

## Etude par Diffraction de RX de la Densité de Charge de Valence de GaAs. Comparaison avec les Résultats de Calcul de Pseudo-Potentiel

PAR M. LEVALOIS ET G. ALLAIS

*Laboratoire de Cristallographie, Chimie et Physique des Solides, LA 251, ISMRA-Université,  
14032 Caen CEDEX, France*

(Reçu le 3 janvier 1984, accepté le 24 mars 1986)

### Abstract

X-ray structure factors for 95 independent reflexions were measured for a single crystal of GaAs, with Ag  $K\alpha$  radiation. The results for the 17 lowest- $\theta$  reflexions have been used to analyse a bond-charge model and the  $R$  values are significantly lower than the values determined from a spherical-atom model. The parameters of the bond-charge model obtained have been used to describe the valence charge density of GaAs, which appears to be close to that calculated by the pseudo-potential method, except for a significant disagreement in the neighbourhood of the As atom.

### Introduction

La structure de bande des composés semi-conducteurs à coordination tétraédrique est bien connue. Les calculs théoriques, en particulier ceux qui utilisent la méthode du pseudo-potentiel, permettent de retrouver les niveaux d'énergie déterminés expérimentalement. L'étude directe, par diffraction de RX, de la densité électronique est moins avancée: elle se heurte à la difficulté de la mesure précise des facteurs de structure.

Le silicium est centrosymétrique et relativement léger. Aldred & Hart (1973) ont obtenu des résultats très précis en mesurant les facteurs de structure des cristaux de Si par la méthode des franges de solution pendulaire. Ils ont montré que l'on pouvait interpréter les résultats en utilisant le modèle de Dawson (1967) dans lequel la déformation de la densité de valence, représentée par des termes octupolaire et hexadécapolaire, est complétée par une dilatation de 6,8%. Price & Maslen (1978) ont utilisé un modèle de densité de déformation; ils ont obtenu un très bon accord en utilisant les termes monopolaire, octupolaire et hexadécapolaire. Le terme monopolaire traduit une expansion des densités de valence du silicium. Ils ont montré également que les résultats sont meilleurs qu'avec un modèle utilisant la densité de valence analogue à celui proposé par Stewart (1973, 1977) pour les atomes légers. Scheringer (1980) et Pietsch (1980) ont utilisé une approche

différente: la répartition des électrons de valence est décrite par des charges de liaison, situées entre les atomes de silicium, prises sur les orbitales des atomes libres. Cette description présente deux avantages: les résultats peuvent être comparés à ceux des modèles théoriques qui ont analysé cette accumulation d'électrons entre les atomes (Phillips, 1968*a, b*, 1973) et le nombre de paramètres à déterminer est limité. Scheringer (1980) a montré que ce modèle convient très bien pour décrire la densité de valence du silicium.

Dans GaAs, les atomes sont plus lourds: la contribution des électrons de valence au facteur de structure est relativement plus faible, donc plus difficile à mesurer. Les composés III-V ne sont pas centrosymétriques: il y a un transfert de charges d'un atome vers l'autre, et les liaisons sont asymétriques. Les travaux, antérieurs ont porté essentiellement sur les réflexions 'quasi-interdites' ( $h+k+l=4n+2$ ) qui sont d'intensité faible, mais qui fournissent de bonnes indications sur le transfert de charges. Bilderback & Colella (1976) ont étudié InSb et ils ont pu interpréter leurs résultats expérimentaux à l'aide d'un modèle à deux paramètres, l'un décrivant la déformation tétraédrique de la densité de charges de valence, et l'autre le transfert de charges de In vers Sb. En ce qui concerne le composé GaAs, les mesures des réflexions quasi-interdites (DeMarco & Weiss, 1964; Colella, 1971; Bilderback, 1975) indiquent un net transfert de charges de Ga vers As. La structure de bande de ces composés est bien connue, et les résultats des calculs théoriques réalisés par la méthode du pseudo-potentiel fournissent une description de la densité de charge de valence (Walter & Cohen, 1971; Chelikowsky & Cohen, 1976) que Phillips (1968*b*, 1973) a utilisée pour déterminer les caractéristiques de la charge de valence.

GaAs constitue un bon exemple de composé dans lequel la densité de charge de valence peut être caractérisée par quelques paramètres simples: position et contenu de la charge de liaison, transfert de charge d'un atome vers un autre, paramètres dont l'étude a déjà été faite à partir de la structure de bande. Il était intéressant d'étudier dans quelle mesure on pouvait déterminer ces paramètres par diffraction de RX et

de comparer les résultats obtenus avec les prévisions du calcul. Nous avons donc remesuré l'ensemble des facteurs de structure de GaAs et nous avons montré que la description de la densité électronique obtenue est très proche de celle qui est obtenue par la méthode du pseudo-potentiél.

### Mesures expérimentales

Les valeurs des coefficients de Fourier de la densité de charge de valence (Chelikowsky & Cohen, 1976) et le fait que l'extension des orbitales atomiques externes soit relativement grande, montrent que cette densité de charge n'a une influence que sur les facteurs de structure de faible angle de Bragg  $\theta$ . Nous avons mesuré les premières raies avec un soin particulier.

