



**HAL**  
open science

## Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre

Fouad El Haj Hassan

► **To cite this version:**

Fouad El Haj Hassan. Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paul Verlaine - Metz, 2000. Français. NNT : 2000METZ015S . tel-01775399

**HAL Id: tel-01775399**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775399>**

Submitted on 24 Apr 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**THÈSE**  
**PRÉSENTÉE**  
**A L'UNIVERSITÉ DE METZ**

**POUR OBTENIR**  
**LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES**

**PAR**  
**Fouad EL HAJ HASSAN**

---

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS**  
**ÉLECTRONIQUES ET STRUCTURALES**  
**DES COMPOSÉS A BASE DE BORE ET DE CUIVRE**

---

*Soutenue le 07 juillet 2000 devant la Commission d'Examen*

H. Aourag	Rapporteur	(Professeur, Université de Sidi Bel-Abbès)
C. Demangeat	Rapporteur	(Directeur de Recherche CNRS, Strasbourg)
M. Hage-Hassan	Rapporteur	(Professeur, Université Libanaise)
M. Certier	Directeur de Thèse	(Professeur, Université de Metz)
M. Zoeter	Co-encadreur	(Professeur, Université Libanaise)
A. Zaoui	Co-encadreur	(Docteur, Université de Trieste)
J. Hugel	Examineur	(Professeur, Université de Metz)

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 318115 7

*A mes parents,  
A mes sœurs et à mes frères,  
A mon épouse Rima et à notre bébé Moustapha*

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	20001085
Cote	SM3 00/15
Loc	Magasin

## Remerciements

*Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué dans le cadre d'une coopération entre le Laboratoire de Physique des Liquides et Interfaces (LPLI) de l'Université de Metz et le Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM) de l'Université libanaise, sous la direction conjointe des professeurs Michel Certier, Directeur du LPLI de Metz, et Mohamed Zoeter, Chef du département de physique à l'Université libanaise. Je tiens à leur rendre un respectueux hommage pour leurs encouragements, la confiance, leur patience et l'aide qu'ils n'ont cessé de m'accorder tout au long de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.*

*Je tiens également à exprimer ma plus vive reconnaissance au Docteur Ali Zaoui, chercheur associé à l'Université de Trieste. En tant que co-encadreur, je le remercie pour son suivi permanent, ses conseils judicieux, ses grandes qualités humaines et le soutien qu'il m'a constamment apporté en me faisant profiter de ses compétences et de son enthousiasme.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le professeur H. Aourag, Recteur de l'Université Sidi Bel Abbes, pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter d'être rapporteur de cette thèse.*

*Je suis tout particulièrement sensible à l'honneur que me fait Monsieur C. Demangeat, Directeur de recherche CNRS, IPCMS- CNRS de Strasbourg, en acceptant d'être rapporteur de ce travail.*

*Que Monsieur le professeur M. Hage-Hassan trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude pour avoir bien voulu accepter d'être rapporteur de cette thèse.*

*J'exprime mon profond respect et ma reconnaissance à Monsieur le Professeur J. Hugel, qui a accepté de juger ce travail.*

*J'adresse également mes remerciements à mes très chers M. Certier, A. Dandache, O. Pagès et à leurs familles pour leur chaleureux accueil et leur témoignage de sympathie durant mon séjour à Metz.*

# PLAN

<b>Introduction</b> .....	4
<b>I. LA METHODE DE CALCUL DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES (FP-LAPW)</b> .....	6
<b>I.1. Equation de Schrödinger à un électron</b> .....	7
I.1.1. Hamiltonien exact du cristal.....	7
I.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	7
I.1.3. Approximation des électrons libres (Hartree).....	8
<b>I.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b> .....	9
<b>I.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</b> .....	14
I.3.1. La méthode APW.....	14
I.3.2. Principe de la méthode FP-LAPW.....	16
I.3.3. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ).....	17
I.3.4. Construction des fonctions radiales.....	18
I.3.4.1. Les fonctions radiales non relativistes.....	18
I.3.4.2. Les fonctions radiales relativistes.....	19
I.3.5. Détermination des coefficient $A_{lm}$ et $B_{lm}$ .....	24
I.3.6. Détermination des potentiels.....	25
I.3.6.1. La résolution de l'équation de Poisson.....	26
I.3.6.2. Potentiel d'échange et de corrélation.....	27
I.3.7. Les équations variationnelles.....	28
I.3.7.1. La contribution interstitielle.....	29
I.3.7.2. Les termes sphériques.....	31
I.3.7.3. Les éléments de matrice non-sphériques.....	32
I.3.8. Traitement des effets de spin-orbite.....	34
I.3.9. Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	34
I.3.9.1. Les fenêtres d'énergie multiple.....	35
I.3.9.2. Le développement en orbitales locales.....	35
I.3.10. Densité de charge de valence.....	36
<b>I.4. Ionicité</b> .....	38
I.4.1. Modèle de Phillips.....	39

I.4.2. Modèle de Gracia et Cohen.....	39
I.4.3. Modèle de Zaoui.....	40
Références.....	41
<b>II. LES PROPRIETES STRUCTURALES DE BN, BP, BAs ET BSb.</b>	
<b>EFFET DE LA PRESSION.....</b>	<b>44</b>
Introduction.....	45
<b>II.1. Nitrure de bore BN.....</b>	<b>46</b>
<b>II.2. Phosphure de bore BP.....</b>	<b>51</b>
<b>II.3. Arséniure de bore BAs.....</b>	<b>55</b>
<b>II.4. Antimoniure de bore BSb.....</b>	<b>58</b>
Références.....	62
<b>III. LES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES BORURES BN, BP,</b>	
<b>BAs ET BSb .....</b>	<b>65</b>
<b>III.1. Structure de bandes et densité d'états (DOS).....</b>	<b>66</b>
III.1.1. Nitrure de bore BN.....	66
III.1.2. Phosphure de bore BP.....	69
III.1.3. Arséniure de bore BAs.....	73
III.1.4. Antimoniure de bore BSb .....	77
<b>III.2. Densité de charge.....</b>	<b>80</b>
III.1.1. Nitrure de bore BN.....	80
III.1.2. Phosphure de bore BP.....	84
III.1.3. Arséniure de bore BAs.....	87
III.1.4. Antimoniure de bore BSb .....	90
Références.....	93
<b>IV. LES HALOGENURES DE CUIVRE CuX (X=Cl, Br, I).....</b>	<b>95</b>
Introduction.....	96
<b>IV.1. Les paramètres du calcul.....</b>	<b>97</b>
<b>IV.2. Les propriétés structurales.....</b>	<b>99</b>
IV.2.1. Chlorure cuivreux CuCl.....	99
IV.2.2. Bromure cuivreux CuBr.....	100

---

IV.2.3. Iodure cuivreux CuI.....	101
IV.2.4. Constantes élastiques.....	102
<b>IV.3. Les propriétés électroniques.....</b>	<b>106</b>
IV.3.1. Structure de bandes et densité d'états.....	106
IV.3.2. Masses effectives.....	115
IV.3.3. Densité de charge et ionicité.....	116
Références.....	121
<b>V. ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DES ALLIAGES <math>C_x(BN)_{1-x}</math>, <math>CuCl_xBr_{1-x}</math>, <math>CuCl_xI_{1-x}</math> et <math>CuBr_xI_{1-x}</math>.....</b>	<b>124</b>
Introduction.....	125
<b>V.1. La méthode de calcul.....</b>	<b>126</b>
<b>V.2. Propriétés structurales et électroniques de l'alliage <math>C_x(BN)_{1-x}</math>.....</b>	<b>127</b>
V.2.1. Etudes structurales.....	127
V.2.2. Propriétés électroniques du $C_x(BN)_{1-x}$ .....	130
<b>V.3. Propriétés structurales et électroniques des alliages <math>CuCl_xBr_{1-x}</math>, <math>CuCl_xI_{1-x}</math> et <math>CuBr_xI_{1-x}</math>.....</b>	<b>133</b>
Références.....	141
<b>Conclusion.....</b>	<b>144</b>

## Introduction

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines.

La compréhension des propriétés électroniques et structurales des métaux, alliages et semiconducteurs repose sur des interprétations cohérentes d'expériences variées. La cohérence de ces interprétations se fonde en dernier ressort sur une représentation correcte de la structure électronique de ces matériaux, dont le cadre général est fourni par la théorie des bandes.

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Les études *ab-initio* menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle est semblable à la méthode APW avec tous les avantages de la méthode OPW pour traiter les semiconducteurs. Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

Cette thèse a pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales et électroniques de matériaux à base de bore et de cuivre à liaisons tétraédriques en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Nous avons étudié, en particulier, les nitrure, phosphure, arséniure et antimoniure de bore, BN, BP, BAs et BSb de la famille des semiconducteurs III-V, ainsi que les propriétés structurales et l'effet du désordre dans l'alliage  $C_x(\text{BN})_{1-x}$ .

En ce qui concerne les halogénures de cuivre, la méthode FP-LAPW s'avère une des plus précises pour le calcul de la structure électronique, compte tenu des difficultés liées à l'hybridation des états 3d du cuivre avec les états p de l'halogène. Nous avons, en outre, étudié les propriétés structurales et électroniques ainsi que le paramètre de désordre (bowing) des alliages ternaires formés à partir des halogénures de cuivre CuCl, CuBr et CuI.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend plusieurs parties.

Dans le premier chapitre, nous rappelons le principe de la méthode FP-LAPW, ainsi que le calcul de la densité de charge électronique et de l'ionicté.

Dans le second, nous effectuons une étude structurale (pas du réseau, module de rigidité et sa dérivée) des composés à base de bore BN, BP, BAs et BSb à l'équilibre et sous l'effet d'une pression hydrostatique. Nous déterminons, à partir de la structure blende initiale, la nouvelle structure cristallographique la plus probable.

Dans le troisième chapitre, nous calculons les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états et densité de charge) de BN, BP, BAs et BSb et les effets de la pression hydrostatique sur ces composés.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des halogénures cuivreux CuCl, CuBr et CuI. Les études sont de même nature que précédemment. Nous calculons les propriétés structurales (pas du réseau, module de rigidité et sa dérivée) ainsi que les constantes élastiques, les masses effectives, l'ionicté et les propriétés électroniques pour chacun de ces composés.

Enfin, le dernier chapitre est dédié aux calculs des propriétés physiques et à la stabilité (paramètres de désordre) des alliages de bore  $C_x(\text{BN})_{1-x}$  et de cuivre  $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ,  $\text{CuCl}_x\text{I}_{1-x}$  et  $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$  par la méthode de Zunger.

## *Chapitre I*

# *La méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)*

## I.1. Equation de Schrödinger à un électron

### I.1.1. Hamiltonien exact du cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{\text{total}} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (I.2)$$

$T_n$  est l'énergie cinétique des noyaux,  $V_{nn}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,  $V_{ne}$  l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,  $V_{ee}$  l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (I.1) avec  $H_{\text{total}}$  conduit à la résolution d'un problème à N corps.

### I.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [1], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{\text{total}} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (I.3)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement  $T_n$  et  $V_{nn}$  pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

### I.1.3. Approximation des électrons libres (Hartree)

L'approximation de Hartree [2] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(\mathbf{r}_1)\Psi_2(\mathbf{r}_2)\dots\Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{I.4})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $V_{ee}$  du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock » [3] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{I.5})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde  $\psi_i(\mathbf{r})$  doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne  $\langle H \rangle$ , être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique ( $\hbar^2=2m=e^2/2=1$ ) avec la correspondance *1 u.a. de longueur* = 0.529177 Å et *1 Ry*=13.605814 eV.

$$[-\nabla^2 + W(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = E_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.6})$$

Le premier terme potentiel  $W(\mathbf{r})$  de cette équation est issu directement du hamiltonien H. Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel de l'équation (I.6),  $U_i(\mathbf{r})$ , appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $j \neq i$ , chacun étant dans son état  $\psi_j$  :

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (\text{I.7})$$

avec, pour densité électronique au point  $\mathbf{r}'$

$$\rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (\text{I.8})$$

Il existe N équations de la forme (I.6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U(\mathbf{r})$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [4-6], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [6,7] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples .
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [8] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [9-11] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [12] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

## 1.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [13]. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe  $V_{\text{ext}}$  est donné par :

$$H = T + U + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{\text{ext}}(r_i) \quad (\text{I.9})$$

où T est l'énergie cinétique, U la répulsion coulombienne électron-électron et V l'interaction avec le potentiel extérieur.

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que le potentiel extérieur est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , donc la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de  $\rho(\mathbf{r})$ .

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = F[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I.10})$$

$$F[\rho] = \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle$$

Soit, en tenant compte de l'approximation de Hartree

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{2\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho] \quad (\text{I.11})$$

$G[\rho]$  est une fonctionnelle qu'on définira par la suite. Elle représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique  $F[\rho]$  et  $G[\rho]$  sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise  $F[\rho]$ . Par conséquent, si la fonctionnelle universelle  $F[\rho] = \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser ce principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de  $F[\rho]$ .

Il est utile de noter que ce théorème s'applique également en l'absence d'interaction entre les électrons.

$$H_s = T + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \sum_i^N V_s(\mathbf{r}_i) \quad (\text{I.12})$$

Donc, l'équation de Schrödinger est :

$$[-\nabla^2 + V_s(\mathbf{r})]\psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_j \psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{I.13})$$

où la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{jk}^{occ} |\psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.14})$$

Kohn et Sham [14] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé la propriété variationnelle pour obtenir une description de la détermination de l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ . Par suite,  $G[\rho]$  est de la forme :

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{I.15})$$

où  $T_s$  est l'énergie cinétique d'une particule libre et  $E_{xc}[\rho]$  une fonctionnelle de l'échange et de la corrélation.

$$\langle \phi_s | T | \phi_s \rangle = \sum_{jk}^{occ} \int \psi_j^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) (-\nabla^2) \psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I.16})$$

Nous avons ainsi isolé deux termes : Le terme de Hartree dans l'équation (I.11) et celui de l'énergie cinétique dans l'équation (I.15), qui, tous les deux jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont vraisemblablement les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie

cinétique réelle et celle des particules libres ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans la fonctionnelle de l'énergie  $E_{xc}[\rho]$ .

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à écrire

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (I.17)$$

ce qui est exact si les densités varient lentement. Le terme d'échange et de corrélation  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  est approché par une fonction locale de la densité qui reproduit habituellement l'énergie connue du gaz électronique dont la distribution est supposée uniforme.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [15], ainsi que ceux de Moruzzi et al. [16]. Il existe à présent d'excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [17], Callaway et March[18], Dreizler et Provincia [19], Parr et Yang [20]).

La fonctionnelle de l'énergie s'écrit désormais sous la forme :

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \phi_s | T | \phi_s \rangle + \int \left\{ \frac{1}{2} \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \right\} \rho(r) dr \quad (I.18)$$

La recherche de la valeur minimale de la densité conduit aux équations de Kohn-Sham (KS).

$$\left\{ -\nabla^2 + \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + V_{xc}(\rho(r)) \right\} \psi_j(k, r) = E_j(k) \psi_j(k, r) \quad (I.19)$$

où  $V_{xc}(\rho(r))$  est le potentiel pour l'échange et la corrélation

$$V_{xc}(\rho(r)) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \equiv \mu_{xc}(\rho(r)) \quad (I.20)$$

L'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$  est écrite avec l'approximation de la densité locale (LDA) sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (I.21)$$

et où  $\mu_{xc}$  est la partie d'échange et de corrélation du potentiel chimique dans un gaz d'électrons libres de densité  $\rho(r)$ . Les estimations les plus utilisées de  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  et  $\mu_{xc}$  ont été données par Hedin et Lundqvist [21].

L'interaction répulsive entre les électrons du métal crée autour de chacun d'eux un trou de corrélation dans la distribution de charge électronique. L'électron et son trou forment une quasi-particule indépendante qui peut être traitée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il existe plusieurs approximations de cette théorie, qui traitent l'effet de corrélation et d'échange entre les électrons par un potentiel local  $V_{ex}(\rho(r))$  dépendant de la densité de charge électronique totale au point considéré. Les potentiels

utilisés par Slater [22], Gaspar [23] et Kohn & Sham [14] ont donné naissance à ce qu'on appelle l'approximation  $X_\alpha$

$$V_{\text{ex}}(\rho(r)) = \frac{3}{2}\alpha \left[ -2 \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \right] \quad (\text{I.22})$$

où  $\alpha$  est une constante ajustable, qui vaut 1 pour le potentiel de Slater et 2/3 pour le potentiel de Kohn-Sham. Pour la plupart des métaux, les valeurs de  $\alpha$  donnant des résultats compatibles avec les mesures expérimentales sont comprises dans l'intervalle [2/3, 1]. Plus récemment, à partir de l'étude du gaz d'électrons en interaction, Hedin et Lundqvist [21] ont obtenu un potentiel d'échange et de corrélation où  $3\alpha/2$  est remplacé par une fonction  $\beta$  de la densité  $\rho(r)$  sans paramètre ajustable :

$$V_{\text{ex}}(\rho(r)) = \beta(r_s) \left[ -2 \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \right] \quad (\text{I.23})$$

avec  $\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho(r)}$

et  $\beta(r_s) = 1 + Bx \text{Log} \left( 1 + \frac{1}{x} \right)$

où  $x = \frac{r_s}{A}$ ,  $A = 21$ ,  $C = 0.045$ ,  $B = \frac{\pi AC}{2} \sqrt[3]{\frac{4}{9\pi}} = 0.7734$

Ce potentiel a été par la suite étendu au cas des métaux magnétiques par von Barth et Hedin [24] puis par Moruzzi [16].

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [28]. Dans cette approximation, une expression similaire à l'équation (I.21) est utilisée, mais avec  $\epsilon_{\text{xc}}(\rho)$  remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient,  $\epsilon_{\text{xc}}(\rho, |\nabla\rho|)$ .

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int d^3r f(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla\rho_\uparrow, \nabla\rho_\downarrow) \quad (\text{I.24})$$

La logique voudrait que l'on utilise une meilleure description de l'énergie  $E_{\text{xc}}$ , ce qui a été réalisé par différents auteurs (Langreth et Perdew [53], Langreth et Mehl [54], Becke [55], Perdew et al [56] et les références incluses).

Les orbitales de KS sont décrites par :

$$\psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \phi_i(k, r) \quad (\text{I.25})$$

où  $\phi_i(k, r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{ji}$  les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I.1). On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :  $(H - \epsilon_i S) = 0$  (H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement). Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.14).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I.26)$$

$i$  représente la  $i^{eme}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

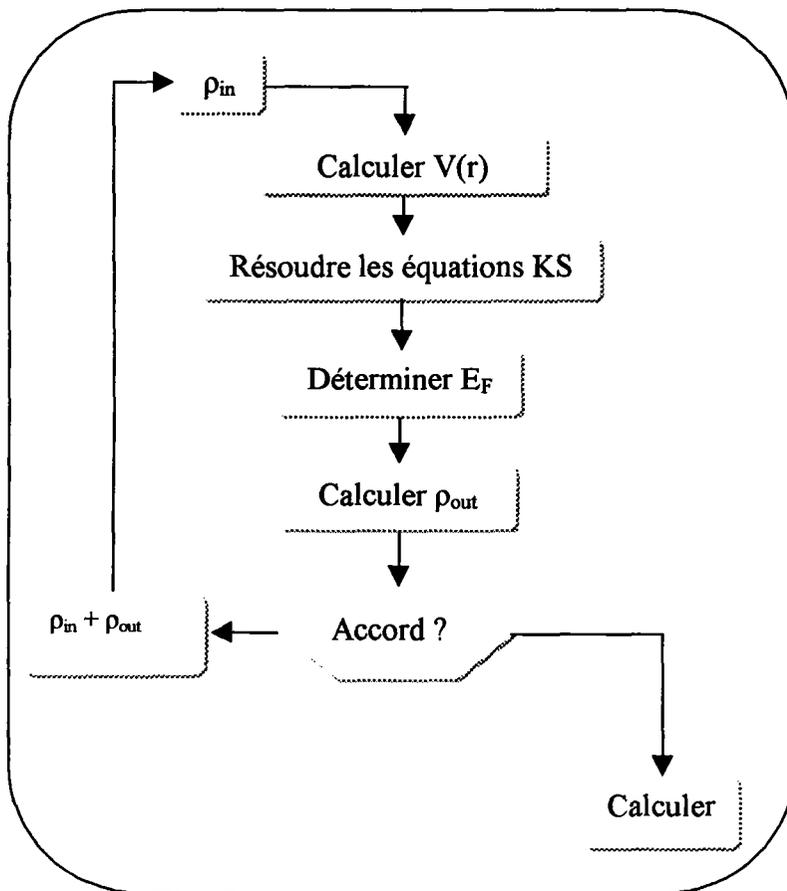


Figure (I.1) : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### I.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [12], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [8] [29] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [30]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [73] à été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *muffin-tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m}(\mathbf{r}) Y_{\ell m}(\mathbf{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases}$$

ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « *full-potential* LAPW ».

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

#### I.3.1. La méthode APW

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [8]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_a$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure I.2).

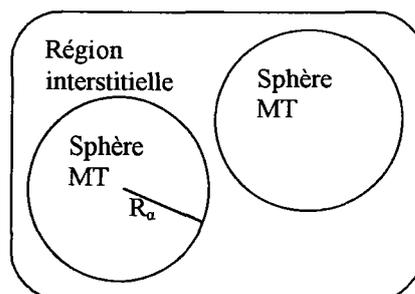


Figure (I.2) : Potentiel «Muffin-Tin»

Alors la fonction d'onde  $\Phi(\mathbf{r})$  est de la forme :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_{\ell}(r) Y_{\ell m}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (I.27)$$

où  $R_{\alpha}$  représente le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_{\mathbf{G}}$  et  $A_{\ell m}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{\ell m}$ .

La fonction  $U_{\ell}(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_{\ell} \right\} r U_{\ell}(r) = 0 \quad (I.28)$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_{\ell}$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (I.28) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cet orthogonalité disparaît en limite de sphère [12] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (I.29)$$

où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (I.29) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_{\ell}$  est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(\mathbf{r})$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{\ell m}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_{\mathbf{G}}$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^{\ell}}{\Omega^{1/2} U_{\ell}(R_{\alpha})} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} j_{\ell}(\mathbf{K} + \mathbf{g} | R_{\alpha}) Y_{\ell m}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \quad (I.30)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{\ell m}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_{\mathbf{G}}$ . Les paramètres d'énergie  $E_{\ell}$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $\mathbf{G}$  deviennent

ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_\ell(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (I.30). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_\ell(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [31] et par Andersen [12]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_\ell(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_\ell(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### I.3.2. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_\ell Y_{\ell m}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_\ell$  sont définies comme dans la méthode APW (I.28) et la fonction  $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \quad (\text{I.31})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_\ell$  et  $\dot{U}_\ell$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.32})$$

où les coefficients  $B_{\ell m}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_\ell$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{\ell m}$ . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs

sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (I.33)$$

où  $O((E-E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E-E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E-E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [32] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [33] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### I.3.3. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de

la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

### I.3.4. Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales  $U_\ell(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_\ell(r)$ .
- Les coefficients  $a_{lm}$  et  $b_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire  $l_{\max}$  et pour la représentation du cutoff  $G_{\max}$  des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon  $R_\alpha$ . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que  $R_\alpha G_{\max} = l_{\max}$ , ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour  $R_\alpha G_{\max}$  compris entre 7 et 9.

