de masses moléculaires étendu vers des distributions très étroites ou très larges et un contrôle amélioré des sélectivités en copolymérisation pour améliorer les propriétés de mise en œuvre et les propriétés finales. Des considérations économiques jouent en faveur d'une simplification des procédés de polymérisation ce qui conduit le plus souvent vers la polymérisation en phase gazeuse qui nécessite un contrôle granulométrique précis des solides catalytiques.

Les générations de catalyseurs Ziegler-Natta pour le polypropylène

Les catalyseurs à base de titane ont extraordinairement gagné en activité et en sélectivité au cours des 35 années de leur évolution.

1^{re} génération : jusqu'au milieu des années 60 : chlorure de titane et alkylaluminium. Ces systèmes ne sont pas assez actifs ni assez stéréospécifiques : il faut laver le polymère de ses résidus catalytiques et extraire le polypropylène atactique.

2^e génération : à partir du milieu des années 60, l'association de chlorure de titane cristallisé hexagonal ou cubique ($TiCl_3$ violet) et d'une base de Lewis (amine ou éther) permet d'atteindre 98 % de tacticité ce qui supprime l'extraction de l'atactique. Ces catalyseurs, améliorés en activité de façon significative en 1972, sont presque assez actifs pour éviter les opérations de lavage des résidus dans le polymère. Ils ont dominé la production industrielle presque jusqu'au milieu des années 80.

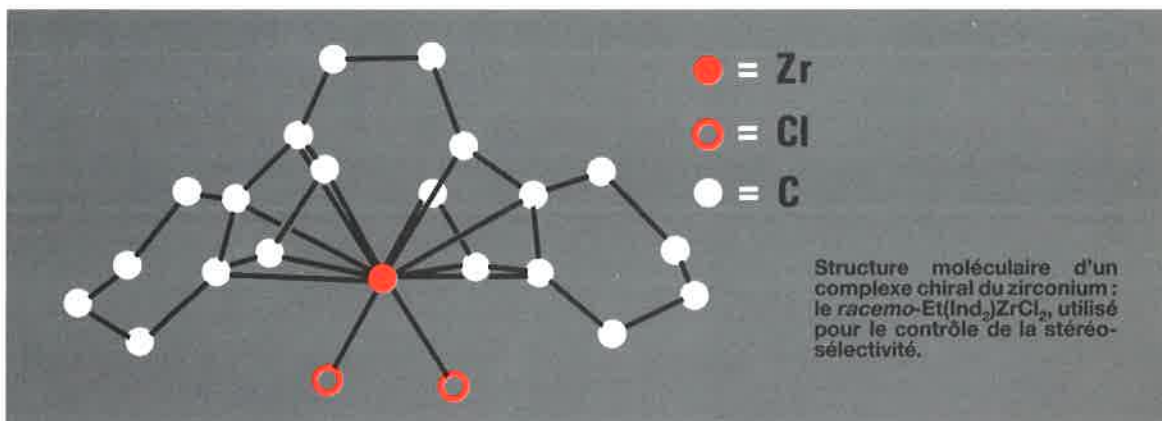
3^e génération et catalyseurs actuels : on savait faire depuis la fin des années 60 des catalyseurs hyperactifs en éthylène supportés sur chlorure de magnésium, le titane étant inséré dans le réseau par épitaxie. Il fallait encore les rendre stéréospécifiques : pour cela deux bases de Lewis sont nécessaires. Dans les catalyseurs actuels, on associe au solide un phtalate d'alkyle et au cocatalyseur un silane, par exemple le phényltriéthoxysilane. Ces catalyseurs sont à la fois très actifs (plus de 10⁶g de polypropylène par g de titane) et très stéréospécifiques (96-99 %). Ce sont les catalyseurs actuellement utilisés dans l'industrie. Ils sont activés par l'hydrogène qui sert aussi à réguler les longueurs de chaînes.

Les catalyseurs au titane sont maintenant menacés par des catalyseurs homogènes zirconocène-méthylaluminoxane présentant des ligands ansés (ex. : bis indényle ansé par un pont éthyle ou un silicium), adéquats pour contrôler la stéréosélectivité (figure ci-dessous). Ils produisent des polymères assez différents pour justifier leur futur développement industriel.

Quelques données économiques :

Production de polypropylène (kt) en 1989 :