Les échantillons utilisés sont extraits de grandes plaques monocristallines d'épaisseur 360  $\mu\text{m}$  qui ont été fournies par le laboratoire de la RTC.\* A l'origine, ils ont une très bonne qualité cristalline et l'extinction est très forte, particulièrement sur les trois premières réflexions. Nous l'avons réduite en effectuant une abrasion mécanique lente et fine des plaques primitives, ce qui nous a permis d'obtenir un échantillon ayant une forme géométrique simple: une lame rectangulaire (102  $\times$  80  $\mu\text{m}$ ) d'épaisseur très faible (14  $\mu\text{m}$ ). Malgré les faibles dimensions du cristal, l'intensité diffusée peut être mesurée dans de bonnes conditions: compte tenu du facteur d'absorption, les épaisseurs donnant l'intensité maximale en transmission sont 54  $\mu\text{m}$  avec Ag  $K\alpha$ , 29  $\mu\text{m}$  avec Mo  $K\alpha$ : une plaquette de 14  $\mu\text{m}$  d'épaisseur conduit donc à des intensités cinématiques qui ne sont pas tellement inférieures à celles données par une sphère de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre. La lame présente de nombreux défauts sur une face et les contraintes internes induisent une courbure dont le rayon est voisin de 10 cm. L'extinction est fortement diminuée par rapport à celle observée sur des échantillons sphériques: le facteur  $Y$ , qui était parfois de l'ordre de 0,5, est supérieur à 0,85 avec Mo  $K\alpha$ , à 0,93 avec Ag  $K\alpha$ .

Les réflexions ont été mesurées avec un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius en utilisant les radiations Mo  $K\alpha$  et Ag  $K\alpha$  isolées par monochromateur. Nous avons retenu les mesures faites avec Ag  $K\alpha$  qui se sont révélées de bien meilleure qualité. Compte tenu de l'élargissement des raies dues aux déformations du cristal, et après analyse de la structure des réflexions, nous avons utilisé une ouverture de compteur assez grande [ $\Delta$  (mm) = 5 + 0,1 tg  $\theta$ ] et un balayage  $\omega$ - $\theta$  d'amplitude  $\Delta$  ( $^\circ$ ) = 1,5 + 0,5 tg  $\theta$ .

Le quart de l'espace réciproque ( $k, l > 0$ ) a été exploré en procédure standard jusqu'à un angle de Bragg  $\theta = 40^\circ$ . Nous avons ainsi mesuré 95 facteurs

de structure indépendants. Les raies centrales et les raies faibles ( $h + k + l = 4n + 2$ ) ont été remesurées: les profils de toutes les réflexions équivalentes ont été relevés et les raies faibles ont été mesurées avec une vitesse de balayage très lente; 14 facteurs de structures intenses et 12 facteurs de structures faibles ont été mesurés par cette procédure.

Les intensités des raies faibles ont été déterminées à l'aide de l'algorithme de Lehmann & Larsen (1974). Cet algorithme donne le même résultat que la procédure standard sur les raies fortes dont le fond continu est faible. Les intensités sont ensuite corrigées par le facteur de Lorentz-polarisation et de l'absorption par la méthode de Coppens, Leiserowitz & Rabinovich (1965) [ $\mu = 182 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\lambda(\text{Ag } K\alpha) = 0,5608 \text{ \AA}$ ].

Nous avons comparé les intensités des raies équivalentes d'intensité forte: leur dispersion est faible [ $\sigma(I)/I < 1,3\%$ ] si l'on ne tient pas compte de quelques résultats qui s'écartent notablement de la valeur moyenne (14 sur 142); l'intensité des réflexions correspondantes est toujours trop faible, et dans tous ces cas anormaux, les conditions géométriques de la mesure sont telles que l'absorption est importante, donc que le trajet des RX dans le cristal est grand. Des mesures en  $\psi$  scan ont montré que cet effet disparaît par rotation du cristal autour du vecteur de diffusion. Nous avons admis qu'il s'agissait d'une extinction anormale et nous les avons donc écartées. Il faut noter que la dispersion est du même ordre de grandeur que celle prévue par la statistique de comptage. Les raies faibles ( $h + k + l = 4n + 2$ ) ont une dispersion beaucoup plus élevée [ $\sigma(I)/I < 20\%$ ], qui résulte du fait qu'elles émergent difficilement du fond continu.

### Traitement des données

Les intensités expérimentales ont été corrigées de la diffusion thermique (TDS). Les constantes élastiques de GaAs sont connues (Kunc, Balkanski & Nusimovici, 1975) et la correction TDS est faible. Elle a été calculée par la méthode de Nilsson (1957); les corrections complémentaires de Cooper & Rouse (1968) sont négligeables, compte tenu des conditions géométriques de la mesure. L'extinction, limitée aux premières raies, est inférieure à 10%. Elle peut être décrite (Levalois & Allais, 1985) par une formule qui ne prend en compte que l'extinction primaire:

$$Y = 1 - (\text{EX}) F^2 [(E + \cos^4 2\theta) / (E + \cos^2 2\theta)]$$

analogue à celle proposée pour le silicium par Olekhovich, Markovich & Olekhovich (1980), où EX est une constante,  $F$  le facteur de structure, et  $E = \cos^2 2\theta_m$  ( $\theta_m$ : angle de Bragg du monochromateur).

Pour les facteurs de diffusion atomiques de Ga et As, nous avons utilisé les valeurs données dans les

\* Nous remercions M. Lebailly, du Laboratoire de la Radiotechnique-Compelec (Caen), qui nous a donné les échantillons.