#### I.3.4.1. Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_\ell(r)$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation  $E_l$ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_\ell(r) = 0 \quad (\text{I.34})$$

où  $V(r)$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour  $l = 0$ . La condition aux limites  $rU_\ell(0) = 0$  ayant été appliquée.

La dérivée par rapport à l'énergie  $E_l$  est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \quad (\text{I.35})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_\ell^2(r) dr = 1 \quad (\text{I.36})$$

$U_\ell$  est une solution homogène de l'équation inhomogène (I.35) de la forme  $h_\ell \dot{U}_\ell - E U_\ell = U_\ell$ .

En utilisant la condition de normalisation (I.36), il apparaît immédiatement que la fonction  $U_\ell$  et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_\ell(r) \dot{U}_\ell(r) dr = 0 \quad (\text{I.37})$$

La fonction  $\dot{U}_\ell$  est normalisée,

$$N_1 \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_\ell^2(r) dr \quad (\text{I.38})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U'_\ell(R_\alpha) \dot{U}_\ell(R_\alpha) - U_\ell(R_\alpha) \dot{U}'_\ell(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{I.39})$$

avec

$$U'_\ell(E, r) \equiv (\partial U_\ell(E, r) / \partial r) \text{ et } \dot{U}_\ell(E, r) \equiv (\partial U_\ell(E, r) / \partial E).$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions  $U_\ell(r)$  et  $\dot{U}_\ell(r)$ . Avec cette normalisation on peut développer  $U_\ell$  sous la forme :

$$U_\ell(E + \delta) = U_\ell(E) + \delta \dot{U}_\ell(E) + \dots \quad (\text{I.40})$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_\ell(r)$ , soit  $\|\dot{U}_\ell\|$ , indique l'ordre de grandeur de l'énergie  $E_\ell$ . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen [12] quand :

$$\|\dot{U}_\ell\| |E_1 - E| \leq 1$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie  $E_i$  appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivée de  $U_\ell(r)$ .

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par Goedecker [34].

### I.3.4.2. Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des  $k$  [35].

La modification relativiste consiste à remplacer (I.35) et (I.36) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [35] (voir aussi Rosicky [36], Wood et Boring[37], Takeda [38], Macdonald et al. [39]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'hamiltonien de Dirac est donné par

$$H_D = C\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (I.41)$$

avec les deux matrices  $\alpha$  et  $\beta$

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}; \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (I.42)$$

Si  $\psi$  sont les vecteurs propres de  $H_D$ , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions  $\Phi$  et  $\chi$  :

$$\psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (I.43)$$

$\Phi$  est appelé la grande composante de la fonction d'onde et  $\chi$  la petite.

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (I.44)$$

$$c(\sigma p)\Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (I.45)$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (I.46)$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (\text{I.47})$$

avec

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (\text{I.48})$$

$$(\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (\text{I.49})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par  $\Phi$  :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p]\Phi) = \varepsilon\Phi \quad (\text{I.50})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (10) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}\cdot\vec{s})\right]\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{I.51})$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent respectivement de la correction de masse et de Darwin. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme,  $\psi$  n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient :

$$\Psi_{\kappa\mu} = \begin{bmatrix} g_{\kappa}\chi_{\kappa\mu} \\ -if_{\kappa}\sigma_r\chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{I.52})$$

et les fonctions  $f_{\kappa}$  et  $g_{\kappa}$  vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_{\kappa}}{dr} \equiv f'_{\kappa} = \frac{1}{c}(V - E)g_{\kappa} + \left(\frac{\kappa - 1}{r}\right)f_{\kappa} \quad (\text{I.53})$$

$$\frac{dg_{\kappa}}{dr} \equiv g'_{\kappa} = -\frac{(\kappa + 1)}{r}g_{\kappa} + 2Mcf_{\kappa} \quad (\text{I.54})$$

où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (\text{I.55})$$

$k$ , est le numéro quantique relativiste donné par  $l$  et  $j$ ,

$\chi_{k\mu}$ , l'opérateur de spin,  
 $m$  et  $c$ , la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (I.53) et (I.54) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right)\left[g''_{\kappa} + \frac{2}{r}g'_{\kappa} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}g_{\kappa}\right] - V'g'_{\kappa}/4M^4c^2 + Vg_{\kappa} - \frac{\kappa+1}{r}V'g'_{\kappa}/4M^4c^2 = Eg_{\kappa} \quad (I.56)$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de  $k$  ( $k=l$  ou  $k=-(l+1)$ ) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Ainsi, Koelling et Harmon [35] (voir aussi Rosicky [36], Wood et Boring[37], Takeda [38], Macdonald et al. [39]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\phi_{\kappa} \equiv \frac{1}{2Mc}g'_{\kappa} \quad (I.57)$$

qui donne, compte tenu de l'équation (I.54)

$$f_{\kappa} = \phi_{\kappa} + \frac{1}{2Mc r}(k+1)g_{\kappa} \quad (I.58)$$

A partir de l'équation (I.56), en négligeant le dernier terme et en remplaçant  $g'_{\kappa}$  par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_{\ell} = -\frac{2}{r}\phi_{\ell} + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mc r^2} + \frac{1}{c}(V-E)\right]g_{\ell} \quad (I.59)$$

dans laquelle on a remplacé l'indice  $k$  par  $l$ . Les équations (I.57) et (I.58) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (I.52) devient :

$$\Psi_{k\mu} \equiv \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{\ell}\chi_{k\mu} \\ -i\left(-\phi_{\ell} + \frac{(k+1)}{2Mc r}g_{\ell}\right)\sigma_r\chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (I.60)$$

et l'équation (I.60) écrite avec les nombres quantiques  $l, m$  :

$$\Psi_{lms} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{\ell}Y_{\ell m}\chi_s \\ \frac{i}{2Mc}\sigma_r\left(-g'_{\ell} + \frac{1}{r}g_{\ell}\sigma.L\right)Y_{\ell m}\chi_s \end{bmatrix} \quad (I.61)$$

où  $\chi_s$  est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (I.58) et (I.59) Louks[57] définit les fonctions suivantes :

$$\begin{aligned} P_\ell &= rg_\ell \\ \text{et} & \\ Q_\ell &= rc\phi_\ell \end{aligned} \tag{I.62}$$

Alors

$$P'_1 = 2MQ_1 + \frac{1}{r}P_1 \tag{I.63}$$

$$Q'_\ell = -\frac{1}{r}Q_\ell + \left[ \frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V-E) \right] P_\ell \tag{I.64}$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{\left[ \ell(\ell+1) + 1 - (2Z/c)^2 \right]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \tag{I.65}$$

Le terme de spin-orbite  $(v^2/4M^2C^2)(k+1)P$  est alors ajouté à l'équation (I.64). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}'_\ell = 2(\dot{M}Q_\ell + M\dot{Q}_\ell) + \frac{1}{r}\dot{P}_\ell \tag{I.66}$$

$$\dot{Q}'_\ell = -\frac{1}{r}\dot{Q}_\ell + \left[ \frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V-E_\ell) \right] \dot{P}_\ell - \left[ \frac{\ell(\ell+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_\ell \tag{I.67}$$

On détermine les composantes  $g_\ell$  et  $f_\ell$  à partir des solutions de  $P_\ell$  et  $Q_\ell$ . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité  $U^2$  est remplacée dans l'équation (I.36) par  $g_\ell^2 + f_\ell^2$ . Cependant, à la surface de la sphère, la composante  $f_\ell$  disparaît et il ne reste plus que la composante  $g_\ell$  et sa dérivée.

Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle \ell m s | H | \ell' m' s' \rangle = \epsilon_{\ell m s} \langle \ell m s | \ell' m' s' \rangle + \delta_{\ell' \ell} \int d^3 r \frac{g_{\ell}^2}{(2Mc)^2} \left( \frac{1}{r} V' \right) (\chi_s^+ Y_{\ell m}^* \sigma \cdot L Y_{\ell' m'} \chi_{s'}) \quad (I.68)$$

où la matrice de recouvrement est :

$$\langle \ell m s | \ell' m' s' \rangle = \delta_{\ell' \ell} \left( 4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_{\ell} - S_{\ell} \int d^2 r \chi_s^+ Y_{\ell m}^* \sigma \cdot L Y_{\ell' m'} \chi_{s'} \right) \quad (I.69)$$

avec

$$N_{\ell} \equiv \int dr r^2 \left\{ g_{\ell}^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[ g_{\ell}^2 + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} g_{\ell}^2 \right] \right\} \quad (I.70)$$

et

$$S_{\ell} \equiv \int dr r^2 \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \left( 2g_{\ell} g'_{\ell} + \frac{1}{r^2} g_{\ell}^2 \right) \quad (I.71)$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (I.68) et (I.70) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

### 1.3.5. Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$

Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \Omega^{-1/2} \exp i \mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r} \quad (I.72)$$

avec  $\mathbf{k}_n \equiv \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$

et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \sum [A_{\ell m} U_{\ell}(E_{\ell}) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}(E_{\ell})] Y_{\ell m}(r) \quad (I.73)$$

Dans cette équation,  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $k$  le vecteur d'onde, et  $K_n$  un vecteur du réseau réciproque.

A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie  $E_l$  est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre  $E_l$  suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(k_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{\ell m} i^\ell j_\ell(k_n, R_\alpha) Y_{\ell m}^*(k_n) Y_{\ell m}(R_\alpha) \quad (I.74)$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient

$$\begin{aligned} A_{\ell m}(k_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}^*(k_n) a_\ell(k_n) \\ a_\ell(k_n) &= \frac{\dot{U}_\ell(d/dr)j_\ell(k_n R_\alpha) - (d\dot{U}_\ell/dr)j_\ell(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_\ell/dr)\dot{U}_\ell - U_\ell(d\dot{U}_\ell/dr)]} \\ B_{\ell m}(k_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}(k_n) b_\ell(k_n) \\ b_\ell(k_n) &= \frac{(dU_\ell/dr)j_\ell(k_n R_\alpha) - U_\ell(d/dr)j_\ell(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_\ell/dr)\dot{U}_\ell - U_\ell(d\dot{U}_\ell/dr)]} \end{aligned} \quad (I.75)$$

et, compte tenu de l'équation (I.39), (I.75) devient :

$$\begin{aligned} A_{\ell m}(k_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}^*(k_n) a_\ell(k_n) \\ a_\ell(k_n) &= [\dot{U}_\ell j'_\ell(n) - \dot{U}'_\ell j_\ell(n)] \\ B_{\ell m}(k_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}(k_n) b_\ell(k_n) \\ b_\ell(k_n) &= [U'_\ell j_\ell(n) - U_\ell j'_\ell(n)] \end{aligned} \quad (I.76)$$

où  $j_\ell(k_n R_\alpha)$  est remplacé par  $i_\ell(n)$ .

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

## I.3.6. Détermination des potentiels

### I.3.6.1. La résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien  $V_c(r)$ . Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree ( $V_H(r)$ ) et du potentiel nucléaire.

$V_c(r)$  est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (I.77)$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque.

La méthode de résolution dite de la « *pseudo-charge* » due à Hamann [40] et Weinert [41] est basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (I.78)$$

et les ondes planes  $e^{iG \cdot r}$  sont calculées à partir de la fonction de Bessel  $j_l$

$$\int_0^R r^{\ell+2} j_\ell(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{\ell+3} j_\ell(GR)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{\ell,0} & G = 0 \end{cases} \quad (I.79a)$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{\ell m} i^\ell j_\ell(G|r-r_\alpha|) Y_{\ell m}^*(G) Y_{\ell m}(r-r_\alpha) \quad (I.79b)$$

où  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$  la position de la sphère  $\alpha$  et  $R_\alpha$  son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (I.80)$$

Le potentiel interstitiel  $V_{PW}$  a été trouvé directement par intégration de (I.79b).

$$V_{PW} = \sum_{\ell m} V_{\ell m}^{PW}(\mathbf{r}) Y_{\ell m}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} V_{\nu}^{PW}(\mathbf{r}) K_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.81})$$

soit

$$K_{\nu}(\mathbf{r}) = \sum_m C_{\nu m} Y_{\ell m}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.82})$$

Donc

$$V_{\nu}^{PW}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} C_{\nu, \ell m} V_{\ell m}^{PW}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.83})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_{\nu}(\mathbf{r}) = V_{\ell m}^{PW}(\mathbf{r}) \left[ \frac{r}{R} \right]^{\ell} + \frac{4\pi}{2\ell + 1} \left\{ \frac{1}{r^{\ell+1}} \int_0^r dr' r'^{\ell+2} \rho_{\nu}(r') + r^{\ell} \int_r^R dr' r'^{\ell-1} \rho_{\nu}(r') - \frac{r^{\ell}}{R^{2\ell+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{\ell+2} \rho_{\nu}(r') \right\} \quad (\text{I.84})$$

où les  $\rho_{\nu}(r)$  sont les parties radiales de la densité de charge.

### I.3.6.2. Potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (I.3). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [42, 43].

Mattheiss [44] a utilisé la formule de Wigner [45] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[ 0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{I.85})$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de  $\rho$  et un potentiel à symétrie sphérique.

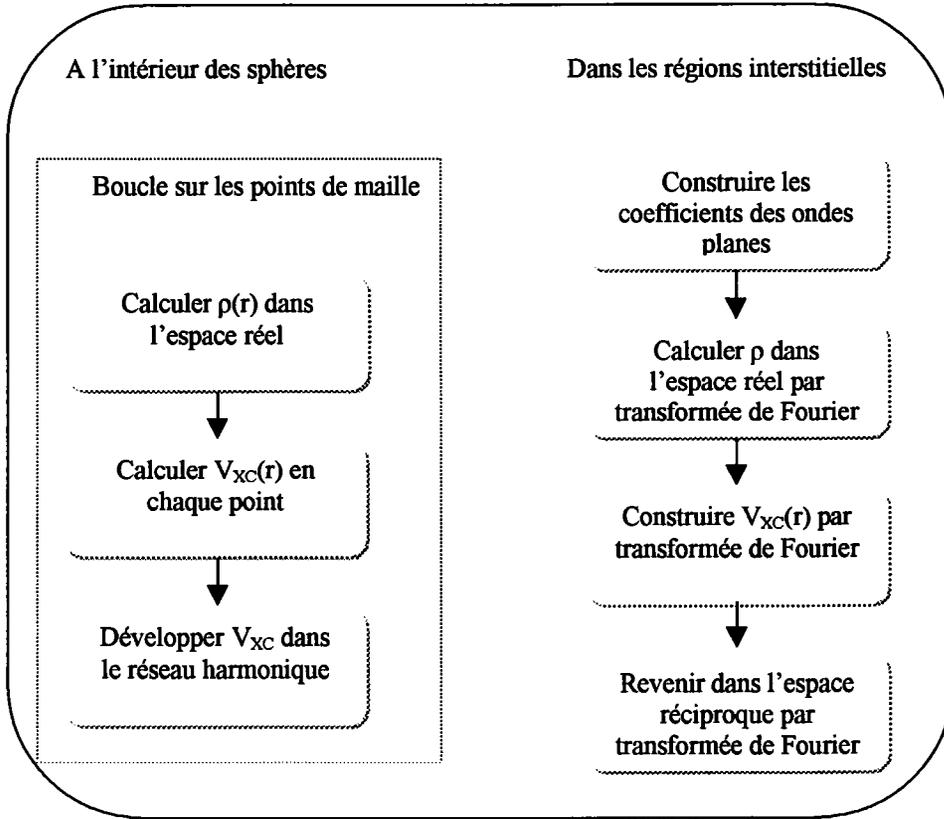


Figure (I.3) : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation

### I.3.7. Les équations variationnelles

La méthode variationnelle [46] utilise la solution la plus générale des orbitales de KS :

$$\psi = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}_{\mathbf{G}}) \quad (\text{I.86})$$

Ces fonctions de base satisfont à la fois les conditions aux limites des cellules et les conditions de liaison à la surface des sphères de MT. L'équation :

$$H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = E S_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \quad (\text{I.87})$$

revient à résoudre un simple déterminant séculaire dont les éléments de matrice,  $S_{GG'}$  et  $H_{GG'}$  (recouvrement et hamiltonien) sont :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (I.88)$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad (I.89)$$

où

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (I.90)$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r \Theta(r) e^{-i(G+k)r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+k)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (I.91)$$

Dans l'expression de  $S_{GG'}$  les régions interstitielles sont prises en compte par le premier terme et la région à l'intérieur des sphères par le second de symétrie sphérique.

Dans l'expression de  $H_{GG'}$ , le premier terme représente les régions interstitielles où  $T$  est l'opérateur énergie cinétique et  $\Theta(r)$  une fonction échelon dont la transformée de Fourier est égale à zéro à l'intérieur des sphères et à un dans les zones interstitielles. Le second est la somme de l'hamiltonien  $H$  et d'un potentiel non sphérique  $V_{NS}$ .

Les fonctions de base dans la méthode FP-LAPW se transforment comme des ondes planes. Il est donc facile d'exploiter la symétrie d'inversion en choisissant l'origine de la maille primitive confondue avec le centre d'inversion. Avec ce choix,  $H$  et  $S$  deviennent des matrices symétriques réelles.

### I.3.7.1. La contribution interstitielle

Le recouvrement dans l'espace interstitiel est représenté par  $\delta_{GG'}$ .  $V_{PW}$  est un potentiel local (diagonal dans l'espace réel), alors que la matrice  $T$  est diagonale dans l'espace des moments.

En l'absence de la fonction échelon,  $\Theta(r)$ , le calcul de la contribution interstitielle serait immédiat. Ainsi l'opérateur  $\Theta(r)$  joue un rôle essentiel dans le calcul de la composante interstitielle.

Initialement, puisque  $\Theta(r)$  est diagonal dans l'espace réel, cet opérateur peut être multiplié par une autre fonction constante  $f(r) = \Omega^{-1}$ . L'élément de matrice résulte, dans ce cas, d'une intégration sur une partie du volume interstitiel. Cependant, cette multiplication pose le problème de la convergence en raison du grand nombre de points dans chaque maille. Ainsi, il est indispensable de multiplier  $\Theta(r)$  par une bonne fonction  $f(r)$  définie par un développement en séries de Fourier avec  $G = G_{\max}$  :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r f(\mathbf{r}) \Theta(\mathbf{r}) = \sum_{G \leq G_{\max}} f(\mathbf{G}) \Theta(-\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r f(\mathbf{r}) \tilde{\Theta}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.92})$$

tel que  $\tilde{\Theta}(\mathbf{r}) = \Theta(\mathbf{r})$  pour tout  $G \leq G_{\max}$  (le facteur  $\Omega^{-1}$  dépend de la normalisation de la transformée de Fourier).

Alors, un choix satisfaisant de la fonction  $\tilde{\Theta}$  sera utilisé systématiquement à la place de  $\Theta$ , consiste à construire  $\tilde{\Theta}$  de façon à ce qu'elle soit analytique à  $G_{\max}$ .

$$\tilde{\Theta}(\mathbf{G}) = \begin{cases} \delta_{\mathbf{G},0} - \sum_{\alpha} \frac{4\pi R_{\delta}^3}{\Omega} \frac{j_1(\mathbf{G}R_{\alpha})}{\mathbf{G}R_{\alpha}} e^{-\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} & G \leq G_{\max} \\ 0 & G \geq G_{\max} \end{cases} \quad (\text{I.93})$$

La valeur de  $G_{\max}$  est deux fois la valeur du cutoff utilisée pour le calcul des fonctions de base. Ainsi, le recouvrement s'exprime par :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r e^{i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \Theta(\mathbf{r}) = \tilde{\Theta}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (\text{I.94})$$

On peut également utiliser une procédure analogue pour le calcul de l'hamiltonien.

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r e^{i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} V_{\text{PW}} \Theta(\mathbf{r}) = \tilde{V}_{\text{PW}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (\text{I.95})$$

où  $\tilde{V}_{\text{PW}}$  est évalué dans l'espace des moments :

$$\tilde{V}_{\text{PW}}(\mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{G}'} V_{\text{PW}}(\mathbf{G}') \Theta(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (\text{I.96})$$

Puisque  $\tilde{V}_{\text{PW}}$  doit être calculé avec la même valeur du cutoff ( $G_{\max}$ ) que celle prise pour  $\tilde{\Theta}$ , l'argument  $(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$  de  $\Theta$  dans l'équation (I.70) devra être de  $2G_{\max}$ .  $V_{\text{PW}}$  peut être évalué directement à partir des équations (I.93) et (I.96) à  $2G_{\max}$ .

La procédure pour calculer  $V_{\text{PW}}$  dans l'espace réel consiste, en pratique, à choisir une fonction  $\tilde{\Theta}$  définie de la même façon que pour  $\Theta$ , mais avec un cutoff plus grand ( $2G_{\max}$ ) (figure (I.3)).

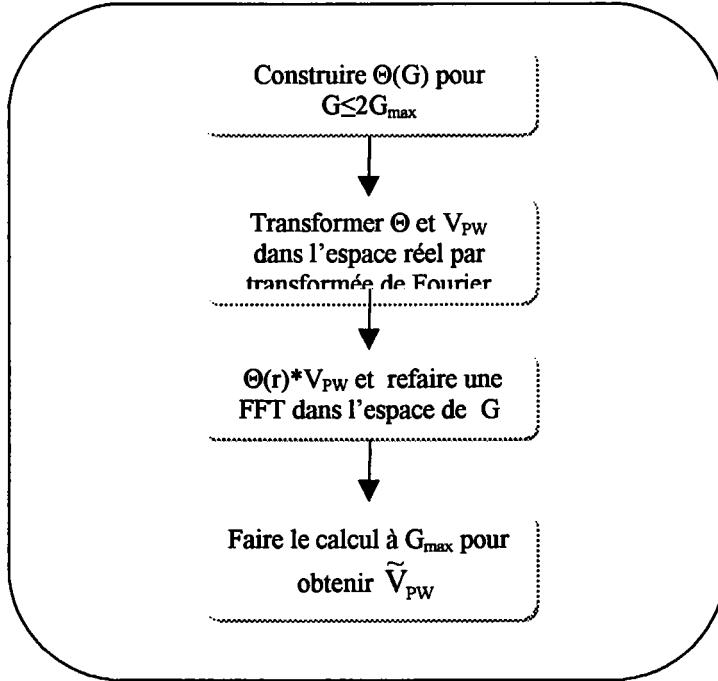


Figure (I.4) : Calcul de  $V_{PW}$

Le terme interstitiel restant représente la contribution de l'énergie cinétique à  $H_{G,G'}$  qui est donnée en fonction de  $\tilde{\Theta}$  par les relations :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} (-\nabla^2) e^{i(\mathbf{G}'+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} = (\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 \Theta(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = (\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 \tilde{\Theta}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (\text{I.97})$$

La dernière égalité provient de  $\mathbf{G}, \mathbf{G}' \leq G_{\max}$  dans  $H_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}$ . En pratique, il est plus commode de remplacer  $(\mathbf{k}+\mathbf{G}')(\mathbf{k}+\mathbf{G})$  par  $(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2$  pour avoir une forme hermitienne équivalente.