France	600
Europe Occidentale	3 350
USA	3 340
Japon	1 690

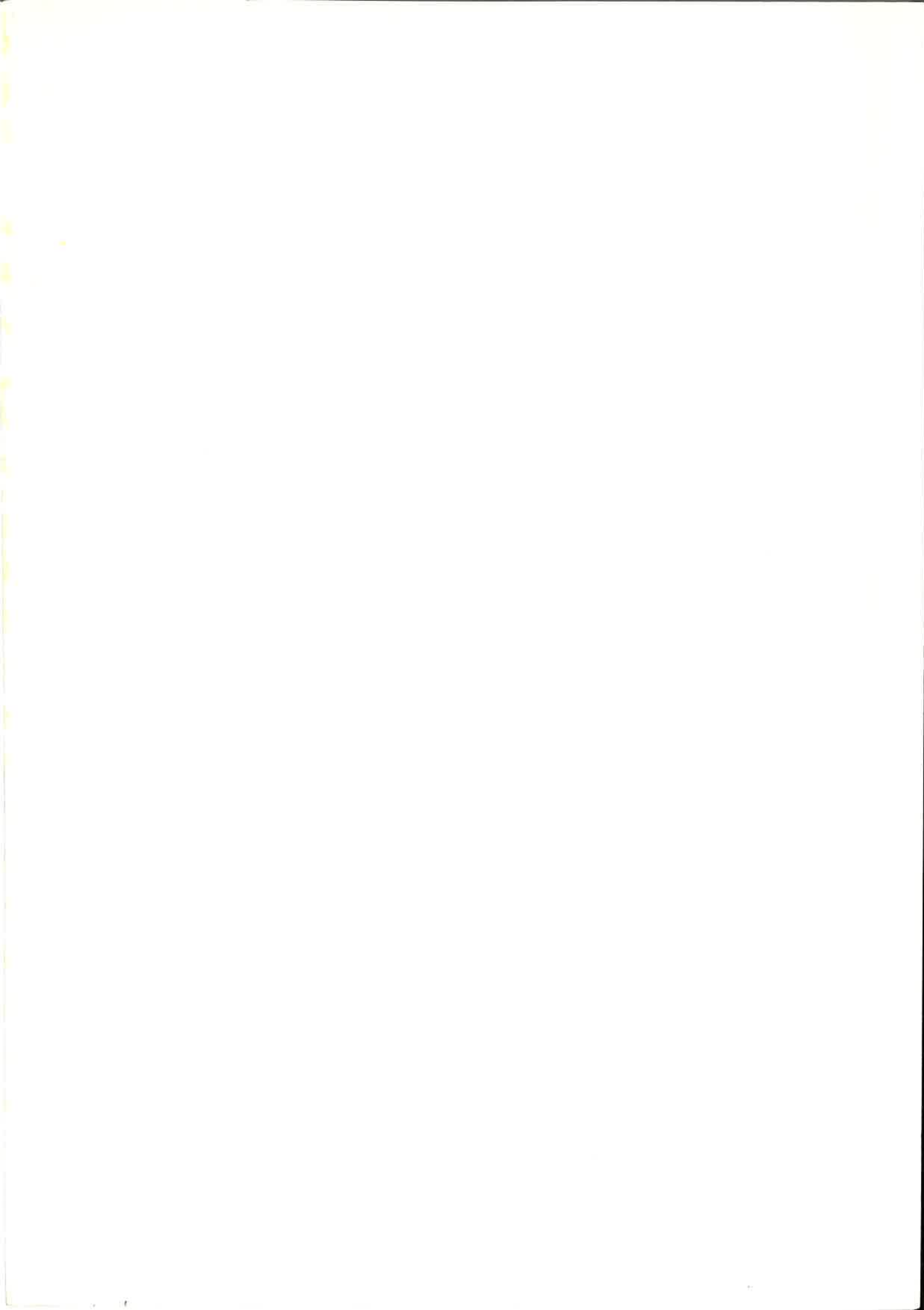


Pour en savoir plus

• Comprehensive Polymer Science, Vol. 4. Chap. 1-4. Allen and Bevington, Eds. Pergamon Press (1989).

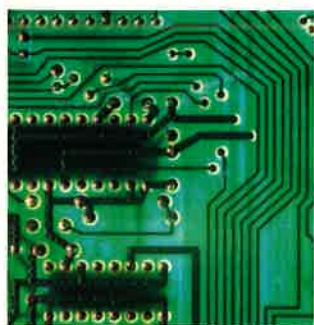
• Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2^e ed. Vol. 13. Wiley, New York (1985), p. 464-530.

Cette fiche a été préparée avec le concours de R. Spitz.



DU 2 AU 6 DÉCEMBRE 1991 PARIS-NORD VILLEPINTE

le salon du laboratoire



c'est comprendre la vie



pour améliorer le monde



■ Pour concourir à l'amélioration de la vie, le Salon du Laboratoire, plateforme de la technologie accueille la biologie clinique, la biotechnologie, les réactifs et toute l'industrie dédiée au monde du laboratoire. Lieu d'échanges privilégié, ce salon, espace de la qualité, des techniques et de la production s'associe à 13 sociétés savantes pour répondre aux exigences d'une profession en évolution constante. Colloques et conférences scientifiques se succéderont pendant 5 jours. Le Salon du Laboratoire, événement international, rassemblera cette année plus de 4 000 congressistes et plus de 1 000 entreprises. Pour toute information, contactez SEPIC-SALON DU LABORATOIRE Tél. 33 (1) 40 39 16 82 ■ Fax 33 (1) 42 36 20 60



Salon
du Laboratoire

LE SALON DE LA VIE