*International Tables for X-ray Crystallography* (1962) qui sont calculées à partir des orbitales atomiques. Les coefficients de dispersion anormale sont ceux de Cromer & Liberman (1970).

Les divers paramètres ont été calculés par moindres carrés. L'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques est caractérisé par le calcul des facteurs:  $R$ ,  $wR$  et GOF où  $w = 1/\sigma^2$ ; les  $\sigma$  retenus pour chaque réflexion sont ceux déduits de la dispersion des mesures de raies équivalentes. Nous verrons qu'ils sont certainement surestimés.

Dans un premier temps, l'ensemble des mesures a été utilisé pour déterminer les facteurs de température  $B_{Ga}$  et  $B_{As}$  ainsi que le facteur d'échelle. La correction d'extinction a été incluse dans ce calcul.\*  $B_{Ga} = 0,693$  (7),  $B_{As} = 0,575$  (5),  $\bar{B} = \frac{1}{2}(B_{Ga} + B_{As}) = 0,634$  (4)  $\text{\AA}^2$ ,  $EX = 3,20 \times 10^{-5}$  ( $0,13 \times 10^{-5}$ ),  $R = 0,0077$ ,  $wR = 0,0071$ , GOF = 0,82. La valeur moyenne  $\bar{B}$  est déterminée en fait avec une précision supérieure à celle de la différence  $\frac{1}{2}(B_{Ga} - B_{As})$ : ce dernier paramètre est calculable à partir des seules raies faibles, peu nombreuses et moins précises.

La valeur moyenne ainsi trouvée est très voisine de celle déterminée par McIntyre [à publier, cité par Reid (1983)]:  $\bar{B} = 0,638$   $\text{\AA}^2$ , ainsi que de celle obtenue par Matsushita & Hayashi (1977):  $\bar{B} = 0,629$   $\text{\AA}^2$ . Les déterminations antérieures de  $\bar{B}$  sont beaucoup plus dispersées: Shumskii, Bublik, Gorelik & Gurevich (1972):  $0,525$   $\text{\AA}^2$ ; Uno, Okano & Yukino (1970):  $0,920$   $\text{\AA}^2$  (mesures sur poudres); Arnold & Nereson (1963):  $0,820$   $\text{\AA}^2$  (mesures aux neutrons); Sirota & Pashintev (1959):  $0,550$   $\text{\AA}^2$ . Reid (1983) a calculé deux paramètres  $\bar{B}_m = (m_{Ga}B_{Ga} + m_{As}B_{As}) / (m_{Ga} + m_{As})$  et  $B_{Ga}$  en utilisant le spectre de phonons calculé par un modèle en couches. Il donne aussi les écarts relatifs correspondants  $\bar{\Delta}$  (%) et  $\Delta_{Ga}$  (%) entre ces résultats et ceux obtenus avec les autres méthodes de calcul du spectre de phonons. Les valeurs calculées à partir des facteurs de structure correspondent à  $\bar{\Delta} = -5,8$  et  $\Delta_{Ga} = 7$ ;  $\bar{\Delta}$  est voisin de celui prévu par la méthode de la couche de valence ( $\bar{\Delta} = -3,5$ ). Par contre  $\Delta_{Ga}$  semble plus proche du  $\Delta_{Ga}$  prévu par le modèle en couches ( $\Delta_{Ga} = 0$ ) que du modèle de couche de valence ( $\Delta_{Ga} = 20$ ).

### La densité de charge de valence

Il y a, dans les composés tétraédriques de masse atomique élevée, une accumulation de la densité de charge entre les atomes premiers voisins. Nous avons choisi de décrire la densité de valence de manière

analogue à celle utilisée par Scheringer (1980) qui donne de bons résultats dans le silicium.

Chaque liaison As-Ga est caractérisée par une charge de valence, les électrons correspondants étant prélevés sur les orbitales de valence des atomes Ga et As. Le facteur de diffusion de l'atome Ga est donc:

$$f_{Ga} - 2PS f_{Ga}^{4s} - PP f_{Ga}^{4p},$$

où  $f_{Ga}$  est le facteur de diffusion atomique de l'atome de gallium,  $f_{Ga}^{4s}$  le facteur de diffusion correspondant à l'orbitale 4s seule,  $f_{Ga}^{4p}$  celui de l'orbitale 4p; PS est le nombre d'électrons transférés de l'orbitale 4s aux charges de liaison, PP le nombre d'électrons transférés à partir de l'orbitale 4p.  $f_{Ga}^{4s}$  et  $f_{Ga}^{4p}$  ont été calculés soit par intégration numérique sur les orbitales de Herman & Skillman (1963), soit en utilisant les orbitales de Clementi (1965). Les résultats sont les mêmes avec les deux ensembles de données.