### I.3.7.2. Les termes sphériques

Les termes sphériques,  $S_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$  et  $H_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$  peuvent être évalués directement en utilisant les coefficients  $a_{\ell m}^{\alpha}(\mathbf{G})$  et  $b_{\ell m}^{\alpha}(\mathbf{G})$  avec les définitions de  $U_{\ell}$  et  $\dot{U}_{\ell}$  vues précédemment. De cette façon, l'intégration des termes cinétique et potentiel a été évitée. On utilise les conditions d'orthogonalité et de normalisation (I.36) et (I.37) :

$$S_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \sum_{\ell m} \left[ a_{\ell m}^{\alpha *}(\mathbf{G}) a_{\ell m}^{\alpha}(\mathbf{G}') + b_{\ell m}^{\alpha *}(\mathbf{G}) b_{\ell m}^{\alpha}(\mathbf{G}') \right] \|\dot{U}_{\ell}^{\alpha}\|^2 \quad (\text{I.98})$$

De même, on utilise (I.34) et (I.35),

$$H_\alpha(G, G') = \sum_{\ell m} \left\{ \left[ a_{\ell m}^{\alpha*}(G) a_{\ell m}^\alpha(G') + b_{\ell m}^{\alpha*}(G) b_{\ell m}^\alpha(G') \right] \|\dot{U}_\ell^\alpha\|^2 \right. \\ \left. + (1/2) \left[ a_{\ell m}^{\alpha*}(G) b_{\ell m}^\alpha(G') + b_{\ell m}^{\alpha*}(G) a_{\ell m}^\alpha(G') \right] \right\} E_\ell^\alpha \quad (I.99)$$

### I.3.7.3. Les éléments de matrice non-sphériques

Les composantes non-sphériques sont écrites sous la forme de trois intégrales relatives à des fonctions radiales :

$$I_{\ell\ell',\nu\alpha}^{UU} = \int_0^{R_g} dr r^2 U_\ell(r) V_\nu(r) U_{\ell'}(r) \quad (I.100)$$

$$I_{\ell\ell',\nu\alpha}^{U\dot{U}} = \int_0^{R_g} dr r^2 U_\ell(r) V_\nu(r) \dot{U}_{\ell'}(r) \quad (I.101)$$

$$I_{\ell\ell',\nu\alpha}^{\dot{U}\dot{U}} = \int_0^{R_g} dr r^2 \dot{U}_\ell(r) V_\nu(r) \dot{U}_{\ell'}(r) \quad (I.102)$$

où le calcul pour les termes symétriques [(I.74) et (I.75)] est effectué uniquement pour  $\ell' \leq \ell$ . La forme séculaire relativiste de l'intégrale se présente sous la même forme, mais elle exige l'utilisation des deux composantes des fonctions radiales  $g_\ell$  et  $f_\ell$ .

Par exemple,

$$I_{\ell\ell',\nu\alpha}^{UU} = \int_0^{R_g} dr r^2 [g_\ell(r) g_{\ell'}(r) + f_\ell(r) f_{\ell'}(r)] V_\nu(r) \quad (I.103)$$

Dans ce cas, les éléments de matrice sont,

$$V_\alpha^{NS}(G, G') = \sum_{\ell m} \sum_{\ell' m'} [a_{\ell m}^*(G) a_{\ell' m'}(G') I_{\ell\ell',\nu\alpha}^{UU} + \\ a_{\ell m}^*(G) b_{\ell' m'}(G') I_{\ell\ell',\nu\alpha}^{U\dot{U}} + b_{\ell m}^*(G) a_{\ell' m'}(G') I_{\ell\ell',\nu\alpha}^{\dot{U}\dot{U}} + \\ b_{\ell m}^*(G) b_{\ell' m'}(G') I_{\ell\ell',\nu\alpha}^{\dot{U}\dot{U}}] \int d^2\omega Y_{\ell m}^*(r) Y_{\ell' m'}(r) K_{\nu,\alpha}(r) \quad (I.104)$$

avec les coefficients  $K_{\nu,\alpha}(r)$  donnés par :

$$K_{\nu,\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha) = \sum_m C_{\nu,m}^\alpha Y_{\ell m}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha) \quad (\text{I.105})$$

soit

$$\int d^2\omega Y_{\ell m}^*(\mathbf{r})Y_{\ell' m'}(\mathbf{r}) = C_{\nu,m-m'}^\alpha G_{\ell\ell'\nu mm'(m-m')} \quad (\text{I.106})$$

où les coefficients  $G_{\ell\ell'\nu mm'm''}$  ont pour expression :

$$G_{\ell\ell'\nu mm'm''} = \int d^2r Y_{\ell m}^*(\mathbf{r})Y_{\ell' m'}(\mathbf{r})Y_{\ell'' m''}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.107})$$

Ces coefficients sont différents de zéro, seulement si  $m = m' + m''$  et si  $\ell, \ell'$  et  $\ell''$  vérifient l'inégalité  $\ell' - \ell'' \leq \ell \leq \ell' + \ell''$ .

En outre, il est important de choisir soigneusement le cutoff du moment angulaire pour les fonctions augmentées. La meilleure solution pour le développement du potentiel est de choisir la plus petite valeur possible du cutoff de l'énergie cinétique (Fig. I.5).

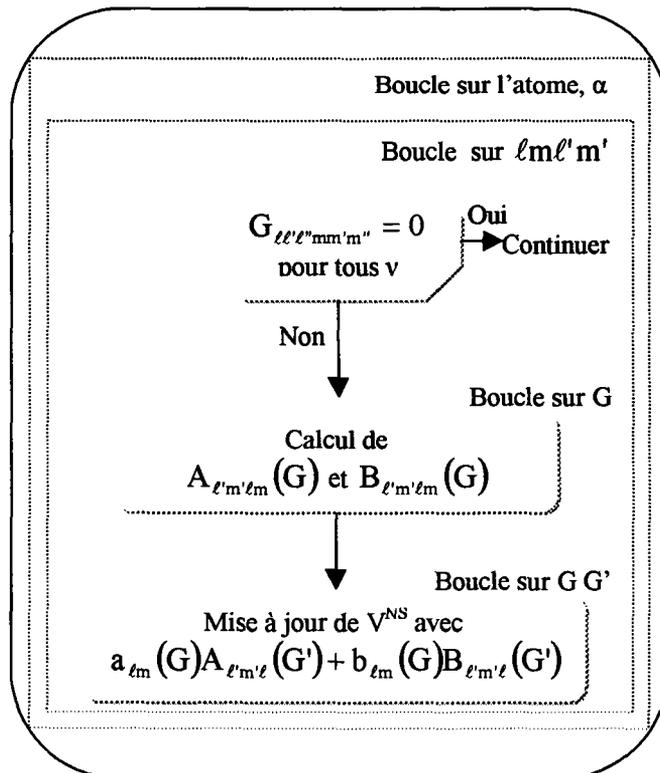


Figure (I.5) : Calcul de la contribution non-sphérique à l'hamiltonien

### I.3.8. Traitement des effets de spin-orbite

Le terme de spin-orbite (négligé dans l'approximation relativiste) est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou les substances magnétiques.

Les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés, à priori, comme suit :

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_G^\sigma | H^{SO} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle = & \sum_{\ell m \ell' m'} [A_{\ell m}^*(G) A_{\ell' m'}(G') \langle U_{\ell m}^\sigma | H^{SO} | U_{\ell' m'}^{\sigma'} \rangle \\
 & B_{\ell m}^*(G) A_{\ell' m'}(G') \langle \dot{U}_{\ell m}^\sigma | H^{SO} | U_{\ell' m'}^{\sigma'} \rangle + \\
 & A_{\ell m}^*(G) B_{\ell' m'}(G') \langle U_{\ell m}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{\ell' m'}^{\sigma'} \rangle + \\
 & B_{\ell m}^*(G) B_{\ell' m'}(G') \langle \dot{U}_{\ell m}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{\ell' m'}^{\sigma'} \rangle
 \end{aligned} \tag{I.108}$$

soit

$$\langle U_{\ell m}^\sigma | H^{SO} | U_{\ell' m'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi \delta_{\ell \ell'} (\chi_\sigma^+ Y_{\ell m}^* \sigma_L Y_{\ell' m'} \chi_{\sigma'}) \int dr P_\ell P_{\ell'} \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \tag{I.109}$$

où  $P_\ell$  est la partie la plus importante de la fonction radiale  $\dot{U}_\ell$  et  $V$  la partie sphérique du potentiel.

### I.3.9. Amélioration de la méthode FP-LAPW

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [12]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies  $E_l$  au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [47, 48] et les éléments des métaux de transition [49, 50, 51]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales

### I.3.9.1. Les fenêtres d'énergie multiple

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [48, 44]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure (I.6).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

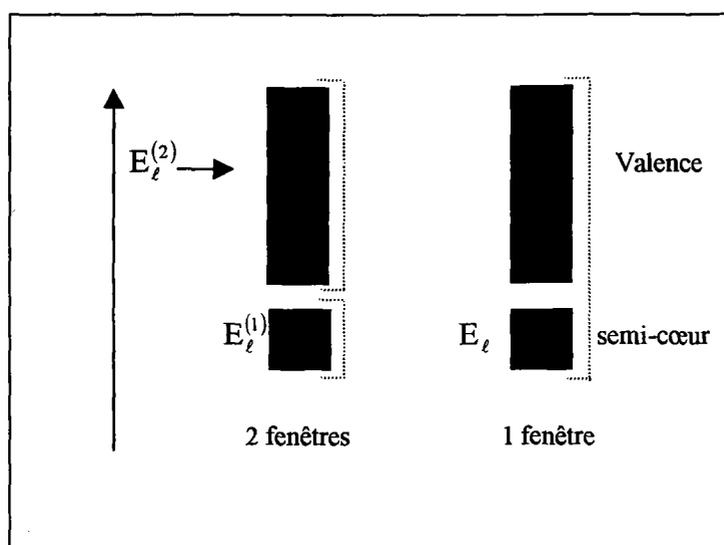


Figure (I.6) : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur

### I.3.9.2. Le développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [32], Smrcka [52], Petru [53] et Schanghnessy [54]. Récemment Singh [55] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi_{\ell m} = [A_{\ell m} U_{\ell}(r, E_{1,\ell}) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}(r, E_{1,\ell}) + C_{\ell m} U_{\ell}(r, E_{2,\ell})] Y_{\ell m}(r) \quad (\text{I.110})$$

où les coefficients  $C_{\ell m}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{\ell m}$  et  $B_{\ell m}$  précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

### I.3.10. Densité de charge de valence

La fonction d'onde d'un électron de valence dans un cristal n'est pas une entité observable, mais elle permet d'obtenir la valeur de grandeurs physiques observables. La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné.

$$\sum_{nk} |\psi_{n,k}(r)|^2 d\Omega \quad (\text{I.111})$$

Ce concept de probabilité de présence de l'électron a été envisagé pour la première fois dans l'étude de la molécule d'hydrogène : On a constaté que la distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. De ce fait, l'orbitale liante dans les molécules présente toujours une densité de charge électronique maximale au centre de la liaison entre les deux atomes. Par contre, l'orbitale antiliante se caractérise par un maximum de la densité de charge entre les noyaux.

La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(r) = 2e \sum_{n,k} |\psi_{n,k}(r)|^2 \quad (\text{I.112})$$

où  $\psi_{n,k}$  est la fonction d'onde de l'électron de valence,  $n$  l'indice de la bande et  $k$  le vecteur d'onde.

La densité de charge est calculée dans différentes directions et plans cristallographiques. Dans le cas des matériaux  $A^N B^{N-8}$  qui cristallisent généralement dans une structure de type zinc blende (Figure I.7), la densité de charge est mieux représentée :

- Soit, suivant la direction  $\langle 111 \rangle$  (profil) où la densité de charge totale  $\rho_n(r)$  est représentée en fonction de la distance  $x$ . C'est suivant cette direction que nous pouvons observer le mieux le comportement de la densité de charge dans la région de la liaison entre les deux atomes.

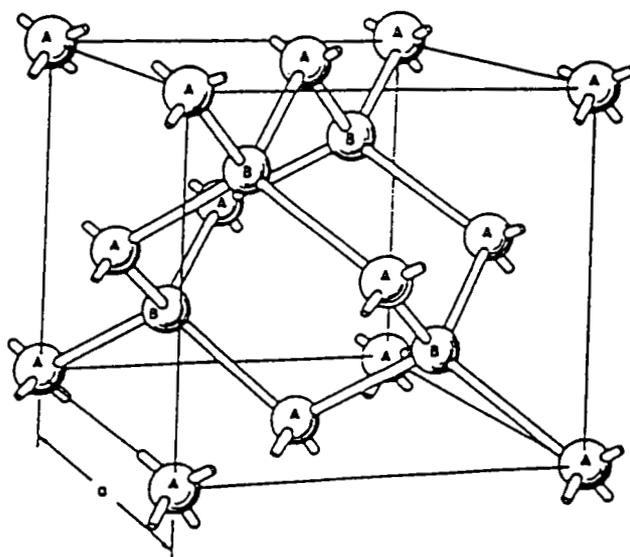


Figure (I.7) : Structure cristalline d'un semiconducteur de type zinc blende.

- Soit selon le plan (1-10) qui contient les deux atomes dans des cellules adjacentes (Figure I.8). Dans la représentation de la densité de charge en schémas de contours, on peut étudier sa variation selon une projection dans un plan qui permet de représenter une liaison complète passant par les deux atomes logés dans une même cellule.

Suivant ces deux directions, nous aurons le maximum d'informations sur la nature de la liaison et les états de valence.

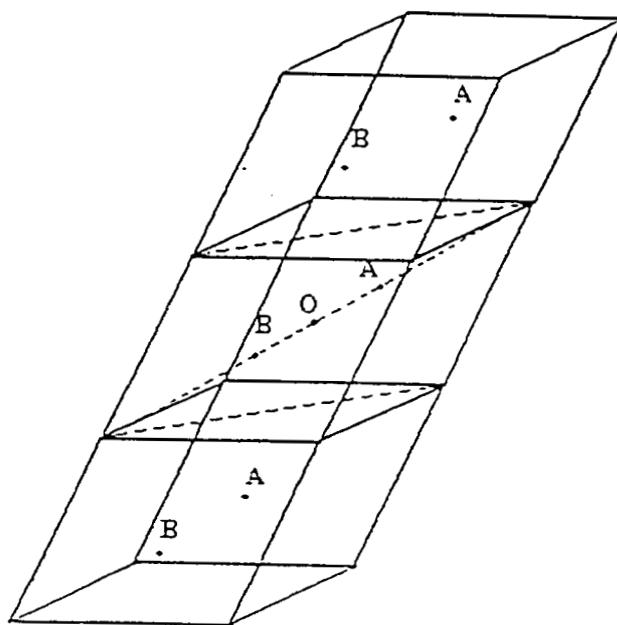


Figure (I.8) : Présentation de trois cellules primitives (la plus petite unité pour la structure cfc) montrant les positions des atomes A et B, le plan (1-10) ainsi que la direction  $\langle 111 \rangle$ .

La densité de charge de valence calculée par la méthode LAPW présente deux composantes [56] :

1. La densité de charge interstitielle, développée en ondes planes, donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{kj}} W(\mathbf{k}, j) \sum_{GG'} \phi_{G', \mathbf{k}, j}^* \phi_{G, \mathbf{k}, j} e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\mathbf{r}} \quad (\text{I.113})$$

où le vecteur  $\mathbf{r}$  est limité aux régions interstitielles, les  $\phi_{G, \mathbf{k}, j}$  étant les coefficients du vecteur propre de la  $j^{\text{me}}$  bande et  $W(\mathbf{k}, j)$  représentant le poids associé au point  $\mathbf{k}$ .

2. Une densité de charge située dans la sphère, donnée par :

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} \rho_{\nu}(\mathbf{r}) K_{\nu}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{kj}} W(\mathbf{k}, j) \sum_{G \ell m} \sum_{G' \ell' m'} \{ & \mathbf{a}_{\ell m}^*(G) \mathbf{a}_{\ell' m'}(G') U_{\ell}(\mathbf{r}) U_{\ell'}(\mathbf{r}) \\ & + \mathbf{b}_{\ell m}^*(G) \mathbf{a}_{\ell' m'}(G') \dot{U}_{\ell}(\mathbf{r}) U_{\ell'}(\mathbf{r}) + \mathbf{a}_{\ell m}^*(G) \mathbf{b}_{\ell' m'}(G') U_{\ell}(\mathbf{r}) \dot{U}_{\ell'}(\mathbf{r}) \\ & + \mathbf{b}_{\ell m}^*(G) \mathbf{b}_{\ell' m'}(G') \dot{U}_{\ell}(\mathbf{r}) \dot{U}_{\ell'}(\mathbf{r}) \} Y_{\ell m}^*(\mathbf{r}) Y_{\ell' m'}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{I.114})$$

avec  $A_{\ell m} = \sum C_G \mathbf{a}_{\ell m}(G)$  et  $B_{\ell m} = \sum C_G \mathbf{b}_{\ell m}(G)$

La sommation sur  $\mathbf{k}$  doit être faite dans toute la zone de Brillouin.

La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales à l'aide des coefficients harmoniques du réseau. Les densités de charge à l'intérieur des sphères sont construites à partir des vecteurs propres des bandes de la première zone de Brillouin.

## I.4. Ionicité

Les concepts empiriques, comme l'électronégativité et l'ionicité, sont d'une grande importance pour l'étude et la compréhension des propriétés de base des molécules et des solides. Cependant, l'un des problèmes posé pour évaluer l'ionicité d'une liaison est la difficulté de transformer un concept qualitatif ou verbal en une formule mathématique contenant des grandeurs physiques mesurables. Pour résoudre ce problème, plusieurs méthodes ont vu le jour [58-66], et chacune d'elles comprend une part d'arbitraire.

On a évidemment, par définition, la relation :

$$f_c + f_i = 1 \quad (\text{I.115})$$

où  $f_i$  est la fraction du caractère ionique ou hétéropolaire de la liaison, et  $f_c$  la fraction de son caractère covalent ou homopolaire.

Dans un cristal élémentaire comme le silicium Si, nous devons avoir  $f_c = 1$  et  $f_i = 0$ .

Afin d'évaluer  $f_i$ , beaucoup de méthodes ont été proposées, utilisant soit les orbitales atomiques (Coulson [67]), soit des enthalpies (Pauling [68]), soit la nature des gaps (Phillips).

### I.4.1. Modèle de Phillips

Phillips [69], en 1973, a introduit un modèle diélectrique de la liaison chimique dans les cristaux  $A^N B^{8-N}$ , à partir des deux paramètres : les gaps homopolaire ( $E_h$ ) et hétéropolaire ( $C$ ).

Le gap total associé à la liaison cristalline est alors de la forme :

$$E_g = E_h + iC \quad (\text{I.116})$$

et le facteur d'ionicté est évalué par l'expression :

$$f_i = \left( \frac{C^2}{E_g^2} \right) \quad (\text{I.117})$$

Plus tard, en 1987 Christensen et al. [70] ont développé une approche de l'ionicté semblable à celle de Phillips, utilisant des calculs auto-cohérents dans le cadre de l'approximation de la densité locale.

### I.4.2. Modèle de Gracia et Cohen

Gracia et Cohen (1993) [71], quant à eux, ont utilisé pour leur évaluation de l'ionicté la symétrie de la densité de charge dans les semiconducteurs. Ils suggèrent la décomposition de celle-ci en une partie symétrique  $\rho_s$  et une partie antisymétrique  $\rho_A$ .

$$\rho_s = 1/2[\rho(r) + \rho(-r)] \quad (\text{I.118})$$

et

$$\rho_A = 1/2[\rho(r) - \rho(-r)] \quad (\text{I.119})$$

Le facteur d'ionicté est alors défini par :

$$f_i = \sqrt{\frac{S_A}{S_s}} \quad (\text{I.120})$$

où

$$S_s = \frac{1}{\sigma} \int \rho_s^2(r) dr \quad (\text{I.121})$$

et

$$S_A = \frac{1}{\sigma} \int \rho_A^2(r) dr \quad (\text{I.122})$$

l'intégration est prise sur tout le volume de la maille élémentaire.

La valeur de  $f_i$  pour un même composé, est différente selon la méthode utilisée pour les calculs. (Christensen et al. [70], Gracia et Kohen et Phillips[69].

### I.4.3. Modèle de Zaoui

Afin d'évaluer,  $f_i$ , Zaoui [72] a récemment utilisé une représentation de l'ionicté basée sur la densité de charge de valence totale. Le facteur d'ionicté étant évalué de la façon suivante :

$$f_i = \left( \frac{S_A}{S_A + \lambda S_c} \right)^\lambda$$

où  $S_A$  est l'aire de la densité de charge du côté de l'anion,  $S_c$  l'aire de la densité de charge du côté du cation, et  $\lambda$  un paramètre qui sépare les éléments fortement ioniques de ceux qui le sont moins. Ainsi  $\lambda = -1$  pour les composés IV-IV et III-V, et  $\lambda = +1$  pour les composés II-VI et I-VII.

## Références

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [2] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [3] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126(1930) ; **62**, 795 (1930).
- [4] F. Bloch, *Z. Phys.* **52**, 555(1928).
- [5] N. F. Mott, H. Jones, «*The Theory of Metals and Alloys*», (Oxford University press, London 1936).
- [6] J.C. Slater, «*Quantum Theory of Molecules and Solids*», V2, Ch. 8 (1965).
- [7] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [8] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [9] J. Koringa, *Physica* **13**, 392 (1947).
- [10] W. Kohn, N. Rostoker, *Phys. Rev.* **94**, 1111 (1954).
- [11] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* **124**, 1786 (1961).
- [12] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [14] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, B1133 (1965).
- [15] A. Zunger and A.J. Freeman, *Phys. Rev.* **B15**, 5049 (1977)
- [16] V.L. Moruzzi, J.F. Janak and A.R. Williams, «*calculated electronic properties of metals*», pergamon, New York (1978).
- [17] S. Lundqvist, and N.H. March, «*Theory of the inhomogenous electron gas*», Plenum, New York, (1983).
- [18] J. Callaway and N.H. March, *Solid State Physics*, **38**, 135 (1984).
- [19] R.M. Dreizler and J. Província, «*density functional methods in physics*», Plenum, New York, (1985).
- [20] R.G. Parr and W. Yang, «*Density functional theory of atoms and molecules*», Oxford University Press, New York, (1989).
- [21] L. Hedin and B.I. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [22] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951) ;  
J.C. Slater, *Phys. Rev.* **165**, 655 (1968).
- [23] R. Gaspar, *Acta Phys. Hung.* **3**, 263 (1954).

- [24] U. Von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- [25] C. Langreth and J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **21**, 5469 (1980).
- [26] C. Langreth and M.J. Mehl, *Phys. Rev. B* **28**, 1809 (1983).
- [27] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [28] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [29] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* **1**, 35 (1964).
- [30] T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [31] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* **5**, 2041 (1975).
- [32] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5**, 661 (1979).
- [33] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [34] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* **47**, 9881 (1993).
- [35] D.D. Koelling and B.N. Harmon, *J. Phys. C* **10**, 3107 (1977).
- [36] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, *J. Phys. B* **9**, 2971 (1976).
- [37] J.H. Wood and A.M. Boring, *Phys. Rev. B* **18**, 2701 (1978).
- [38] T. Takeda, *J. Phys. F* **9**, 815 (1979).
- [39] A.H. MacDonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, *J. Phys. C* **13**, 2675 (1980).
- [40] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 662 (1979).
- [41] M. Weinert, *J. Math. Phys.* **22**, 2433 (1981).
- [42] R.C. Singleton, *IEEE Trans. Audio Electroacoust.* AU-17, 93 (1969).
- [43] A.D. McLaren, *Math. Comp.* **17**, 361 (1963).
- [44] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* **33**, 823 (1986).
- [45] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1002 (1934).
- [46] W. Kohn, *Phys. Rev.* **74**, 1763 (1948).
- [47] D.J. Singh, *Phys. Rev. B* **44**, 7451 (1991).
- [48] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42**, 8858 (1990).
- [49] D.J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
- [50] P. Blaha, D.J. Singh, P.I. Sorantin and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **46**, 1321 (1992).
- [51] D.J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **46**, 5849 (1992).
- [52] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **34**, 694 (1984).
- [53] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **35**, 62 (1985).
- [54] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, *J. Phys. F* **14**, 1671 (1987).
- [55] D.J. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [56] D.J. Singh, « *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method* » Kluwer Academic, Washinton (1994).

- [57] T.L. Louks « *The Augmented-Plane-Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [58] J.C. Phillips and J.A. Van Vachten, Phys. Rev. B **2**, 2147 (1970).
- [59] J.C. Phillips, Rev. Mod. Phys. **42**, 317 (1970).
- [60] W.A. Harrison, Phys. Rev. B **10**, 767 (1974).
- [61] W.A. Harrison and S. Ciraci, Phys. Rev. B **10**, 1516 (1974).
- [62] S. P. Kowalsczyk, L. Ley, F.R. McFeely and D.A. Shirley, J. Chem **61**, 2850 (1974).
- [63] D.R. Penn, Phys. Rev. **128**, 2093 (1962).
- [64] P.J. Stiles, Sol. Stat. Com. **11**, 1063 (1972).
- [65] D. Shiferl, Phys. Rev. B **10**, 3316 (1974).
- [66] K. Unger and H. Neuman, Phys. Stat. Sol. B **64**, 117 (1974).
- [67] C.A. Coulson, L.B. Redeï and D. Stocker, Proc. R. Soc. London **270**, 352 (1962).
- [68] L. Pauling, « *The nature of chemical bond* », Ithaca, N.Y. (1939).
- [69] J.C. Phillips, « *Bond and bands in semiconductors* », Academic press, New York and London (1973).
- [70] N.E. Christensen, S. Satpathy and Z. pawlowska, Phys. Rev. B **36**, 1032 (1987).
- [71] A. Garcia and M.L. Cohen, Phys. Rev. B **47**, 4215 (1993).
- [72] A. Zaoui, M. Ferhat, B. Khelifa, J.P. Dufour and H. Aourag, Phys. Stat. Sol (b) **185**, 163 (1994).
- [73] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B **24**, 864 (1981).

## *Chapitre II*

# *Les propriétés structurales de BN, BP, BAs et BSb. Effet de la pression*

## Introduction

Les composés à base de bore appartiennent à la famille des semiconducteurs III-V. Ce sont des composés à grand gap, particulièrement intéressants pour leurs applications dans le domaine des températures élevées, et pour la réalisation de composants en opto-électronique.

La petite taille du cœur de l'atome de bore B et l'absence des électrons p expliquent leurs propriétés. Le bore a un pseudopotentiel profond et localisé comparé aux autres atomes de la même colonne du tableau périodique. Les calculs préalables de l'ionicité [1-4], illustrent ces particularités.

Le nitrure de bore BN cristallise sous trois phases : Hexagonale (h-BN), semblable à celle du graphite [38], zinc blende (c-BN) synthétisée en 1957 [48] analogue à celle du diamant [49], et wurtzite (w-BN) qui correspond à la phase lonsdaleite [50].

Les composés BP, BAs et BSb cristallisent, quant à eux, dans la structure zinc blende.

Malgré l'existence de nombreux travaux théoriques de premier principe [5-26] consacrés aux propriétés structurales et électroniques des BN, BP et BAs dans leur phase cubique, il existe très peu de données expérimentales relatives à ces composés [27-32]. Les propriétés fondamentales (pas du réseau à l'équilibre et module de rigidité) ainsi que les propriétés électroniques de BN, BP et de BAs ont été étudiées par Wentzcovitch et al [23] [24] lesquels ont également discuté les propriétés de ces matériaux aux hautes pressions [25]. L'ensemble de ces études est basé sur la LDA associée à la DFT. Afin de fournir des estimations des énergies de cohésion de ces composés, Surh et al. [17] ont utilisé l'approximation GW en vue de prendre en compte les effets d'échange et de corrélation des quasi-particules et récemment, Rubio [33] a effectué un calcul de la phase cubique de BN et de GaN. En ce qui concerne BSb, les données expérimentales font défaut, par contre, on note les travaux de Ferhat et al. [34] et ainsi que de Zaoui et al. [35].

Dans ce contexte, notre étude a pour but de calculer par la méthode FP-LAPW les propriétés structurales (pas de réseau, module de rigidité et sa dérivée) à l'équilibre des composés BN, BP, BAs et BSb, ainsi que de déterminer la pression de transition structurale de chaque composé.

Nous présentons dans ce qui suit une application de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) inclus dans le programme WIEN97 [54] afin d'étudier BN, BP, BAs et BSb dans les phases zinc blende, NaCl (rocksalt) et  $\beta$ -Sn. L'ensemble de ces études est basé sur la GGA [51] associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [52] [53].

La première étape de ce travail consiste à déterminer l'énergie de cutoff  $E_C$  pour assurer la convergence de l'énergie totale  $E_T$  et les paramètres constitutifs de la méthode.

La seconde est d'obtenir les données structurales par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnagan [36].

$$E_T(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{(V_0 / V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{II.1})$$

où le module de rigidité  $B_0$  est donné par :

$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} \quad (\text{II.2})$$

## II.1. Nitrure de bore BN [56]

Nous avons utilisé une énergie de cutoff  $E_c = 64$  Ryd (Figure II.1). Cette grande valeur de  $E_c$  résulte du caractère fortement attractif du potentiel de l'orbitale p de l'atome d'azote N. L'énergie structurale totale a été calculée d'une façon auto-cohérente avec 30 points k dans la zone réduite de Brillouin pour la phase zinc blende, 47 points pour la phase NaCl (rocksalt) et 58 points pour la phase  $\beta$ -Sn. La distance entre deux atomes proches voisins (NN-Dist), le rayon de la sphère MT (RMT) et le nombre des ondes planes utilisées (PW) sont donnés dans le tableau (II.1).

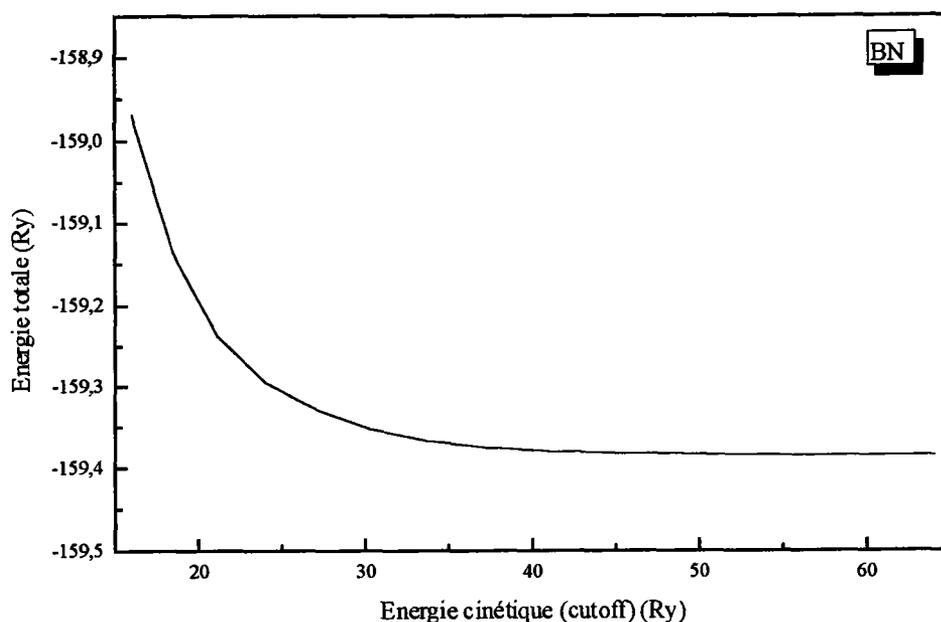


Figure ( II.1) : Convergence de l'énergie totale de BN (Zinc blende) en fonction de l'énergie du cutoff.

		Zinc blende	NaCl	$\beta$ -Sn
NN-Dist (u.a.)		2.96543	3.30985	2.97149
PW		511	398	645
RMT (u.a.)	B	1.4	1.5	1.4
	N	1.5	1.5	1.5
Cutoff (Ry)	Nos calculs	64	64	64
	Autres calculs	60 [23][25][41] 13.4 [47] 160 [26]	60 [25]	60 [25]
Nombre de points k	Nos calculs	30	47	58
	Autres calculs	10 [25][26][41]	60 [25]	100[25]

Tableau (II.1) : Paramètres constitutifs de BN utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LAPW. (1 u.a.=0.529177 Å et 1 Ry =13.605814 eV)

La figure ( II.2) montre la variation de l'énergie totale de BN (zinc blende) avec le volume. Nous avons calculé le pas du réseau  $a_0$  à l'équilibre, soit 3.623 Å. Cette valeur est en accord, à 0.2% près, avec le résultat expérimental  $a=3.615$  Å [32, 37, 38]. Nous avons également calculé le module de rigidité  $B_0$  (3.68 Mbar) ainsi que sa dérivée  $B_0'$  (3.32) en ajustant l'équation (II.1). Nos résultats sont comparés avec d'autres calculs théoriques dans le tableau (II.2). Les travaux de Wentsovitch [23] indique une valeur de 3.67 Mbar pour le module de rigidité. Le travail expérimental de Knittle et al. [32] donne une valeur de 3.69 Mbar pour  $B_0$  en choisissant une valeur de  $B_0'$  égale à 4. Nos valeurs (tableau II.2) sont en meilleur accord avec l'expérience. On remarque que BN possède un petit pas de réseau et un grand module de rigidité.

	Pas du réseau $a_0$ (Å)	Module de rigidité $B_0$ (Mbar)	$B_0'$
Nos calculs	3.623	3.68	3.32
Expériences	3.615[32] [37][38]	3.69[32]	4[32]
Autres calculs	3.575[26]	3.86[26]	3.6[39]
	3.576[39]	3.97[39]	2.91[40]
	3.649[40]	3.66[40]	3.94[22]
	3.606[23][25]	3.67[23][25]	3.97[41]
	3.623[22]	3.65[22]	
		3.59[41] 3.87[47]	

Tableau ( II.2) : Propriétés statiques de BN en phase zinc blende : Paramètre du réseau  $a_0$ , module de rigidité  $B_0$  et sa dérivée  $B_0'$ .

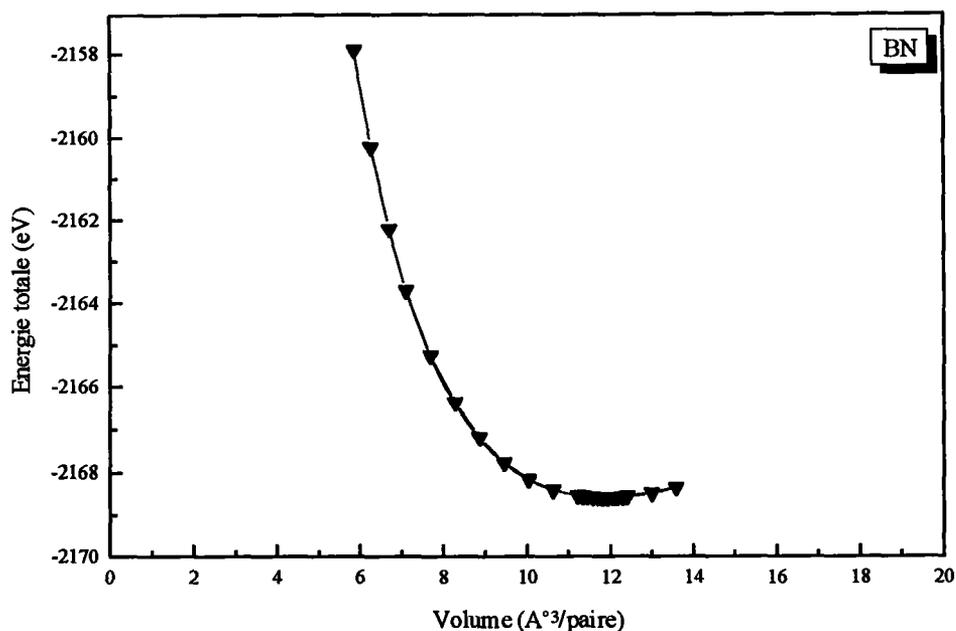


Figure (II.2) : Variation de l'énergie totale de BN (Zinc blende) en fonction du volume.

Les résultats pour la phase NaCl (Figure II.3) de BN sont rassemblés dans le tableau (II.3). Le pas du réseau à l'équilibre est de 3.503 Å avec une différence de 0.3% par rapport à l'expérience. Le module de rigidité est de 3.99 Mbar et sa dérivée de 2.53. On note le bon accord entre les valeurs calculées par différents auteurs.

	Pas du réseau $a_0$ (Å)	Module de rigidité $B_0$ (Mbar)	$B_0'$
Nos calculs	3.503	3.99	2.53
Expériences	3.493[32]	4.25[32]	
Autres calculs	3.493[25]	4.25[25]	4.59[22]
	3.580[22]	4.80[22]	3.7[42]
	3.500[42]	4.06[42]	

Tableau (II.3) : Propriétés statiques de BN (Structure NaCl).

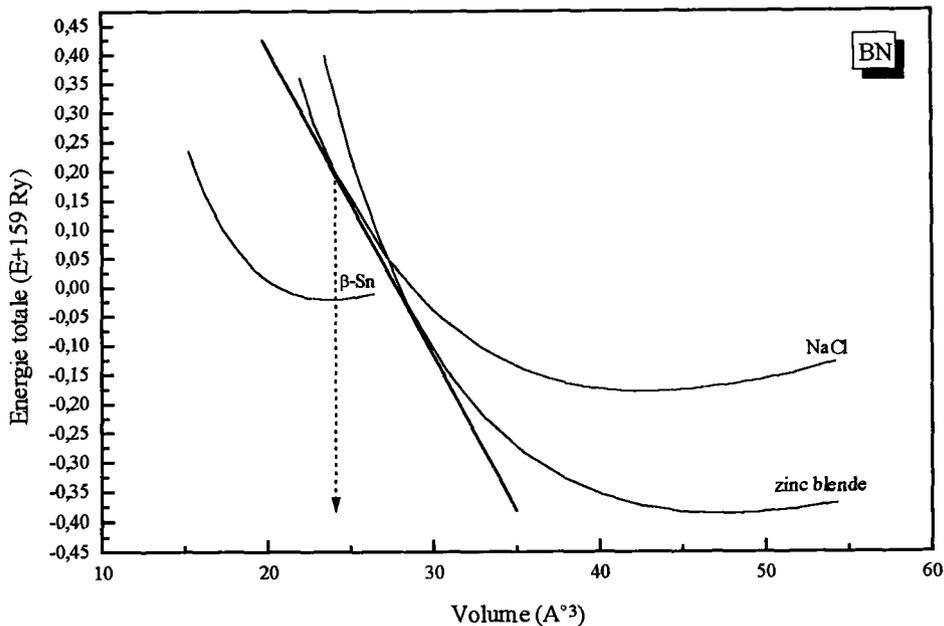


Figure (II.3) : Variation de l'énergie totale de BN en fonction du pas du réseau.

Le Tableau (II.4) contient nos résultats relatifs à la phase  $\beta$ -Sn de BN. A notre connaissance, il n'existe pas de donnée expérimentale ou de calcul théorique pour la phase  $\beta$ -Sn à part les nôtres.

	$a_0$ (Å)	$c$ (Å)	$B_0$ (Mbar)	$B_0'$
Nos calculs	2.468	3.90	7.64	3.14

Tableau ( II. 4) : Propriétés statiques de BN en phase  $\beta$ -Sn.

Les composés à structure zinc blende se transforment sous l'effet de la pression hydrostatique, soit dans la structure  $\beta$ -Sn, soit dans la structure NaCl (rocksalt). En général, les composés ayant une faible ionicité se transforment dans la structure  $\beta$ -Sn, et ceux ayant une grande ionicité dans la structure NaCl.

La valeur de la pression de transition structurale peut être prédite de deux manières différentes, soit en utilisant un calcul classique de l'énergie totale, soit en utilisant l'approche de Zaoui [35] basée sur le comportement de l'ionicité sous l'effet de la pression hydrostatique.

La figure (II.3) montre la valeur de la pression critique lors du passage de la phase zinc blende à la phase NaCl (rocksalt). Cette valeur est de 9.45 Mbar (Tableau II.5), ce qui équivaut à un volume de  $24.117 \text{ \AA}^3$  d'après l'équation de Murnaghan [36]. La pression correspondante est alors donnée par l'équation :

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (\text{II.3})$$

où  $V_0$  est le volume à l'équilibre, et  $P$  la pression pour un volume  $V$ .

La valeur de la pression de transition structurale est déterminée à partir de la tangente commune aux courbes ajustées. A partir d'une certaine valeur de la pression, un nouvel arrangement atomique devient impératif et une nouvelle structure est plus appropriée que la structure zinc blende.

	$P_t$ (Mbar)	$V_t$ ( $\text{\AA}^3$ )	$V_t/V_0$
Nos calculs	9.45	24.117	0.50
Autres calculs	11.1[25]	19.693[25]	0.45[25]
	10.25[47]		0.47[47]

Tableau (II.5) : Pression de transition structurale,  $P_t$  et volume  $V_t$ ,  
 $V_0$  est le volume à l'équilibre de BN dans la phase zinc blende.

Les valeurs ainsi trouvées donnent l'ordre de grandeur de la valeur de la pression de transition de phase structurale pour le BN et confirment ainsi que la nouvelle phase sous pression ne peut être que NaCl.

## II.2. Phosphore de bore BP [56]

Nous avons choisi une énergie de cutoff  $E_c = 20$  Ry pour assurer la convergence de l'énergie totale (Figure : II.4). Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérente avec 30 points  $k$  dans la zone réduite de Brillouin en phase zinc blende, 47 points en phase NaCl et 58 points en phase  $\beta$ -Sn. Les paramètres utilisés sont donnés dans le tableau (II.6).

Les pas des réseaux à l'équilibre (figure II.5) calculés dans les différentes structures de BP ont respectivement pour valeurs :

- a (Zinc blende) = 4.546  $\text{\AA}$
- a (NaCl) = 4.320  $\text{\AA}$
- a ( $\beta$ -Sn) = 3.007  $\text{\AA}$
- c ( $\beta$ -Sn) = 4.751  $\text{\AA}$

		Zinc blende	NaCl	$\beta$ -Sn
NN-Dist (u.a.)		3.71989	4.08087	3.77123
PW		602	516	623
RMT (u.a.)	B	1.5	1.5	1.5
	P	1.8	1.8	1.8
Cutoff (Ry)	Nos calculs	20	20	20
	Autres calculs	20 [23][25] 80 [26]	20 [25]	20 [25]
Nombre de points k	Nos calculs	30	47	58
	Autres calculs	10 [25]	60 [25]	100[25]

Tableau (II.6) : Paramètres constitutifs de BP utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LAPW.

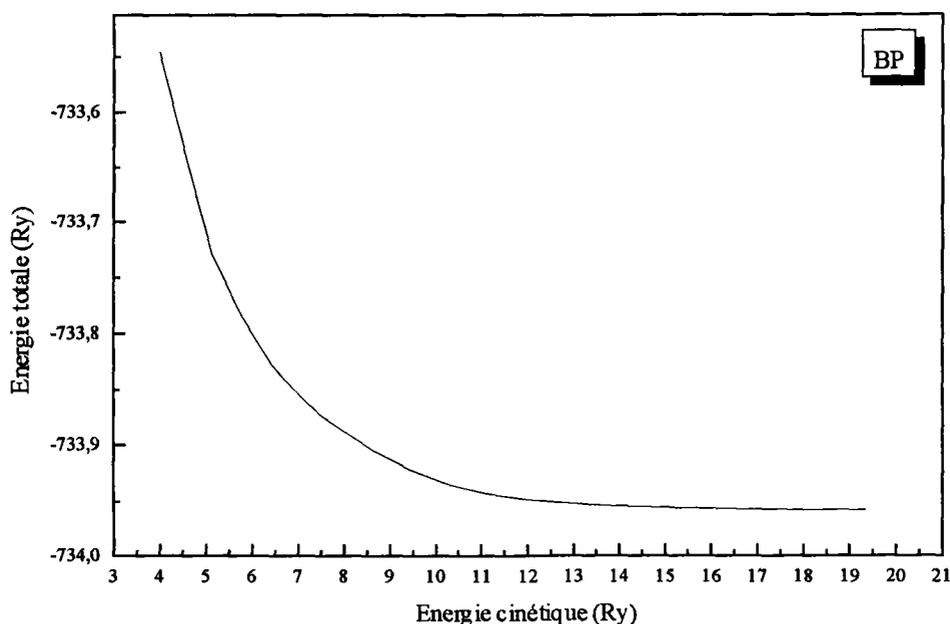


Figure (II.4) : Convergence de l'énergie totale de BP (Zinc blende) en fonction de l'énergie du cutoff.