De même, avec des notations analogues, le facteur de diffusion de l'arsenic est:

$$f_{As} - 2QS f_{As}^{4s} - 3QP f_{As}^{4p}.$$

Nous n'avons pas introduit de terme décrivant une déformation globale des orbitales de valence comme l'avait fait Scheringer (1980), mais nous avons admis que les variables QS, QP, PS, PP, puissent prendre des valeurs négatives, sous réserve que (2PS + PP) et (2QS + 3QP) restent positives: on introduit ainsi un certain degré de variation dans la forme des orbitales de valence. La charge de liaison a une forme gaussienne:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{BC}{\pi^{3/2}ab^2} \exp(-z^2/a^2 - r^2/b^2),$$

elle est centrée en un point situé sur l'axe de la liaison As-Ga,  $z$  représente la coordonnée parallèle à la liaison,  $r$  la coordonnée perpendiculaire. Le facteur de diffusion de cette charge centrée au point de coordonnées  $(u, u, u)$  s'écrit:

$$f_{BC} = BC \exp \left[ -\frac{\pi^2}{3a_o^2} (a^2 + 2b^2)(h^2 + k^2 + l^2) - \frac{2\pi^2}{3a_o^2} (a^2 - b^2)(hk + kl + lh) \right] g(u)$$

où  $g(u) = \exp[2\pi i(h+k+l)u]$  et où  $a_o$  est le paramètre de la maille. Trois autres charges de liaison s'en déduisent par symétrie; la charge totale de la liaison, BC, est calculée à partir du nombre d'électrons enlevés aux atomes Ga et As:

$$BC = \frac{1}{4}(2PS + PP + 2QS + 3QP).$$

$f_{BC}$  est modulé par le facteur de température moyen  $\bar{B}$ .

Les facteurs de diffusion des orbitales de valence et  $f_{BC}$  décroissent très vite lorsque  $\theta$  augmente: pour les réflexions lointaines, la contribution des électrons

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42857: 3 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

de valence aux facteurs de structure est très inférieure à l'erreur de mesure. Nous avons donc calculé les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $u$ , PS, PP, QS, QP en ne conservant que les 17 premières raies.

Le calcul des paramètres a été conduit par une méthode de moindres carrés, le facteur d'échelle et les paramètres de température étant fixés à leurs valeurs déduites de calculs sur l'ensemble des 95 raies. Le paramètre d'extinction est mal déterminé par les calculs sur l'ensemble des raies. Il a été affiné sur ces 17 réflexions. Les valeurs de  $a$  et  $b$  tendent à converger vers une valeur commune et il est apparu que la différence ( $a - b$ ) n'était pas significative; nous avons donc retenu  $a = b$ .

Enfin, les écarts-type sur les paramètres PS, PP, QS, QP, sont très grands. Par contre, les sommes (2PS + PP) et (2QS + 3QP) qui représentent les nombres d'électrons enlevés à chaque atome, sont mieux définies. Nous avons donc procédé aux calculs définitifs en imposant les rapports PP/PS et QP/QS qui donnent les meilleurs résultats: respectivement -1,47 et 0. On aboutit aux résultats suivants: (2PS + PP) = 0,40 (6), (2QS + 3QP) = 0,20 (12), BC = 0,15 (2) e,  $a/a_o = b/a_o = 0,085$  (7),  $u = 0,140$  (9).

Le Tableau 1 indique les facteurs de structure observés et calculés avec ou sans charges de liaison, ainsi que les différents facteurs  $R$  correspondants. On peut vérifier sur ces tableaux que la contribution des électrons de valence aux réflexions lointaines devient vite très faible.

### Discussion des résultats

L'inclusion de la charge de liaison entraîne une diminution significative du facteur  $wR$  au niveau de probabilité de 5%. Le facteur GOF obtenu en calculant  $\sigma(I)$  à partir de la dispersion des intensités mesurées des raies équivalentes [GOF ( $a$ ) = 0,44] est trop faible. D'après Hamilton (1964), il suit une loi en  $\chi^2_{n-m}$  ( $n=17$ : nombre de raies mesurées;  $m=7$ : nombre de paramètres) et il a une probabilité très faible d'être inférieur à 0,5. L'analyse des causes d'erreur (Levalois & Allais, 1986) montre que cette méthode surestime  $\sigma(I)$  et qu'il est justifié de diviser le résultat par  $\sqrt{P}$ ,  $P$  étant le nombre de réflexions équivalentes mesurées: on obtient alors un résultat correct: GOF ( $b$ ) = 1,06. Compte tenu de la précision des mesures, le modèle utilisé est adapté à la description de la densité électronique de valence.

$a$  et  $b$  convergent vers des valeurs voisines dont la différence est inférieure à la précision des mesures: l'asphéricité de la charge est trop faible pour être mesurée. Sa largeur est très supérieure à l'élargissement dû à l'agitation thermique.

Les paramètres PS, PP, QS, QP ne sont pas bien déterminés. Lorsqu'ils sont affinés de manière indépendante, on obtient des variances élevées et des corrélations très fortes. Toutefois, on peut remarquer

Tableau 1. Facteurs de structure observés ( $F_o$ ), calculés sans charges de liaison [ $F_c(1)$ ], et calculés avec charges de liaison [ $F_c(2)$ ] pour les 17 premières réflexions hkl de GaAs

La dernière colonne comporte les  $\Delta F/\sigma_F = |F_o - F_c(2)|/\sigma_F$ . Les deux GOF correspondent à deux choix pour les écarts-type: GOF ( $a$ ), écarts-type initiaux; GOF ( $b$ ), écarts-type corrigés (voir texte).