A partir de l'ajustement des courbes de la figure (II.5) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (II.1), nous avons calculé le module de rigidité et sa dérivée. Les résultats obtenus sont donnés dans les Tableaux II.7, II.8 et II.9. Ils sont comparés avec des résultats expérimentaux et avec des calculs *ab-initio*. On remarque que le paramètre de maille qui a la valeur de 4.546 Å en phase zinc blende est en excellent accord avec la

valeur expérimentale qui est de 4.538 Å, soit une différence avec notre résultat de 0.2 %. En ce qui concerne le module de compressibilité, la différence est de 1.7 %.

	Pas du réseau $a_0$ (Å)	Module de rigidité $B_0$ (Mbar)	$B_0'$
Nos calculs	4.546	1.70	3.07
Expériences	4.538[37][38]	1.73[43]	
Autres calculs	4.51[44]	1.72[44]	3.7[44]
	4.53[45]	1.52[45]	4.3[45]
	4.558[23][25]	1.65[23]	
		1.66[25][46]	

Tableau (II.7): Pas du réseau, module de rigidité  $B$  et sa dérivée  $B'$  de BP (Zinc blende).

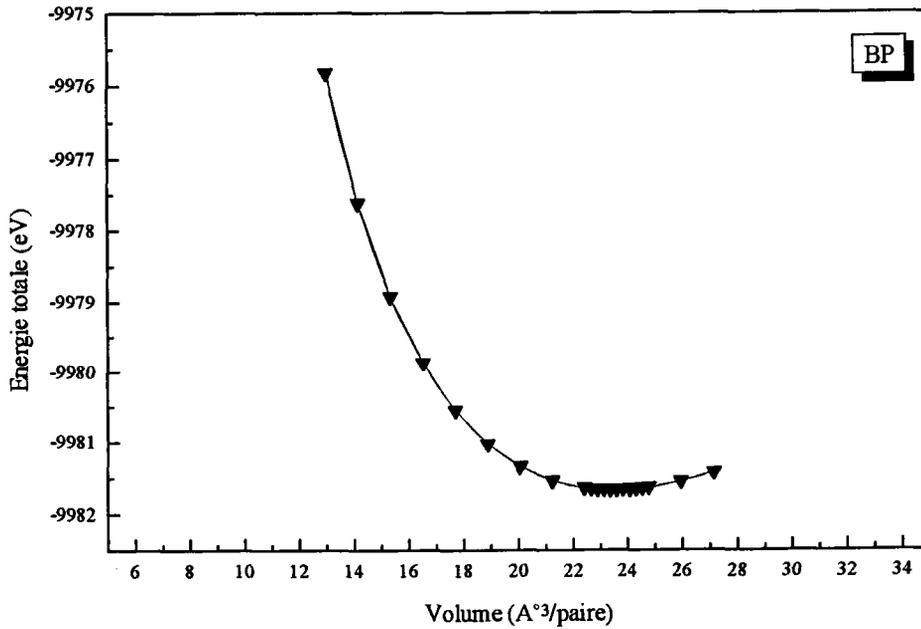


Figure (II.5) : Variation de l'énergie totale de BP (Zinc blende) en fonction du volume.

	Pas du réseau $a_0$ (Å)	$B_0$ (Mbar)	$B_0'$
Nos calculs	4.320	1.71	2.82
Autres calculs	4.339[25]	1.55[25]	

Tableau (II.8) : Pas du réseau  $a_0$ , module de rigidité  $B$  et sa dérivée  $B'$  de BP dans la structure NaCl.

	Pas du réseau (Å)		B <sub>0</sub> (Mbar)	B <sub>0</sub> '
	a	c		
Nos calculs	3.007	c= 4.751	3.82	2.92
Autres calculs	2.957[25]	4.672[25]	1.65	

Tableau (II.9) : Pas du réseau, module de rigidité B et sa dérivée B' de BP dans la structure β-Sn.

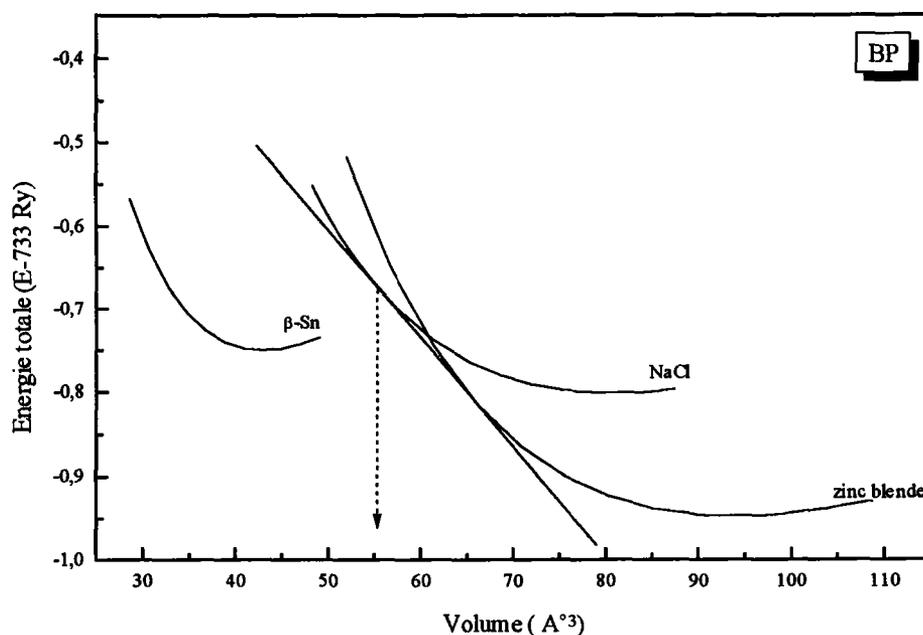


Figure (II.6) : Variation de l'énergie totale de BP en fonction du pas du réseau.

La figure (II.6) montre la valeur de la pression critique lors du passage de la phase zinc blende à la phase NaCl. Cette valeur est de 2.31 Mbar ce qui équivaut à un volume de 55.008 Å<sup>3</sup>, en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (II.3).

	P <sub>t</sub> (Mbar)	V <sub>t</sub> (Å <sup>3</sup> )
Nos calculs	2.31	55.008
[25]	1.6	53.028

Tableau (II.10) : Pression de transition structurale de BP.

Notre calcul confirme que la structure β-Sn est instable, ainsi que l'avait trouvé Fahy et al.[55], bien que BP possède la plus faible valeur de l'ionicité parmi les composés de la famille III-V, ( $f_i = 0.006$  [1]).

En conclusion, BP évolue vers la structure NaCl sous l'effet de la pression.

### II.3. Arséniure de bore BAs [56]

La figure II.7 montre que la convergence de l'énergie cinétique de l'ensemble d'ondes planes est assurée pour une valeur de 20 Ry. Les paramètres du calcul sont donnés dans le tableau (II.11).

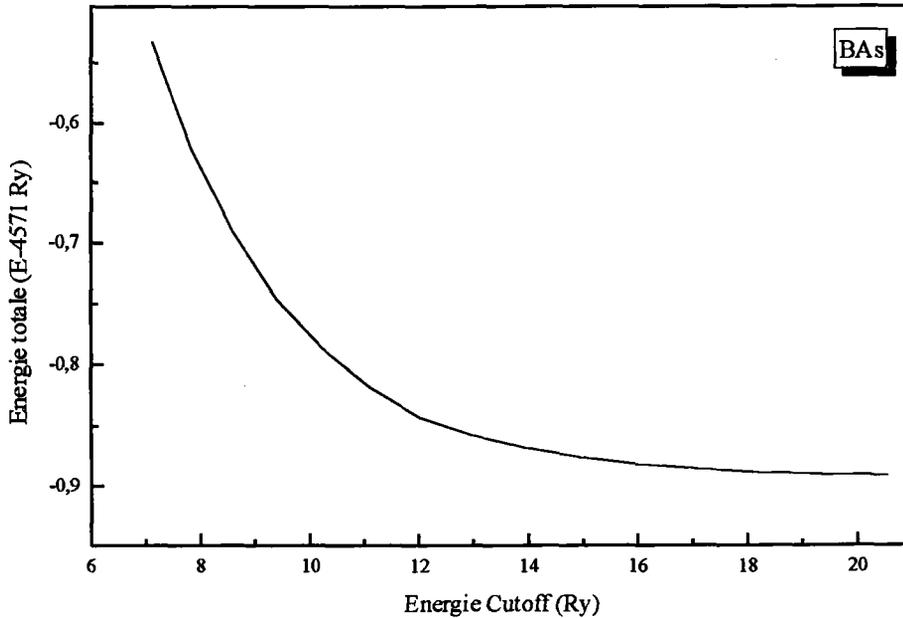


Figure (II.7) : Test de convergence de l'énergie de cutoff de BAs (Zinc blende).

		Zinc blende	NaCl	$\beta$ -Sn
NN-Dist (u.a.)		3.91463	4.35893	3.97175
PW		579	623	655
RMT (u.a.)	B	1.5	1.5	1.5
	As	2	2	2
Cutoff (Ry)	Nos calculs	20	20	20
	Autres calculs	20 [24][25]	20 [25]	20 [25]
Nombre de points k	Nos calculs	30	47	58
	Autres calculs	10 [24][25]	60 [25]	100[25]

Tableau (II.11) : Paramètres constitutifs de BAs utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LAPW.

Nous avons tracé l'énergie totale en fonction du volume de BAs (figure II.8). Cette courbe est ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [36] pour trouver le paramètre de maille  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B_0'$ . Les résultats sont donnés dans le tableau (II.12) et sont comparés avec des mesures expérimentales [38] et des calculs *ab-initio* [24, 25, 46]. Le paramètre de maille est égal à 4.784 (Å). Cette valeur est en bon accord, à 0.15% près, avec le résultat expérimental.

	Pas du réseau $a_0$ (Å)	Module de rigidité $B_0$ (Mbar)	$B_0'$
Nos calculs	4.784	1.37	3.49
Expériences	4.777[38]		
Autres calculs	4.777[24-25]	1.45[24][25] 1.38[46]	

Tableau (II.12) : Pas du réseau, module de rigidité  $B$  et sa dérivée  $B'$  de BAs (Zinc blende).

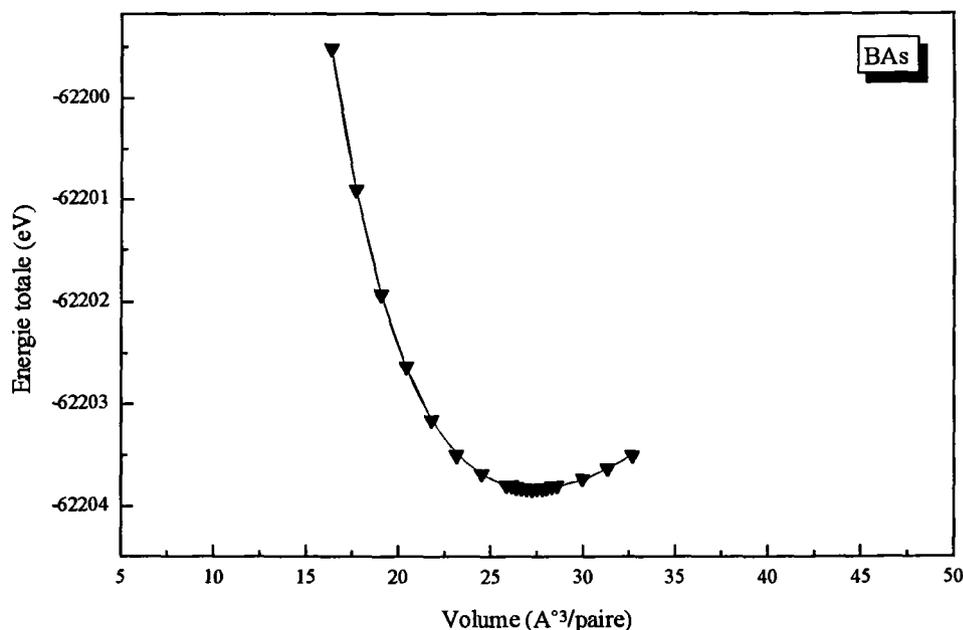


Figure (II.8) : Variation de l'énergie totale de BAs (Zinc blende) en fonction du volume.

La figure (II.9) illustre la variation de l'énergie totale de BAs dans les structures zinc blende, NaCl et  $\beta$ -Sn en fonction du volume. Les pas des réseaux à l'équilibre sont 4.784 Å et 4.619 Å pour respectivement les phases zinc blende et NaCl, et  $a = 3.253$  Å et  $c = 5.144$  Å pour  $\beta$ -Sn. Cf. les tableaux (II.12), (II.13) et (II.14).

	Pas de réseau $a_0$ (Å)	Module de rigidité $B_0$ (Mbar)	$B_0'$
Nos calculs	4.619	1.35	3.44
Autres calculs	4.583[25]	1.43[25]	

Tableau (II.13) : Pas du réseau, module de rigidité  $B$  et sa dérivée  $B'$  de BAs (Structure NaCl).

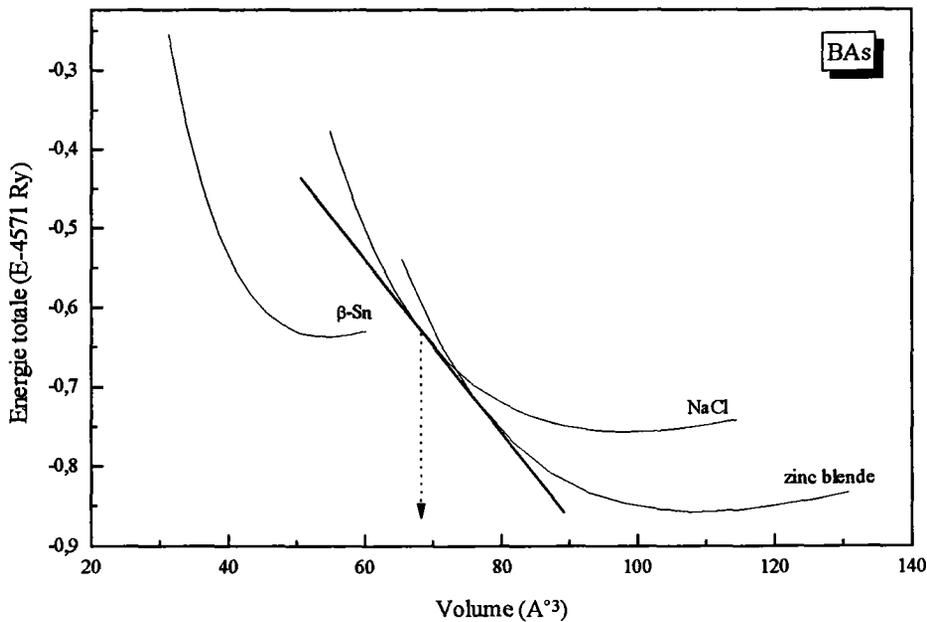


Figure (II.9) : Variation de l'énergie totale de BAs en fonction du volume du réseau.

	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$B_0$ (Mbar)	$B_0'$
Nos calculs	3.253	5.141	2.961	3.241
Autres calculs	3.123 [25]	4.935 [25]	1.41 [25]	

Tableau (II.14): Pas du réseau, module de rigidité  $B$  et sa dérivée  $B'$  de BAs dans la structure  $\beta$ -Sn.

Afin de trouver la nouvelle phase dans laquelle BAs cristallise sous l'effet de la pression, nous avons étudié son comportement dans les structures NaCl (rocksalt) et métallique ( $\beta$ -Sn). Nous avons tracé à la figure (II.8) l'énergie totale dans chacune des phases en fonction du volume. Les résultats sont donnés dans le tableau (II.15). On constate que BAs évolue vers la structure NaCl comme BP et BN.

	$P_t$ (Mbar)	$V_t$ ( $\text{\AA}^3$ )
Nos calculs	1.73	67.501
Autres calculs	1.1[25]	65.405[25]

Tableau (II.15) : *Pression de transition structurale de BAs.*

## II.4. Antimoniure de bore BSb [56]

Les fonctions d'ondes de BSb sont développées en ondes planes avec des vecteurs propres qui sont la somme des vecteurs d'ondes  $k$  de la première zone de Brillouin et des vecteurs  $G$  du réseau réciproque. Les seules ondes planes à considérer dans ce développement sont celles qui ont une énergie cinétique plus petite que l'énergie de cutoff  $E_c$ . Le test de convergence représenté à la figure (II.9) indique une valeur  $E_c = 20$  Ry. Le calcul de l'énergie structurale totale a été fait d'une façon auto-cohérente avec 30 points  $k$  dans la zone de Brillouin (tableau II.16).

		Zinc blende	NaCl	$\beta$ -Sn
NN-Dist (u.a.)		4.29758	4.72052	4.42493
PW		745	698	766
RMT (u.a.)	B	1.5	1.5	1.5
	Sb	2.3	2.3	2.3
Cutoff (Ry)	Nos calculs	20	20	20
	Autres calculs	20 [34]		
Nombre de points $k$	Nos calculs	30	47	58
	Autres calculs	6 [34]		

Tableau (II.16) : *Paramètres constitutifs de BSb utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LAPW.*

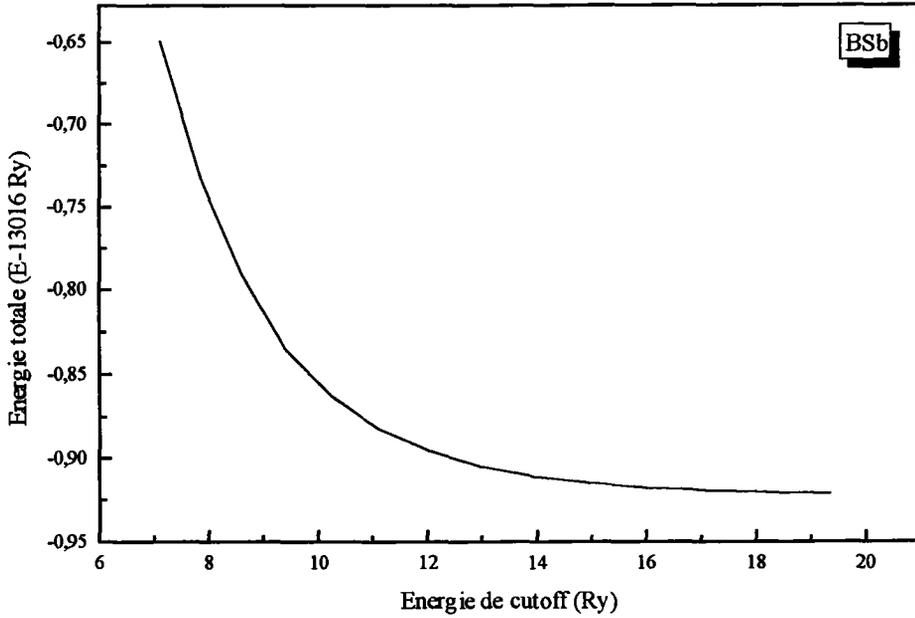


Figure (II.9) : Test de convergence de l'énergie cinétique (Cutoff) de BSb (Zinc blende).

La figure (II.10) montre la variation de l'énergie totale de l'état fondamental de BSb en fonction du volume du réseau dans la structure zinc blende. L'énergie totale a été calculée pour différentes valeurs du volume, comprises entre 25 et 44 ( $\text{\AA}^3$ /paire) et a été ajustée à l'aide de l'équation (II.1). Le pas du réseau à l'équilibre est 5.252  $\text{\AA}$ . Les valeurs du module de rigidité  $B_0$  et de sa dérivée  $B'_0$  sont respectivement de 1.03 Mbar et de 3.62 (Tableau II.17).

	Pas du réseau $A_0$ ( $\text{\AA}$ )	$B_0$ (Mbar)	$B'_0$
Nos calculs	5.252	1.03	3.62
Autres calculs	5.12[34]	1.15[34]	5.28[34]
		1.08[46]	

Tableau (II.17): Pas du réseau, module de rigidité  $B$  et sa dérivée  $B'$  de BSb (Zinc blende).

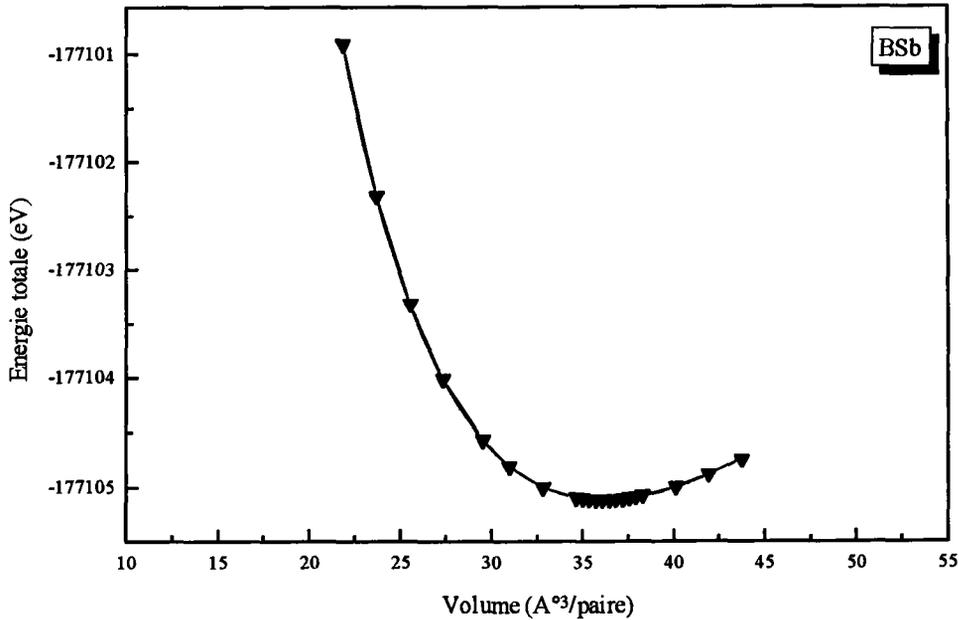


Figure (II.10) : Variation de l'énergie totale de BSb en fonction du volume (zinc blende).

Les données expérimentales suggèrent que les composés III-V à structure zinc blende peuvent cristalliser dans deux structures sous l'effet de la pression ( $\beta$ -Sn ou NaCl). Notre but est de déterminer quelle est la structure la plus stable vers laquelle évolue BSb caractérisé par une faible valeur de l'ionicté.

La figure (II.12) représente l'énergie totale de BSb en fonction du volume du réseau primitif pour les structures zinc blende, NaCl et  $\beta$ -Sn. Les valeurs des propriétés statiques calculées sont données dans les tableaux (II.17), (II.18) et (II.19).

	Pas du réseau $a_0$ (Å)	Module de rigidité $B_0$ (Mbar)	$B_0'$
Nos calculs	4.979	1.08	3.89

Tableau (II.18) : Pas du réseau, module de rigidité B et sa dérivée B' de BSb (Structure NaCl)..

	a (Å)	c (Å)	$B_0$ (Mbar)	$B_0'$
Nos calculs	3.496	5.524	2.35	3.23

Tableau (II.19) : Pas du réseau, module de rigidité B et sa dérivée B' de BSb dans la structure  $\beta$ -Sn.

La structure  $\beta$ -Sn peut être obtenue à partir de la structure zinc blende en modifiant la valeur du rapport  $c/a$  de la cellule tétragonale. Le calcul de l'énergie totale de la phase  $\beta$ -Sn en fonction du rapport  $c/a$  montre qu'elle présente une valeur minimale pour  $c/a = 0.58$ . Avec cette valeur  $c/a=0.58$  nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la structure  $\beta$ -Sn de BN, BP, BAs et BSb.

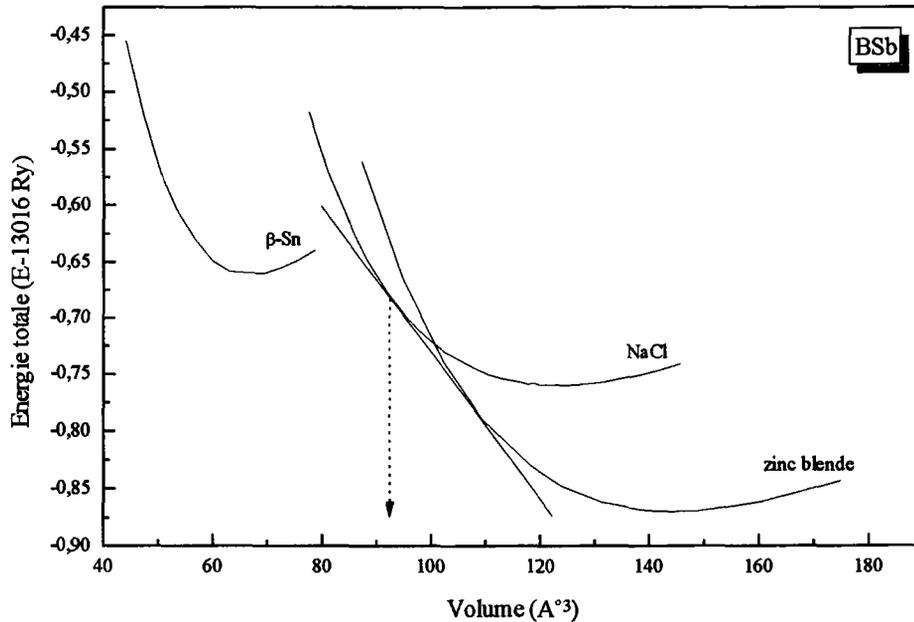


Figure (II.11) : Variation de l'énergie totale de BSb en fonction du volume.

La pression de transition structurale de BSb a pour valeur 1.15 Mbar. Elle est comparée avec la seule valeur calculée à notre connaissance [35] (Tableau II.20).

	$P_t$ (Mbar)	$V_t$ (Å <sup>3</sup> )
Nos calculs	1.15	92.590
Autres calculs	1.83[35]	87.76[35]

Tableau (II.20) : Pression de transition structurale de BSb.

Nos calculs confirment que la nouvelle structure des composés BN, BP, BAs et BSb sous l'effet de la pression ne peut être que la structure NaCl. Le calcul indique l'ordre de grandeur de la valeur de la pression de transition

## Références

- [1] J.C. Phillips, «*Bond and bands in semiconductors*» Academic press, New York and London (1973) ; J.A. Van Vechten and J.C. Phillips, Phys. Rev. B **1**, 2160 (1970).
- [2] N.E. Christensen and S. Satpathy and Z. Pawlowska, Phys. Rev. B **36**, 1032 (1987).
- [3] A. Garcia and M.L. Cohen, Phys. Rev. B **47**, 4215 (1993).
- [4] A. Zaoui, M. Ferhat, B. Khelifa, J.P. Dufour and H. Aourag, Phys. Stat. Sol. (b) **185**, 163 (1994).
- [5] L. Kleinman, and J. C. Phillips, Phys. Rev. **117**, 460 (1960).
- [6] D. Stocker, Proc. Roy. Soc. (London) A **270**, 397 (1962).
- [7] F. Bassani, and M. Yoshimine, Phys. Rev. **130**, 20 (1963).
- [8] DR. Wiff and Keown, J. Chem. Phys. **47**, 3113 (1967).
- [9] J. C. Phillips, J. Chem. Phys. **4**, 5740 (1968).
- [10] L. A. Hemstreet and C. Y. Fong, Phys. Rev. **B6**, 1464 (1972).
- [11] A. Zunger, and J. Freeman, Phys. Rev. B **17**, 2030 (1978).
- [12] H. C. Hwang, and J. Henkel, Phys. Rev. B **17**, 4100 (1978).
- [13] Y. F. Tsay, A. Vaidyanathan, and S. S. Mitra, Phys. Rev. B **19**, 5423 (1979).
- [14] R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti, and P. Dellarole, Phys. Rev. B **24**, 4170 (1981).
- [15] K. T. Park, K. Terakura, and Hamada, J. Phys. **C20**, 1241 (1987).
- [16] A. Catellani, M. Posternark, A. Baldereschi, and J. Freeman, Phys. Rev. B **36**, 6105 (1987).
- [17] M. P. Surh, S. G. Louie, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **43**, 9126 (1991).
- [18] Y. N. Xu, and W. Y. Ching, Phys. Rev. B **44**, 7787 (1991).
- [19] W. V. Ilyasov, I. Ya. Nikiforov, and N. Yu, Safontseva, Phys. Stat. Sol. (b) **185**, 171 (1994).
- [20] P. R. Hernandez, M. G. Diaz, and A. Munoz, Phys. Rev. B **51**, 14705 (1995).
- [20] X. Blase, A. Rubio, S. G. Luoie, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **51**, 6868 (1995).
- [21] H. Bross, and R. Bader, Phys. Stat. Sol. (b) **191**, 369 (1995).
- [22] W. Sekkal, B. Bouhafs, H. Aourag, and M. Certier, J. Phys. : Condens. Matter **10**, 4975 (1998).
- [23] R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **34**, 1071 (1986).
- [24] R. Wentzcovitch, and Marvin L. Cohen, J. Phys. C **19**, 6791 (1986).
- [25] R. Wentzcovitch, M. L. Cohen, and Pui K. Lam, Phys. Rev. B **36**, 6058 (1987).

- [26] P. Rodriguez-Hernandez, M. Gonzalez-Diaz, and A. Munoz, *Phys. Rev. B* **51**, 14705 (1995).
- [27] L. Vel, G. Demazeau, and J. Eloumeau, *Mater. Sci. Eng. B* **10**, 149 (1991).
- [28] S. Shanfield, and R. Wolfson, *J. Vac. Sci. Technol. A1*, 323 (1983).
- [29] M. Saton, and F. Fujimoto, *Japan J. Appl. Phys.* **2L171** (1983)
- [30] K. Inagawa, K. Watanabe, H. Ohsone, K. Saitoh, and A. Itoh, *J. Vac. Sci. Technol. A5*, 2696 (1987).
- [31] D. J. Kester, and R. Messer, *J. Appl. Phys.* **72**, 504 (1992).
- [32] Knittle, R. M. Wentzcovitch, R. Jeanloz, and M. L. Cohen, *Nature (london)* **337**, 349 (1989).
- [33] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, E. L. Shirley, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **48**, 1180 (1993).
- [34] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui, and H. Aourag, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 7995 (1998).
- [35] A. Zaoui, M. Certier, M. Ferhat and H. Aourag, *soumis, Phys. Stat. Sol.* (2000).
- [36] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 5390(1944).
- [37] *Numerical Data and Functional Relationships in science and Technology, Physics of Group IV Elements and III-V Compounds*, edited by O. Madelung, Landolt-Börnstein, New series, Group III, Vol. 17, Pt. a (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- [38] *Numerical Data and Functional Relationships in science and Technology---Crystal and solid state physics*, Vol. III of Landolt-Börnstein, edited by O. Madelung (Springer, Berlin, 1972).
- [39] V. A. Pesin, *Sverktverd, Mater.* **6**, 5 (1980).
- [40] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren, and J. T. Devreese, *Phys. Stat. Sol. (b)* **146**, 573 (1988).
- [41] K. Karch, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **56**, 7404 (1997).
- [42] N. E. Christensen, and I. Gorczyca, *Phys. Rev. B* **50**, 4397 (1994).
- [43] W. Wetzling, and J. Windscheih, *solid state commun.* **50**, 33 (1984).
- [44] Walter R. L. Lambrecht, and Benjamin Segall, *Phys. Rev. B* **43**, 7070 (1991).
- [45] Hui Xia, Qing Xia and A. L. Ruoff, *J. appl. Phys.* **74**, 1660 (1993).
- [46] M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **32**, 7988 (1985).
- [47] I. Gorczyca and N. E. Christensen, *Physica B* **185**, 410 (1993).
- [48] R.H. Wentorf, *J. Chem. Phys.* **26**, 956 (1957).
- [49] C.A. Brookes, R.M. Hooper and W.A. Lambert, *Phil. Mag.* **A47**, L9 (1983).

- [50] T. Sato, T. Ishii and N. Setaka, *Commun. Am. Ceram. Soc.* **C162**, (1982).
- [51] J.P. Perdew, S. Burke, M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [52] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [53] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [54] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, Wien97, Vienna University of Technology, 1997. [Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, in : *Commun.* **59**, 399 (1990)].
- [55] S. Fahy and S.G. Louie, *Phys. Rev. B* **36**, 3773 (1987).
- [56] F. El Haj Hassan, A. Zaoui and M. Certier, *J. Phys. C : Solid State Phys.* Soumis (2000).

## *Chapitre III*

*Les propriétés électroniques des*

*borures*

*BN, BP, BAs et BSb*

### III.1. Structure de bandes et densité d'états (DOS) [46]

#### III.1.1. Nitrure de bore BN

Philippe et Taft [1] ont observé, en 1962, un pic de réflectivité du nitrure de bore BN à 14.5 eV qu'ils ont interprété comme étant dû à une transition directe. Plus tard, en 1968, les spectres d'émission de rayons X mous [2] des bandes K ont montré l'existence d'un gap indirect d'une largeur supérieure à 6 eV et d'une bande de valence d'une largeur de 22 eV. Les expériences d'absorption UV [3] ont donné, quant à elles, une valeur inférieure à 6.4 eV pour ce gap indirect. Les spectres d'émission de rayons X mous [4] ont également fourni des profils de la densité d'états.

Du côté théorique, plusieurs méthodes ont été utilisées au cours des dernière décennies pour calculer la structure électronique.

Une première structure de bandes de BN a été calculée en 1960 par Kleinman et Phillips [5], en utilisant la méthode du pseudopotentiel antisymétrique. Ils ont obtenu un gap indirect ( $\Gamma_{15V} \rightarrow X_{1C}$ ) de 10.2 eV. Ensuite, un calcul par la méthode LCAO (linear combination of atomic orbitals) [6] a fourni des valeurs différentes des résultats du calcul précédent. La méthode OPW (orthogonalized-plane-wave) [7] a prévu un gap indirect de 3 eV, qui est plus petit que le gap correspondant dans le diamant [8] (5.4 eV). Un autre calcul basé sur la méthode du pseudopotentiel empirique (EPM) [9] donne un gap et une largeur de bande plus grands que les valeurs observées par la spectroscopie de rayons X mous ( $\approx 6.0$  eV). En 1987, Wentzovitch et al. [10-12] ont développé une étude détaillée des borures à l'équilibre et sous les effets de la pression à l'aide de la méthode du pseudopotentiel. Ils ont trouvé une énergie pour le gap indirect de 4.2 eV et une largeur de bande de valence de 20.1 eV.

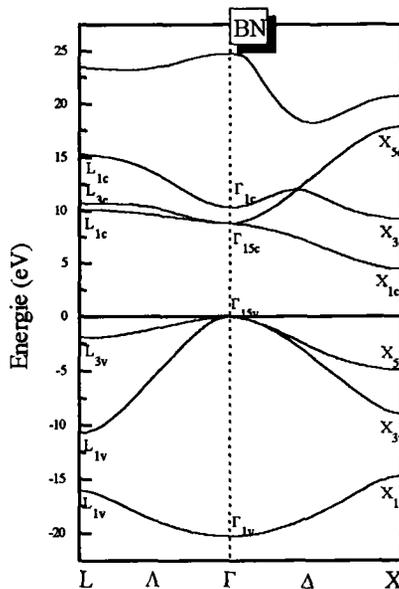


Figure (III.1) : Structure de bandes de BN (Zinc blende).

En présence de ces désaccords entre les valeurs expérimentales et calculées, en particulier, pour la largeur de la bande de valence et du gap indirect, notre but est de contribuer au calcul de la structure électronique de BN par la méthode FP-LAPW.

La structure de bandes de BN est représentée à la figure (III.1) et les données correspondantes sont rassemblées dans le Tableau (III.1). La largeur de la bande de valence est de 20.23 eV, et le gap indirect ( $\Gamma_{15V} \rightarrow X_{1C}$ ) est égal à 4.45 eV. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs de 22 eV et 6.0 eV enregistrées par la spectroscopie de rayons X mous. Ceci est cohérent, compte tenu que la GGA sous-estime le gap de 30% à 40%.

Dans la direction L, nous observons que les bandes de conduction  $L_{1C}$  et  $L_{3C}$  sont proches l'une de l'autre. Les transitions calculées  $L_{3V} \rightarrow L_{1C}$  et  $L_{3V} \rightarrow L_{3C}$  correspondent respectivement à 12.07 et 12.62 eV.

	Nos calculs	Expériences	[10]	[17]	[18]	[19]	[20]	[21]
$L_{1V}$	-16.02			-18.5				
$L_{1V}$	-10.70			-12.1				
$L_{3V}$	-1.94			-2.2				
$L_{1C}$	10.13			12.40	12.44			
$L_{3C}$	10.68			13.4				
$L_{1C}$	15.25			18.5				
$\Gamma_{1V}$	-20.23			-23.1				-20.44
$\Gamma_{15V}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\Gamma_{15C}$	8.79		8.60	11.4	11.40	8.16		8.8
$\Gamma_{1C}$	10.34			12.6	12.59			
$X_{1V}$	-14.65			-16.9				
$X_{3V}$	-8.92			-10.2				
$X_{5V}$	-4.91			-5.5				
$X_{1C}$	4.45	<6.0[2] 6.4[3]	4.20	6.3	6.31	4.19		4.38
$X_{3C}$	9.22			11.3				
$X_{5C}$	17.9			21.9	11.30			
Gap direct ( $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{15C}$ )	8.79	14.5[16]	8.60	11.4	11.40	8.61	8.80	8.8
Gap indirect ( $\Gamma_{15V} \rightarrow X_{1C}$ )	4.45	<6.0[2] 6.4[3] 6.0-6.4[16]	4.2	6.3	6.31	4.19	4.40	4.38
Largeur de la bande de valence ( $\Gamma_{1V} \rightarrow \Gamma_{15V}$ )	20.23	<22.0[22]	20.1	23.1	23.10	20.6	20.1	20.44

Tableau (III.1) : Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques de BN dans la structure zinc blende (énergie en eV).

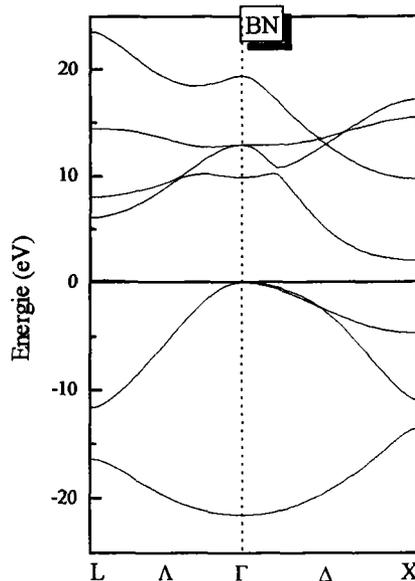
En ce qui concerne le positionnement respectif des bandes de conduction à  $\Gamma_{15C}$  et  $\Gamma_{1C}$ , nous avons obtenu un gap direct minimum ( $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{15C}$ ) de 8.6 eV. Notons que, dans la majorité des calculs,  $\Gamma_{15C}$  est bien la bande de conduction la plus basse. Cependant, ceci est contraire aux calculs effectués par la méthode EPM [9, 13] qui attribuent la bande de conduction la plus basse à  $\Gamma_{1C}$ . Or, à priori, les deux cas sont possibles car BN est à la fois isoélectronique au diamant (la bande  $\Gamma_{15C}$  est la plus basse [14]) et fortement ionique (la bande  $\Gamma_{1C}$  est la plus basse [15]).

Les propriétés physiques du nitrure de bore le différencient des autres composés de la famille III-V. Ceci semble provenir de la petite taille du cœur de l'atome de bore et de l'absence des électrons p dans les atomes qui appartiennent à la première ligne du tableau périodique. Ces atomes possèdent un pseudopotentiel profond et localisé comparé aux pseudopotentiels des atomes des autres lignes.

#### - effet de la pression

Les calculs de la structure de bandes ont montré que l'énergie du gap fondamental de BN (structure zinc blende) augmente avec la pression [10, 12]. Ce comportement est également observé pour le diamant cubique [28], mais ce n'est pas le cas pour d'autres semiconducteurs en phase zinc blende ou diamant [15].

Cette situation particulière est créée quand le cation (habituellement l'élément de la colonne III du tableau périodique) appartient à la première ligne et l'anion (habituellement l'élément de la colonne V) à une ligne plus basse.



Figure( III.2) : Structure de bandes de BN (Structure NaCl).

Lorsque la pression est supérieure à la pression critique de 9.45 Mbar (Chapitre II), le nitrure de bore cristallise dans la structure NaCl. La figure (III.2) montre la structure de bandes de BN correspondante.

Cette phase de BN possède un gap indirect ( $\Gamma_{15V} \rightarrow X_{1C}$ ) semblable à celui de la phase zinc blende, tandis que les composés à structure NaCl possèdent un gap direct ( $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{1C}$ ). Il est intéressant de noter que BN en phase NaCl est un isolant.

### III.1.2. Phosphure de bore BP

Le phosphure de bore BP est un composé du groupe III-V qui cristallise dans la structure zinc blende. Au cours des dernières années, ses propriétés électriques [38] ont été mises en évidence. Il peut être dopé n ou p avec une résistivité comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  [39]. Par ailleurs, BP présente une bonne conductivité thermique [40] et un pouvoir thermoélectrique important [39].

La spécificité de ces composés réside dans le fait que l'atome de bore B ne possède pas d'états p de cœur. La contribution covalente est plus forte que pour les autres semiconducteurs III-V. Le potentiel très attractif du bore entre en concurrence avec celui des atomes de la colonne V pour la charge de valence, ce qui entraîne une faible hétéropolarité et, par conséquent, une faible ionicité. Le comportement anionique de B est dû au fait que le bore est plus électronégatif que les atomes P, As et Sb. Ces caractéristiques entraînent des valeurs élevées pour le pas du réseau, l'énergie de cohésion et le module de rigidité.

Les spectres de réflectivité de BP [22] ont montré l'existence de trois pics principaux à 5, 6.9 et 8 eV qui ont respectivement été attribués à des transitions directes  $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{15C}$ ,  $X_{5C} \rightarrow X_{1C}$  et  $L_{3V} \rightarrow L_{3C}$ . Un gap indirect de 2 eV a été obtenu par absorption optique [31]. Les spectres de rayons X mous [4] ont fourni une estimation de la largeur de la bande de valence d'environ 17 eV.

Van Vechten [32], en 1969, a évalué une énergie de gap direct minimum ( $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{15C}$ ) de 4.9 eV à l'aide de la théorie diélectrique quantique de l'électronégativité. Une énergie du gap direct minimum suivant la direction de L a été trouvée par la méthode EPM [9]. Le minimum de la bande de conduction est  $\Gamma_{1C}$ . Un calcul de la structure de bandes [33], utilisant une approche semi-*ab-initio*, donne une énergie de gap indirect ( $\Gamma_{15V} \rightarrow L_{1C}$ ) de 2.0 eV et une énergie de gap direct ( $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{1C}$ ) de 2.0 eV.

Notre participation aux calculs théoriques sur la structure électronique de BP (Tableau III.2) indique un gap indirect près de X ( $\Gamma_{15V} \rightarrow \Delta_{\min}$ ) avec une valeur de 1.23 eV et un gap direct ( $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{15C}$ ) de 3.25 eV. La topologie de notre structure de bandes {figures (III.3) et (III.4)} est semblable à celles calculées par Wentzcovitch et al. [10, 12].

L'état de conduction le plus bas est  $X_{3C}$ , contrairement à la majorité des composés semiconducteurs du groupe III-V (pour lesquels on trouve  $X_{1C}$ ).  $X_{1C}$  est un état antiant typique, possédant une densité de charge concentrée dans la région interstitielle près du cation [34], tandis que pour  $X_{3C}$  la charge interstitielle est près de l'anion. Les données expérimentales actuelles ne permettent pas de faire la différence entre ces deux états.

La figure (III.3) montre la structure de bandes de BP dans la structure NaCl. On remarque que BP dans cette phase a un comportement sémi-métallique.

	Nos calculs	Expériences	[10]	[17]	[18]	[21]	[24]
$L_{1V}$	-12.10			-13.2			-12.24
$L_{1V}$	-8.97			-9.9			-9.14
$L_{3V}$	-1.75			-1.9			-1.72
$L_{1C}$	3.70		1.98	4.6	4.6		3.81
$L_{3C}$	4.70			5.8			5.20
$L_{1C}$	10.09			4.60			
$\Gamma_{1V}$	-15.38			-16.80	-16.8	-15.75	-15.55
$\Gamma_{15V}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\Gamma_{15C}$	3.37		3.3	4.40	4.4	3.45	3.55
$\Gamma_{1C}$	7.19		2.02	8.40	8.4		6.95
$X_{1V}$	-10.59			-11.5			-10.73
$X_{3V}$	-8.54			-9.5			-8.56
$X_{5V}$	-4.09			-4.5			-4.18
$X_{1C}$	1.35		2.31	2.00	2.00		1.51
$X_{3C}$	1.66		3.03	2.40	2.40		1.76
$X_{5C}$	11.98			13.8			
Gap direct ( $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{15C}$ )	3.37	5.0 [22]	3.3	4.40	4.40	3.45	3.55
Gap indirect ( $\Gamma_{15V} \rightarrow \Delta_{min}$ )	1.25	2.4 [23]	1.2	1.9		1.14	1.35
Largeur de la bande de valence V ( $\Gamma_{1V} \rightarrow \Gamma_{15V}$ )	15.38	<17[4]	15.3	16.80	16.8	15.75	15.55

Tableau (III.2) : Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques de BP dans la structure zinc blende (énergie en eV).