$h k l$	$F_o$	$F_c(1)$	$F_c(2)$	$\Delta F/\sigma_F$
2 2 0	46,07	46,12	46,05	0,208
4 0 0	38,15	38,13	38,01	1,316
4 2 2	32,51	32,44	32,47	0,858
4 4 0	28,11	28,04	28,11	0,001
1 1 1	38,68	38,68	38,57	1,000
$\bar{1} \bar{1} \bar{1}$	38,37	38,38	38,31	0,351
3 1 1	30,01	30,07	29,95	0,890
$\bar{3} \bar{1} \bar{1}$	30,24	30,35	30,24	0,001
3 3 1	25,53	25,46	25,56	0,605
$\bar{3} \bar{3} \bar{1}$	25,29	25,22	25,31	0,308
5 1 1	21,78	21,82	21,80	1,043
$\bar{5} \bar{1} \bar{1}$	21,52	21,61	21,59	1,149
3 3 3	21,65	21,61	21,59	0,621
$\bar{3} \bar{3} \bar{3}$	21,91	21,82	21,80	0,950
2 0 0	1,77	1,43	1,73	0,719
2 2 2	1,41	1,36	1,41	0,001
4 2 0	1,61	1,58	1,53	2,273
$R$		0,0028	0,0021	
$wR$		0,0040	0,0020	
GOF ( $a$ )		0,81	0,44	
GOF ( $b$ )		2,15	1,06	

une tendance précise: les paramètres PS et QS sont supérieurs à PP et QP; les orbitales  $s$ , dont les facteurs d'occupation sont (1 - PS) et (1 - QS), sont relativement moins occupées que les orbitales  $p$ . La déformation des orbitales pour tenir compte d'un effet d'écran n'a pas apporté d'amélioration significative, mais le remplissage préférentiel des orbitales  $p$  suffit à rendre compte de la tendance des électrons à s'éloigner du coeur de l'atome par rapport à leur position moyenne dans l'atome libre. Cette tendance a été observée par Scheringer (1980) dans le silicium.

Les quantités (2PS + PP) et (2QS + 3QP) sont bien définies: elles définissent la charge perdue par chaque atome au profit des charges de liaison: la charge perdue par l'atome As (0,2 e) est inférieure à celle perdue par l'atome Ga (0,4 e). Si on admet que la charge de liaison appartient également aux deux atomes, cette inégalité traduit un transfert de charge de l'atome Ga vers l'atome As, plus électronégatif. Le décalage du centre de la charge vers l'atome As renforce cet effet.

Nos résultats sont comparables à ceux obtenus par Pietsch (1981) à partir des mesures de quatre réflexions faibles: BC = 0,189 e;  $u = 0,160$ ;  $a/a_o = 0,119$ . Nous noterons que les écarts sont supérieurs aux  $\sigma$ . Ces derniers résultats ont été obtenus à partir d'un nombre limité de réflexions qui n'ont pas un poids déterminant: nous avons vérifié que les résultats des affinements effectués en excluant les réflexions faibles ( $h + k + l = 4n + 2$ ) sont les mêmes.

### Comparaison avec les résultats théoriques

La structure électronique des semi-conducteurs a été étudiée par de très nombreuses méthodes. Nous comparons nos résultats expérimentaux avec ceux de Phillips (1968*a, b*), avec les calculs utilisant la méthode du pseudo-potentiel et avec les résultats de Wang & Klein (1982).

Phillips (1968*a*) a calculé la charge de valence:  $Z_b = 2/\epsilon = 0,2$  e. Le résultat obtenu (0,15 e) est intermédiaire entre cette prévision théorique et une évaluation (Phillips, 1973) déduite des résultats de calculs de pseudo-potentiels (0,08 e). Cette dernière valeur est sans doute sous-estimée car il est difficile de séparer à partir d'une carte de densité électronique, la charge résultant de l'établissement d'une liaison entre deux atomes. Dans son étude sur l'ionicté des composés tétraédriques *AB*, Phillips (1973) a remarqué que l'écart de la charge de liaison par rapport au milieu de la liaison (*A-B*) est une fonction linéaire de l'ionicté du composé ( $f_{\text{GaAs}} = 0,31$ ). La valeur retenue par Phillips pour GaAs ( $u = 0,146$ ) s'écarte quelque peu du résultat expérimental ( $u = 0,140$ ). Toutefois, la comparaison est difficile: en effet, la proximité de l'atome d'arsenic fait que, si la charge est centrée en  $u = 0,140$ , le maximum de la densité électronique est situé en  $u = 0,170$ . Il faudrait disposer d'une description analogue pour de nombreux composés de la même famille. D'ailleurs Hubner & Pickenhain (1975) ont montré que cette relation linéaire était limitée à la famille Ge-GaAs-ZnSe.

Une deuxième approche consiste à calculer la densité électronique par la méthode du pseudo-potentiel. Les calculs directs se heurtent à une double difficulté: il faut déterminer le potentiel vu par les électrons au coeur des atomes, et les fonctions d'onde doivent être orthogonales aux orbitales de coeur. Deux approches distinctes mais équivalentes sont utilisées.

La première (Ham, 1955) utilise le fait que l'Hamiltonien de l'électron est, au coeur des atomes, le même que celui des électrons de valence dans l'atome libre. Au-delà d'un certain rayon  $r_0$ , il est possible de calculer la fonction d'onde électronique en fonction de la valeur des termes spectroscopiques de l'atome libre. On détermine donc les fonctions d'onde à l'extérieur du coeur des atomes; à l'intérieur du coeur, on ne cherche pas à déterminer ces fonctions avec précision, on utilise des fonctions qui se raccordent à l'extérieur avec les fonctions exactes: ainsi, on peut utiliser des modèles de potentiel (Heine & Abarenkov, 1963) qui sont calculés à partir des propriétés connues de l'atome libre.

Dans la méthode dite du 'pseudo-potentiel' (Phillips & Kleinman, 1959) on écrit les orbitales de valence sous la forme:

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle - \sum_i \langle \varphi | \varphi_i \rangle | \varphi_i \rangle,$$

la somme est étendue à toutes les orbitales de coeur  $|\varphi_i\rangle$  et la fonction  $|\varphi\rangle$  est une fonction à variation lente qui peut s'exprimer en fonction d'un nombre limité de composantes de Fourier. La fonction  $|\psi\rangle$  est orthogonale aux orbitales de coeur, et on calcule  $|\varphi\rangle$ : on montre que  $|\varphi\rangle$  est solution d'un Hamiltonien qui se déduit de l'Hamiltonien réel en remplaçant le potentiel  $V$  par un pseudo-potentiel  $V + V_R$ , où  $V_R$  est un potentiel répulsif qui compense presque totalement  $V$  au centre de l'atome (Cohen & Heine, 1961). Le potentiel  $V + V_R$  est aussi à variation lente, et ses coefficients de Fourier peuvent être déterminés à partir des données expérimentales sur les niveaux d'énergie (Cohen & Bergstresser, 1966).

Ces deux méthodes donnent des résultats voisins; elles ne cherchent pas à calculer la fonction d'onde vraie. L'expression de  $|\psi\rangle$  en fonction de  $|\varphi\rangle$  montre que ces calculs conduisent à une bonne fonction d'onde à l'extérieur du coeur des atomes ( $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 0$ ). Au centre des atomes,  $|\varphi\rangle$  ne représente plus la fonction vraie: elle ne comporte pas les oscillations rapides dues à l'énergie cinétique des électrons, et ne traduit plus l'exclusion du coeur de ceux-ci par le principe de Pauli. Walter & Cohen (1971), et Chelikowsky & Cohen (1976) ont calculé la structure de bande de GaAs et la densité électronique de valence. La comparaison des résultats peut être effectuée sur les sections de la densité électronique dans le plan (110): la carte (Fig. 1) déduite de nos résultats expérimentaux est directement comparable à celle (Fig. 2) publiée par Chelikowsky & Cohen (1976). L'équidistance des lignes de niveau est égale à  $2e/\Omega_c$ ,  $\Omega_c$  étant le volume de la maille élémentaire ( $\Delta\rho = 0,044$  e  $\text{\AA}^{-3}$ ). On observe deux différences essentielles: la première, prévisible, est l'absence, sur la Fig. 2, du trou central et des oscillations de la densité électronique au voisinage du coeur des atomes, absence qui résulte de la technique utilisée dans la méthode du pseudo-potentiel; d'autre part, les calculs théoriques conduisent à un maximum plus faible au voisinage du centre de la charge de liaison et au bord de l'atome d'arsenic. Toutefois, la répartition des électrons de valence dans la maille est la même. Chelikowsky & Cohen (1976) ont publié neuf facteurs de structure  $F_i(\mathbf{h})$  de la densité de valence.

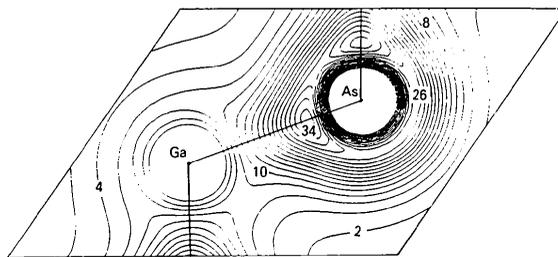


Fig. 1. Densité expérimentale. Pour tous les figures: section dans le plan (110) de la densité de charge de valence de GaAs; l'équidistance des lignes de niveau est égale à  $2e/\Omega_c$ .

Nous avons calculé les facteurs de structure  $F_e(\mathbf{h})$  qui résultent de nos mesures, ainsi que le facteur résiduel

$$R = \left| \sum_{\mathbf{h}} (|F_i(\mathbf{h})| - |F_e(\mathbf{h})|)^2 / \sum_{\mathbf{h}} |F_i(\mathbf{h})|^2 \right|^{1/2}.$$

La valeur trouvée,  $R = 0,293$ , montre que les répartitions de densité électronique sont voisines. [Nous remarquerons que le trou au voisinage du centre des atomes interdit au facteur  $R$  d'être égal à 0; d'autre part, le facteur  $F(\mathbf{h}=0) = 8$  a été exclu de la sommation, car il est élevé et comme  $|F_i(0)| = |F_e(0)|$ , son inclusion aurait diminué artificiellement la valeur de  $R$ ].