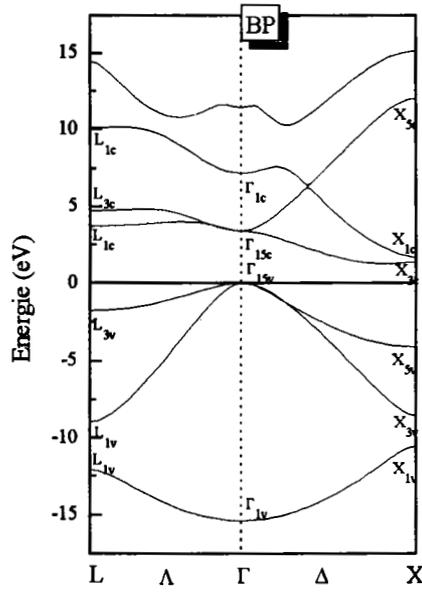


Figure (III.3) : Structure de bandes de BP (Zinc blende).

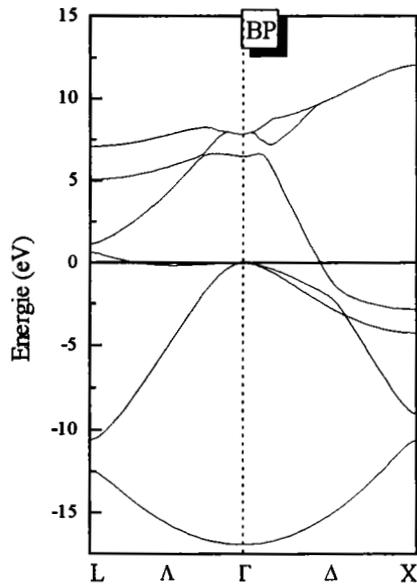


Figure (III.4) : Structure de bandes de BP (Structure NaCl).

La densité d'états totale (DOS) et partielle de BP (zinc blende) à l'équilibre est exposée à la figure (III.5). Nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, deux régions de valence importantes appelées : VB1 et VB2. L'hybridation est de type  $sp^3$  avec une participation forte de l'orbitale p dans la région de VB1 et de l'orbitale s dans la région de VB2. La participation de l'orbitale s dans la bande de conduction est moins importante que celle de l'orbitale p.

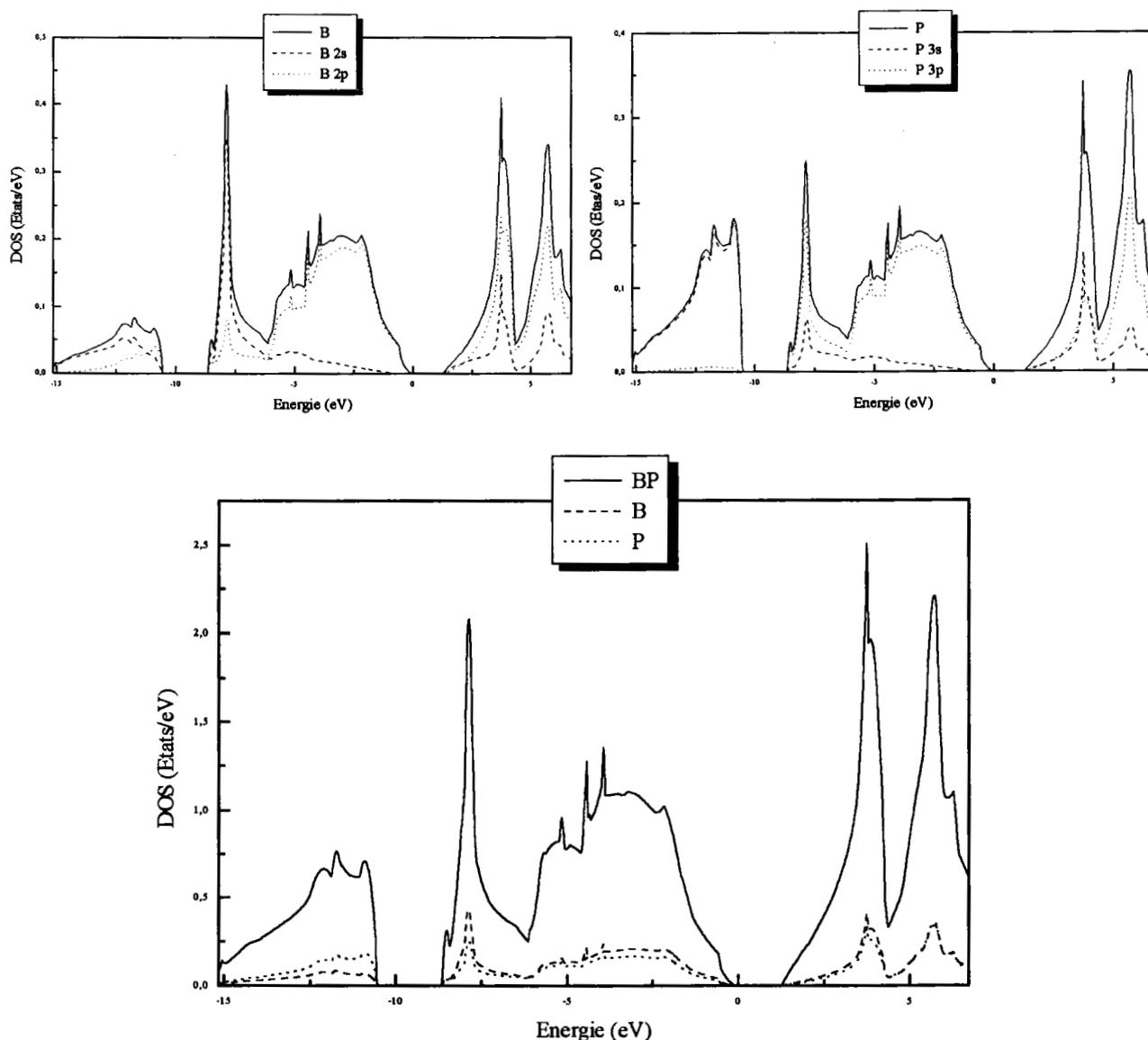


Figure (III.5) : Densité d'états (DOS) totale et partielle de BP en phase zinc blende

### III.1.3. Arséniure de bore BAs

La cristallogénèse de BAs en phase zinc blende a été réalisée pour la première fois en 1972 par la technique du transport chimique [41]. Cette structure est stable jusqu'à la température de 1180 K, et se transforme en la structure rhombique ( $B_6As$ ) [42] au delà de cette valeur. A notre connaissance, il n'existe pas d'autre phase. L'arséniure de bore BAs est le composé le plus covalent parmi les semiconducteurs du groupe III-V ( $f_i = 0.002$ ) [35].

Les mesures optiques de transmission des couches minces de BAs [25] ont mis en évidence un gap indirect de 0.67 eV et un gap direct de 1.46 eV. Il existe également des mesures de rayons X mous [26] qui analysent la contribution des orbitales atomiques aux différentes bandes de valence.

Un calcul de premier principe par la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) [43] prédit un gap indirect ( $\Gamma_{15V} \rightarrow X_{3C}$ ) de 1.76 eV et une largeur de bande de valence de 15.17 eV. Un calcul de pseudopotentiel [11] a fourni une valeur pour le gap indirect ( $\Gamma_{15V} \rightarrow \Delta_{min}$ ) de 1.25 eV et une valeur de la largeur de la bande de valence de 15.7 eV.

Les résultats de nos calculs sont donnés dans le tableau (III. 3) et représentés à la figure (III.6). Nous avons obtenu une largeur de bande de valence de 15.22 eV qui est comparable avec la valeur de Wentzcovich (15.17 eV) [11], et une énergie de gap indirect ( $\Gamma_{15V} \rightarrow \Delta_{min}$ ) de 1.25 eV.

Le minimum de la bande de conduction  $\Delta_{min}$  dans la direction  $\Delta$  est voisin de  $X_{3C}$ , alors que pour les semiconducteurs III-V on obtient  $X_{1C}$ . Cette inversion des bandes de conduction  $X_{3C}$  et  $X_{1C}$  est aussi obtenue par le calcul avec la méthode auto-cohérente des ondes planes orthogonalisées (SCOPW) [43] et du pseudopotentiel [11]. En effet, la densité de charge de  $X_{3C}$  est concentrée dans la région interstitielle près de l'anion, tandis que dans le cas de  $X_{1C}$ , elle est concentrée près du cation.

La figure (III.7) montre la structure de bandes de BAs en phase NaCl à l'équilibre. Les bandes de conduction et de valences se recouvrent.

Les règles de symétrie [44] exigent que  $X_{3C}$  et  $X_{3V}$  possèdent des orbitales s et d centrées sur le cation et des orbitales p et d centrées sur l'anion. Cette disposition est inversée pour  $X_{1C}$  et  $X_{1V}$ . L'absence de l'orbitale 2p du bore B dans la bande de conduction la plus basse a déjà été observée par absorption X [26] dans le BAs.

Cette disposition des bandes de conduction est une caractéristique commune aux composés du bore BP, BAs et BSb. La figure (III.8) montre la DOS totale et partielle de BAs et sa similitude avec celle de BP.

	Nos calculs	Expériences	[18]	[17]	[11]
L <sub>1V</sub>	-12.45			-13.60	
L <sub>1V</sub>	-8.61			-9.70	
L <sub>3V</sub>	-1.78			-2.00	
L <sub>1C</sub>	2.58			3.30	
L <sub>3C</sub>	4.78			5.60	
L <sub>1C</sub>	8.89			9.80	
$\Gamma_{1V}$	-15.22		-16.63	-16.70	
$\Gamma_{15V}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\Gamma_{15C}$	3.25	1.46 [25]	4.00	4.00	
$\Gamma_{1C}$	4.41		5.53	5.50	
X <sub>1V</sub>	-11.18			-12.20	
X <sub>3V</sub>	-8.39			-9.50	
X <sub>5V</sub>	-3.98			-4.60	
X <sub>1C</sub>	1.49		1.83	1.860	
X <sub>3C</sub>	1.5		1.94	1.930	
X <sub>5C</sub>	11.2			13.10	
Gap direct ( $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{15C}$ )	3.25	1.46 [25]	4.00	4.20	
Indirect gap ( $\Gamma_{15V} \rightarrow \Delta_{min}$ )	1.23	0.67 [25]		1.60	1.25
Largeur de la bande de valence ( $\Gamma_{1V} \rightarrow \Gamma_{15V}$ )	15.22	16.0 [26]	16.63	16.70	15.17

Tableau (III.3) : Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques de BAs dans la structure zinc blende (énergie en eV).

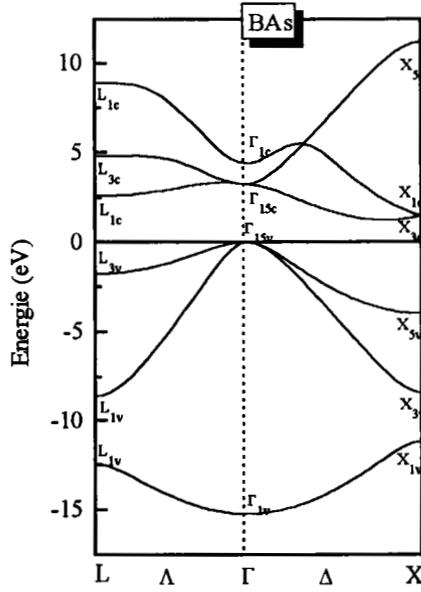


Figure (III.6) : Structure de bandes de BAs (Zinc blende).

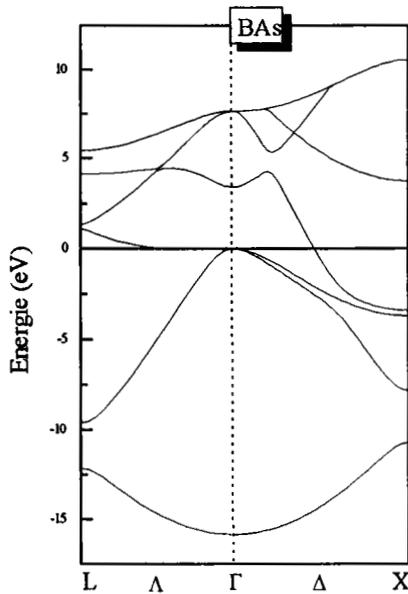


Figure (III.7) : Structure de bandes de BAs (Structure NaCl).

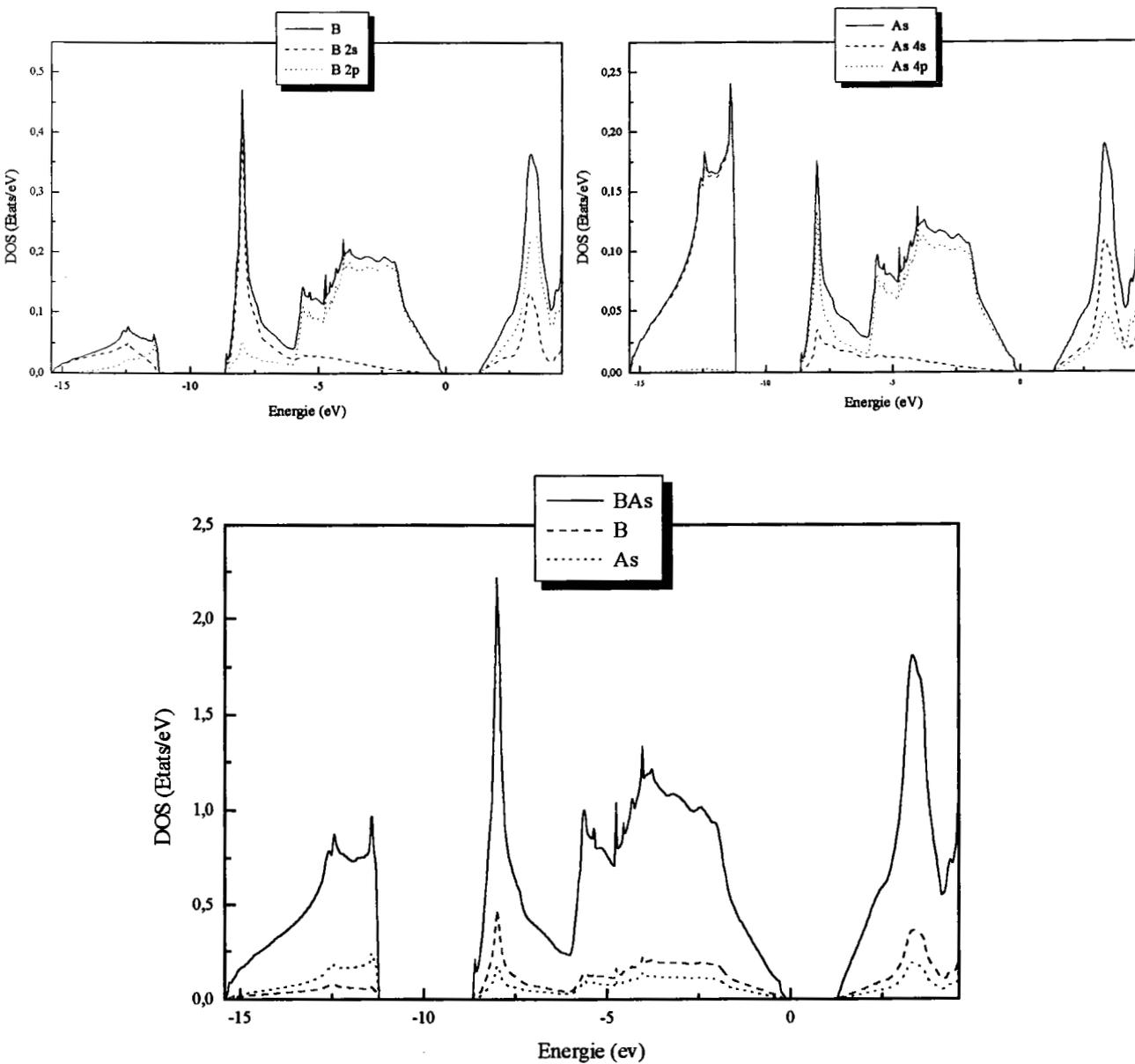


Figure (II.8) : Densité d'états (DOS) totale et partielle de BAs (Zinc blende).

### III.1.4. Antimoniure de bore BSb

Nous avons trouvé que le déplacement des charges de BSb du côté de l'anion est analogue à celui qui avait été observé pour BAs et BP. Il en est de même en ce qui concerne le gap indirect en X.

Nous avons aussi observé (Figure III.9) une ressemblance topologique entre la structure de bandes de BSb et celles de BAs et BP. La valeur du gap indirect près de X ( $\Gamma_{15v} \rightarrow \Delta_{\min}$ ) est 0.75 eV.

Les valeurs des différents niveaux énergétiques sont données dans le tableau (III.4).

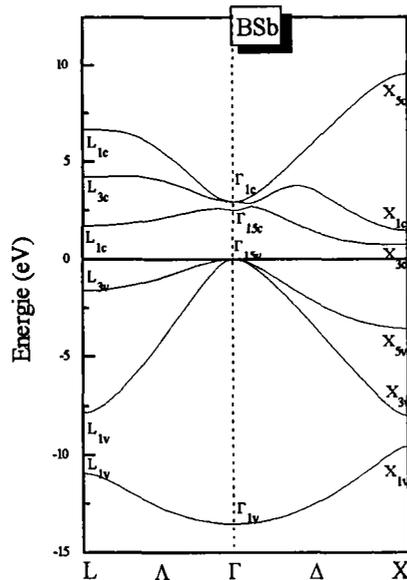


Figure (III.9) : Structure de bandes de BSb (Zinc blende).

BSb	Nos calculs	[27]
L <sub>1V</sub>	-10.95	-11.504
L <sub>1V</sub>	-7.86	-8.487
L <sub>3V</sub>	-1.61	-1.712
L <sub>1C</sub>	1.70	2.027
L <sub>3C</sub>	4.20	4.272
L <sub>1C</sub>	6.65	6.947
$\Gamma_{1V}$	-13.53	-14.35
$\Gamma_{15V}$	0.00	0.000
$\Gamma_{15C}$	2.51	3.061
$\Gamma_{1C}$	2.94	3.284
X <sub>1V</sub>	-9.58	-9.991
X <sub>3V</sub>	-8.00	-8.516
X <sub>5V</sub>	-3.58	-3.885
X <sub>3C</sub>	0.77	0.528
X <sub>1C</sub>	1.44	1.274
X <sub>5C</sub>	9.50	10.33
Gap direct ( $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{15C}$ )	2.51	3.06
Gap indirect ( $\Gamma_{15V} \rightarrow \Delta_{\min}$ )	0.75	0.527
( $\Gamma_{15V} \rightarrow X_{1C}$ )	1.44	1.274
Largeur de la bande de valence ( $\Gamma_{1V} \rightarrow \Gamma_{15V}$ )	13.53	14.35

Tableau (III.4) : Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques de BSb dans la structure zinc blende (énergie en eV).

On relève que le point essentiel de la structure de bandes de BSb (de même que pour BP et BAs) est la position de la bande  $\Gamma_{15C}$  située en dessous de la bande  $\Gamma_{1C}$ , contrairement aux cas des autres composés III-V. Ceci, est la manifestation de la disposition relative des niveaux d'énergie p et s, et la conséquence de l'absence des fonctions d'ondes 2p du cœur de l'atome de bore.

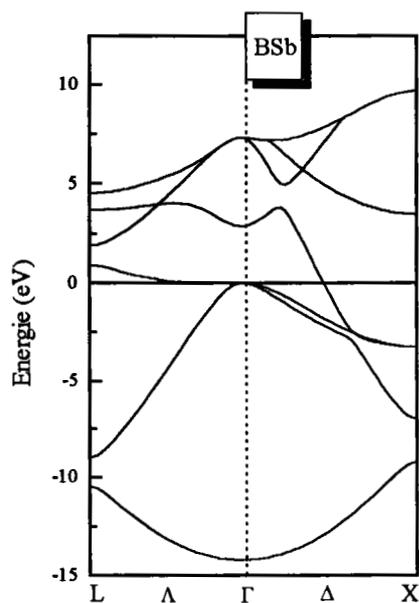


Figure (III.10) : Structure de bandes de BSb (Structure NaCl).

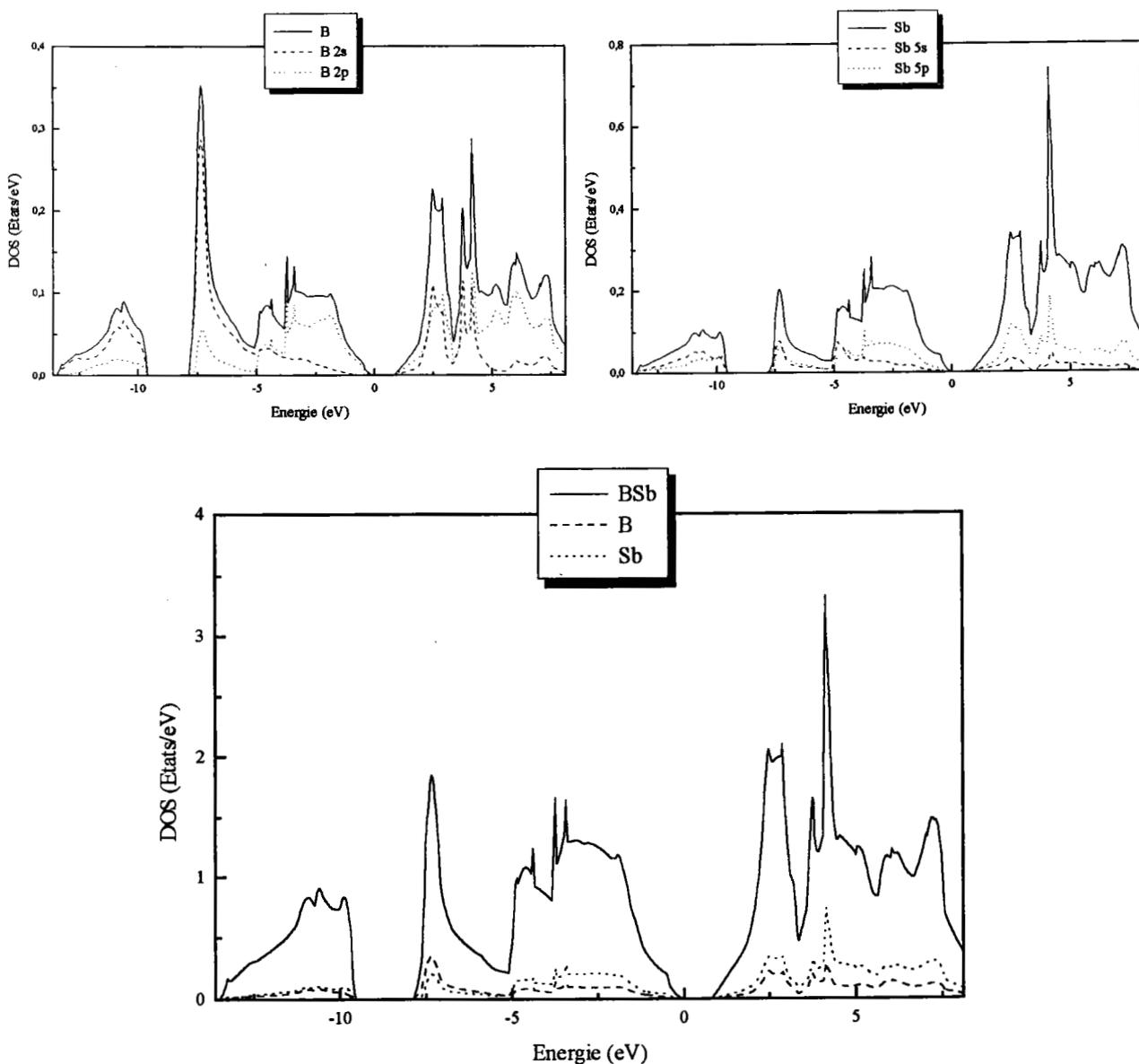


Figure (III.11) : Densité d'états (DOS) totale et partielle de BSb (Zinc blende).