Nous avons pu préciser la nature de la différence entre la densité de valence expérimentale et celle résultant des calculs de pseudo-potential; en effet, on obtient une pseudo-densité de charge très voisine de la seconde en déformant légèrement les orbitales utilisées pour calculer la densité expérimentale: au voisinage de l'atome d'arsenic, on utilise les orbitales du gallium à la place de celles de l'arsenic, mais on conserve tous les autres paramètres. La pseudo-densité de charge obtenue est représentée sur la Fig. 3 et le facteur  $R'$  qui permet la comparaison avec celle de Chelikowsky & Cohen est égal à 0,127:  $R'$  est très inférieur à  $R$ , et les Figs. 2 et 3 sont très voisines. Cette pseudo-densité de charge, très voisine de la densité théorique (si l'on excepte bien sûr le trou central au coeur des atomes) diffère de la densité expérimentale par le fait que les orbitales du gallium

sont moins concentrées au voisinage du coeur de l'atome. Tout se passe donc comme si la répartition de charges obtenue par la méthode du pseudo-potential se déduisait de la répartition de charge réelle par un effet de lissage qui supprime les trous au voisinage du coeur des atomes et atténue les variations de densité de charge dans la couche de valence. Nous avons vérifié que cette différence était significative: la pseudo-densité de charge ne rend pas bien compte de nos résultats expérimentaux.

La Fig. 4 représente une section de la densité de valence dans le plan (110) calculée, *ab initio*, par Wang & Klein (1982) en utilisant des combinaisons linéaires d'orbitales gaussiennes: les Figs. 1 et 4 sont très comparables. Une comparaison plus fine peut être faite avec les densités de déformation de valence publiées également par ces auteurs et calculées à partir des densités des atomes libres: la charge de valence calculée apparaît clairement, elle n'est pas à symétrie sphérique et elle est beaucoup plus large dans le plan perpendiculaire à la liaison que le long de celle-ci; elle a un maximum moins accentué, mais le nombre total d'électrons qu'elle contient est le même.

### Conclusion

Une technique particulière de préparation des échantillons de GaAs par abrasion mécanique a permis de faire des mesures de facteurs de structure avec une correction d'extinction simple et précise. La densité électronique de valence mesurée a été comparée à celles calculées par la méthode du pseudo-potential ou par des combinaisons linéaires d'orbitales gaussiennes. Les résultats sont tous voisins avec toutefois une propriété particulière des calculs de pseudo-potential, qui sont utilisés en physique des semi-conducteurs (ils sont en général moins lourds à

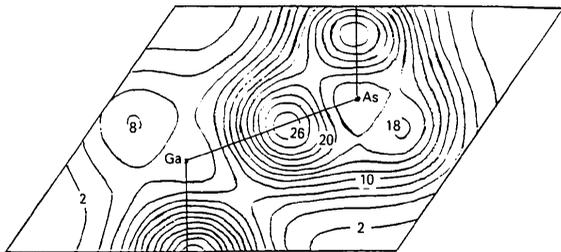


Fig. 2. Densité calculée par la méthode du pseudo-potential (Chelikowsky & Cohen, 1976).

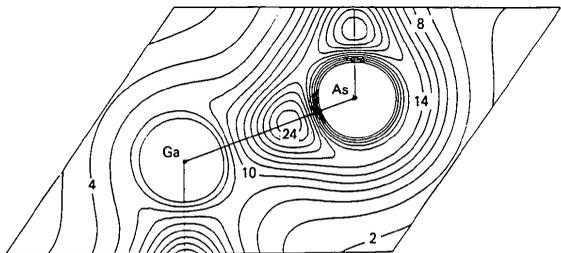


Fig. 3. Pseudo-densité (densité expérimentale déformée; voir texte).

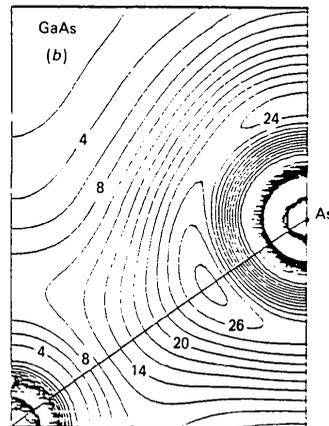


Fig. 4. Densité calculée avec des combinaisons linéaires d'orbitales gaussiennes (Wang & Klein, 1982).

mettre en oeuvre et donnent souvent de bons résultats): la densité correspondante est globalement la même, mais avec des variations plus douces.

### Références

- ALDRED, P. J. E. & HART, M. (1973). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **332**, 223-238, 239-254.
- ARNOLD, G. & NERESON, N. (1963). *Phys. Rev.* **131**(5), 2098-2100.
- BILDERBACK, D. H. (1975). Thèse de Doctorat, Univ. de Purdue.
- BILDERBACK, D. H. & COLELLA, R. (1976). *Phys. Rev. B*, **13**(6), 2479-2488.
- CHELIKOWSKY, J. R. & COHEN, M. L. (1976). *Phys. Rev. B*, **14**(2), 556-582.
- CLEMENTI, E. (1965). *IBM J. Res. Dev.* **9**(2), Suppl. (*Tables of Atomic Functions*).
- COHEN, M. L. & BERGSTRESSER, T. K. (1966). *Phys. Rev.* **141**, 789-796.
- COHEN, M. H. & HEINE, V. (1961). *Phys. Rev.* **122**, 1821-1826.
- COLELLA, R. (1971). *Phys. Rev. B*, **3**(12), 4308-4311.
- COOPER, M. J. & ROUSE, K. D. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 405-410.
- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035-1038.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891-1898.
- DAWSON, B. (1967). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **298**, 264-288.
- DEMARCO, J. J. & WEISS, R. J. (1964). *Phys. Lett.* **13**(13), 209-210.
- HAM, F. S. (1955). *Solid State Phys.* **1**, 127-192.
- HAMILTON, W. C. (1964). *Statistics in Physical Science*. New York: Ronald Press.
- HEINE, V. & ABARENKOV, I. (1963). *Philos. Mag.* **99**, 451-465.
- HERMAN, F. & SKILLMAN, S. (1963). *Atomic Structure Calculations*, Englewood Cliffs (New Jersey): Prentice-Hall.
- HUBNER, K. & PICKENHAIN, R. (1975). *Phys. Status Solidi B*, **67**, K135-K137.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KUNC, K., BALKANSKI, M. & NUSIMOVICI, M. A. (1975). *Phys. Status Solidi B*, **72**, 229-248.
- LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580-584.
- LEVALOIS, M. & ALLAIS, G. (1986). *Acta Cryst.* Soumis.
- MATSUSHITA, T. & HAYASHI, J. (1977). *Phys. Status Solidi A*, **41**, 139-145.
- NILSSON, N. (1957). *Ark. Fys.* **12**, 247.
- OLEKHNOVICH, N. M., MARKOVICH, V. L. & OLEKHNOVICH, A. I. (1980). *Acta Cryst.* **A36**, 989-996.
- PHILLIPS, J. C. (1968a). *Phys. Rev.* **166**, 832-838.
- PHILLIPS, J. C. (1968b). *Phys. Rev.* **168**, 905-911.
- PHILLIPS, J. C. (1973). *Bonds and Bands in Semiconductors (Material Sciences Series)*. New York: Academic Press.
- PHILLIPS, J. C. & KLEINMAN, L. (1959). *Phys. Rev.* **116**, 287-294.
- PIETSCH, U. (1980). *Phys. Status Solidi B*, **102**, 127-133.
- PIETSCH, U. (1981). *Phys. Status Solidi B*, **103**, 93-100.
- PRICE, P. F. & MASLEN, E. N. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 183-193.
- REID, J. S. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 1-13, 533-538.
- SCHERINGER, C. (1980). *Acta Cryst.* **A36**, 205-210.
- SHUMSKII, M. G., BUBLIK, V. T., GORELIK, S. S. & GUREVICH, M. A. (1972). *Sov. Phys. Crystallogr.* **16**(4), 674-677.
- SIROTA, N. N. & PASHINTEV, Y. I. (1959). *Dokl. Akad. Nauk (SSSR)*, **127**, 609-611.
- STEWART, R. F. (1973). *J. Chem. Phys.* **58**, 4430-4438.
- STEWART, R. F. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 33-38.
- UNO, R., OKANO, T. & YUKINO, K. (1970). *J. Phys. Soc. Jpn*, **28**, 437-442.
- WALTER, J. P. & COHEN, M. L. (1971). *Phys. Rev. B*, **4**(6), 1877-1892.
- WANG, C. S. & KLEIN, B. M. (1982). *Electron Distributions and the Chemical Bond*, édité par P. COPPENS & M. B. HALL, pp. 133-151. New York, London: Plenum.

*Acta Cryst.* (1986). **B42**, 449-453

## Symmetry Rules for the Stereochemistry of the Lone-Pair Electrons in $\text{TeX}_6^{2-}$ ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) and the Structures of 1,2-Ethanediammonium Hexachlorotellurate(IV) and 1,2-Ethanediammonium Hexachlorostannate(IV)

BY WALTER ABRIEL

*Institut für Anorganische Chemie und SFB 173 der Universität Hannover, Callinstrasse 9, D-3000 Hannover, Federal Republic of Germany*

(Received 16 August 1985; accepted 24 March 1986)

### Abstract

The crystal structures of 1,2-ethanediammonium hexachlorotellurate(IV) (1) and 1,2-ethanediammonium hexachlorostannate(IV) (2) were determined by X-ray diffraction. Crystal data: (1)  $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2][\text{TeCl}_6]$ ,  $M_r = 402.43$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.156$  (2),  $b = 7.260$  (2),  $c = 7.450$  (2) Å,  $\alpha = 87.931$  (7),  $\beta = 64.970$  (5),  $\gamma = 60.12$  (1)°,  $V = 296.47$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_x = 2.254$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 35.59$  cm<sup>-1</sup>, room temperature,  $F(000) = 190$ , final  $R = 0.037$  for 1682 reflexions; (2)  $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2][\text{SnCl}_6]$ ,  $M_r = 393.52$ ,

triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.048$  (1),  $b = 7.128$  (1),  $c = 7.449$  (1) Å,  $\alpha = 88.244$  (6),  $\beta = 65.319$  (7),  $\gamma = 60.280$  (5)°,  $V = 287.84$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_x = 2.27$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 33.18$  cm<sup>-1</sup>, room temperature,  $F(000) = 188$ , final  $R = 0.05$  for 1601 reflexions. The two compounds are isostructural. Only very small distortions from  $m\bar{3}m$  symmetry are observed involving the  $\text{MCl}_6$  octahedra that occupy the corners of the unit cell [distances: Te-Cl mean 2.538 (2) Å, Sn-Cl mean 2.433 (3) Å]. The cations center the (100) face of the unit cell, giving an NaCl-type arrangement of cations and anions. The results