## III.2. Densité de charge [46]

### III.2.1. Nitrure de bore BN

Le nitrure de bore BN possède de nombreuses applications, en particulier, dans la réalisation de composants pour des dispositifs micro-électroniques. On note également des utilisations, par exemple, comme enduit protecteur de matériaux [29].

La distribution de la densité de charge de valence dans un cristal est un aspect important de la structure électronique, puisqu'elle indique la nature des liaisons cristallines.

Nous avons étudié la densité de charge de valence de BN en phase zinc blende et à la pression de transition structurale. Nous avons également étudié la structure NaCl de BN par un calcul auto-cohérent de GGA.

La figure (III.12) montre les contours de la densité de charge du nitrure de bore BN dans le plan (1-10). La densité de charge est fortement localisée autour de l'atome d'azote N.

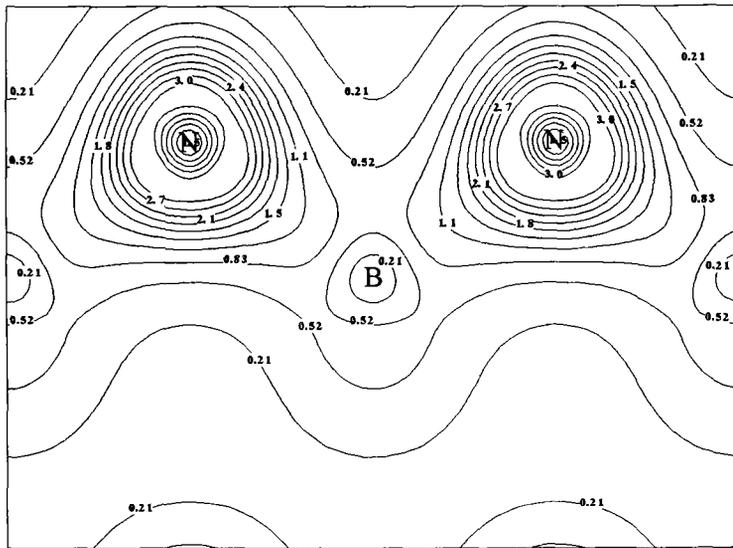


Figure (III.12) : Distribution de la densité de charge de valence de BN (Zinc blende) dans le plan (1-10).

Nous avons ensuite étudié le comportement de la densité de charge sous l'effet de la pression, afin de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la transition de phase structurale.

La figure (III.13) montre les contours de la densité de charge de valence dans le plan (1-10) de BN (Zinc blende) à la valeur de la pression de transition structurale. La comparaison avec la densité de charge à la pression nulle montre :

- Une augmentation de charge dans les régions interstitielles.
- Une diminution de la charge associée à la région autour de l'atome de bore B et une diminution plus lente autour de l'atome d'azote N.

Un comportement semblable à celui de BN à été observé pour le GaAs [30]. Cette similitude suggère que l'attraction exercée par l'atome d'azote N sur les électrons est plus forte que celle exercée par l'atome de bore B. Ainsi, ce comportement de BN sous l'effet de la pression est normal pour des semiconducteurs du groupe III-V.

En résumé, les contours de la densité de charge de BN montrent que la densité de charge de valence est localisée autour de N et que la densité de charge augmente avec la pression. Notre calcul montre que la région autour de N contient plus de cinq électrons.

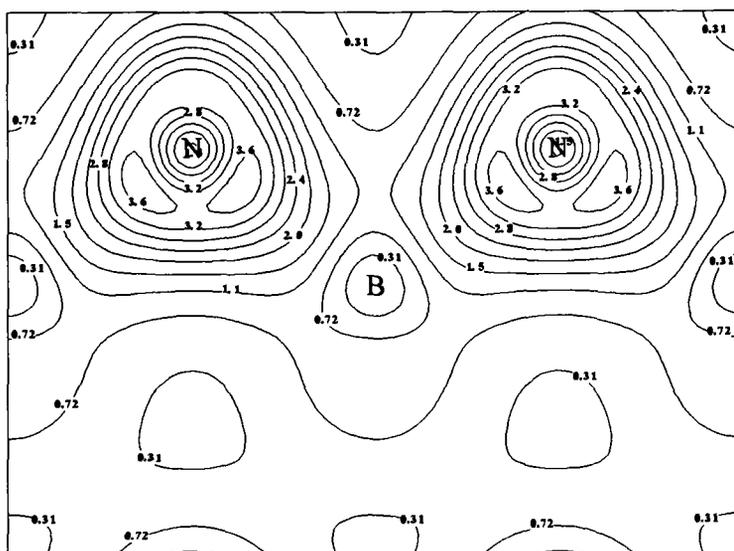


Figure (III.13) : Distribution de la densité de charge de valence de BN (Zinc blende) dans le plan (1-10) à la pression de transition.

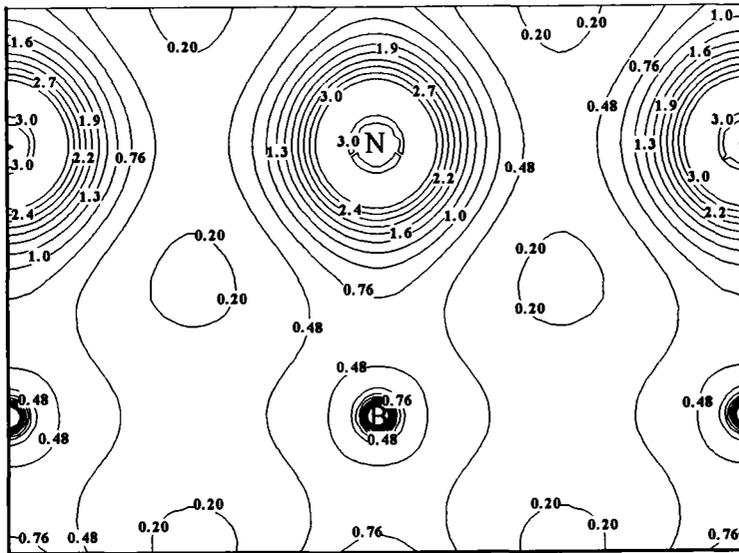


Figure (III.14) : Distribution de la densité de charge de valence de BN (Structure NaCl) dans le plan (1-10).

La figure (III.14) montre les contours de la densité de charge de valence de BN en phase NaCl dans le plan (1-10). Si nous prenons le dernier contour fermé comme une indication de la taille de l'atome, on trouve que les atomes d'azote N sont beaucoup plus grands que les atomes de bore B, et que les contours des atomes d'azote N sont proches les uns des autres. Ceci est l'image caractéristique d'un composé à structure NaCl, pour lequel les atomes de grande taille sont insérés dans une structure cfc.

La figure (III.15) montre les profils de la densité de charge de valence de BN dans la direction  $\langle 111 \rangle$  à une pression nulle et à la pression de transition structurale. Ces profils présentent un maximum du côté de l'atome N ce qui confirme la forte localisation de la densité de charge dans cette région.

Ainsi, la densité de charge électronique de BN diffère considérablement de celle des semiconducteurs du groupe III-V (GaAs et InP). Le profil de la densité de charge met clairement en évidence la nature des liaisons fortement ioniques de  $B^+$  et  $N^-$ .

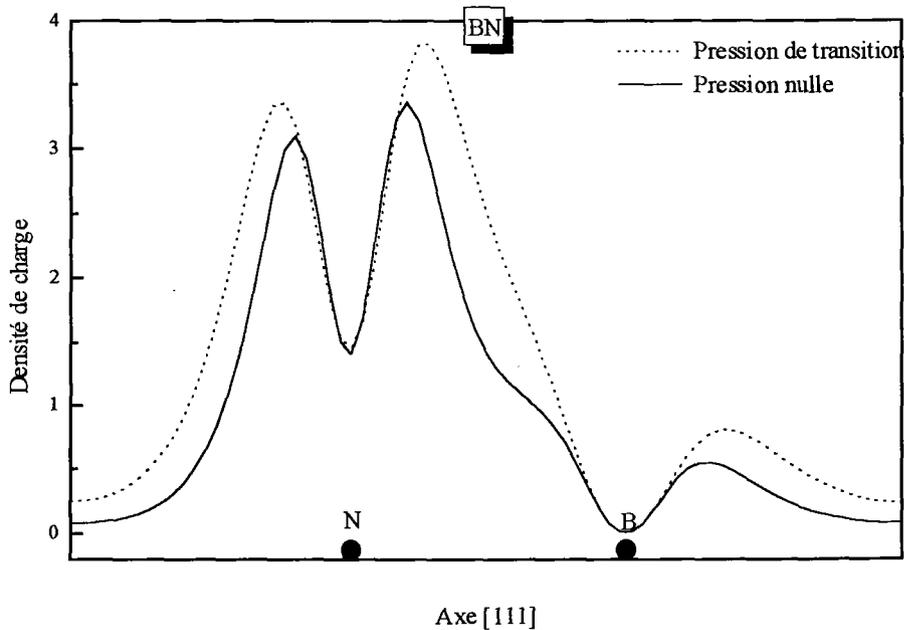


Figure (III.15) : Profil de la densité de charge de BN à une pression nulle et à la pression de transition structurale (l'unité de la densité de charge est arbitraire).

### III.2.2. Phosphure de bore BP

Les contours de la densité de charge de valence de BP dans la phase zinc blende sont dessinés dans le plan (1-10) (Figure III.16). La distribution de charge de BP est plus homogène que celle de BN entre les atomes. Ceci entraîne une faible ionicité ( $f_i=0.006$  [35]), qui est due à l'absence de l'état p dans le cœur de l'atome B, et dans ce cas, les rôles de l'anion et du cation sont inversés. On note, que la distribution de charge de BP ressemble à celle du diamant [14] qui possède une valeur élevée du module de rigidité.

Le module de rigidité de BP a une valeur plus petite que celui de BN. Ce comportement est tout à fait normal, puisque le module de rigidité des semiconducteurs à structure zinc blende dépend de la distribution de la densité de charge de valence. Cette dépendance est exprimée par la relation empirique [36]  $B_0$  (GPa) =  $1761[d(\text{Å})]^{-3.5}$ , où d est la distance entre les atomes les plus proches.

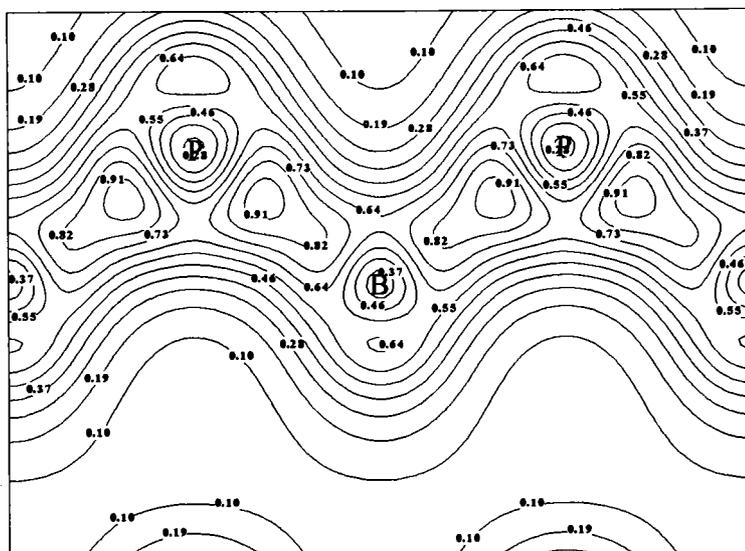


Figure (III.16) : Distribution de la densité de charge de valence de BP (Zinc blende) dans le plan (1-10) à une pression nulle.

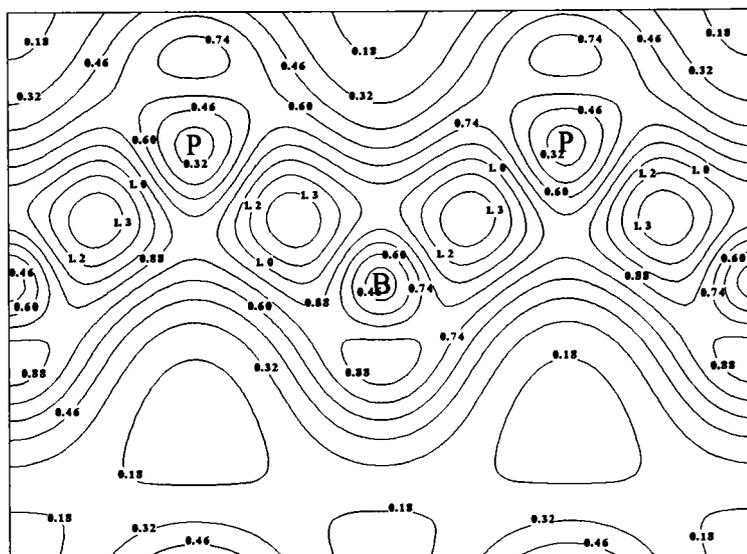


Figure (III.17) : Distribution de la densité de charge de valence de BP (Zinc blende) dans le plan (1-10) à la pression de transition.

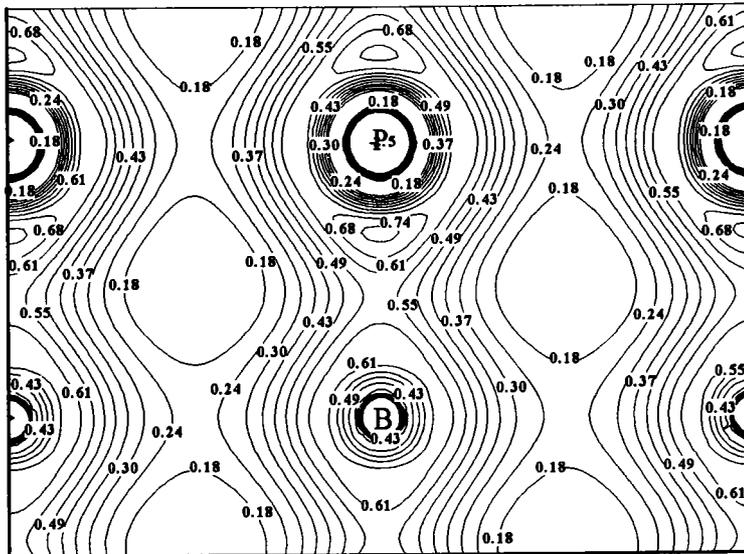


Figure (III.18) : Distribution de la densité de charge de valence de BP (Structure NaCl) dans le plan (1-10).

La figure (III.17) montre la densité de charge de BP (zinc blende) dans le plan (1-10) à la pression de transition structurale. Contrairement au cas de BN, la charge sous l'effet de la pression est attirée vers l'atome de bore B.

La figure (III.18) montre la densité de charge de BP en phase NaCl.

La figure (III.19) montre le profil de la densité de charge de BP dans la direction de la liaison  $\langle 111 \rangle$  à une pression nulle et à la pression de transition structurale. On peut distinguer deux maxima à pression nulle. Ce comportement résulte de la faible localisation de l'état p de l'atome de bore B et de sa faible ionicité. Un profil semblable à celui de BP a été observé pour le diamant [14] et pour le composé isoélectronique IV-IV SiC [37]. Finalement, on trouve que les deux maxima se confondent à la pression de transition structurale.

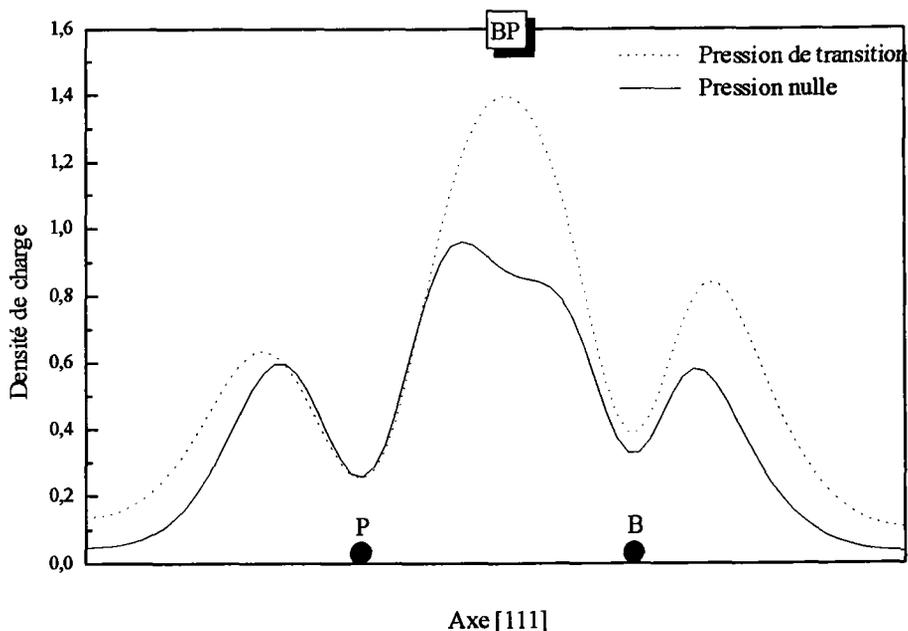


Figure (III.19) : Profil de la densité de charge de BP à une pression nulle et à la pression de transition structurale.

### III.2.3. Arséniure de bore BAs

Pour illustrer le degré de covalence de BAs, nous avons tracé les contours de la densité de charge dans le plan (1-10), à l'équilibre et sous l'effet de la pression. La figure (III.20) concerne la structure zinc blende de BAs à une pression nulle, et la figure (III.21) à la pression de transition structurale. La distribution de charge entre les deux atomes est homogène ce qui produit la faible ionicité de BAs. BAs est par suite le composé le plus covalent parmi les semiconducteurs du groupe III-V ( $f_i = 0.002$ ) [35].

La figure (III.23) présente les profils de la densité de charge dans la direction  $\langle 111 \rangle$  à pression nulle et à la pression de transition. La courbe à la pression nulle possède deux maxima locaux (la courbe pleine). Le sommet près de B est moins élevé que celui près de l'atome As. Ce sommet est dû principalement aux états s de l'atome As. Ce comportement n'est pas caractéristique des semiconducteurs du groupe III-V, et peut être expliqué par l'absence de l'état p du cœur de l'atome B. L'effet de la pression modifie cette disposition et on trouve un seul sommet, comme dans le cas de BP.

L'absence des états de p de B dans la bande de conduction et leur présence dans la bande de valence suggère que le bore B a le comportement d'un anion plutôt que celui d'un cation. Ce comportement a été prédit par Phillips à partir de l'échelle d'électronégativité des composés [35] et par un calcul de Lyakhovskaya [26].

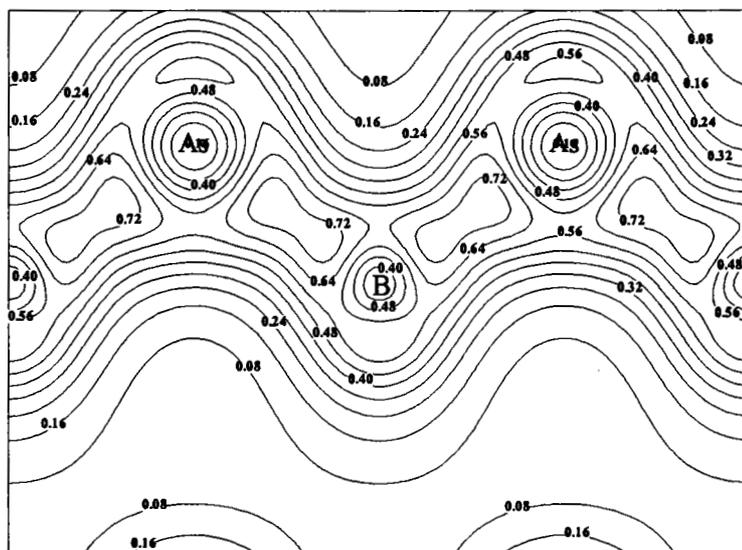


Figure (III.20) : Distribution de la densité de charge de valence de BAs (Zinc blende) dans le plan (1-10) à une pression nulle.

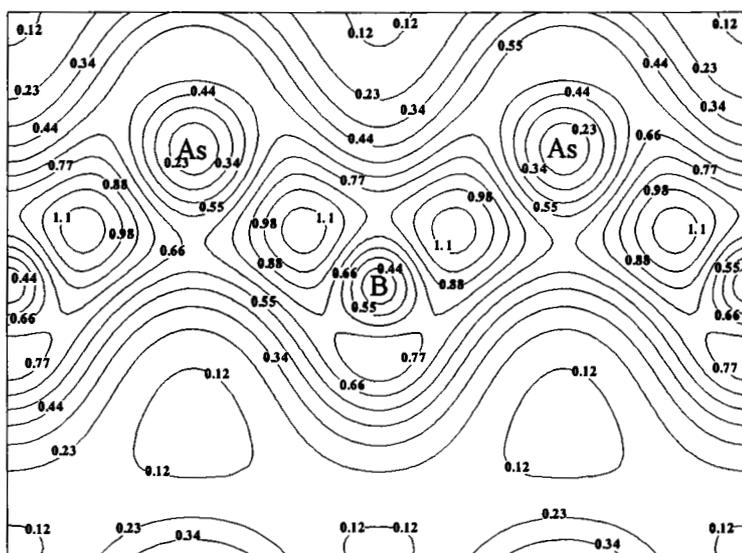


Figure (III.21) : Distribution de la densité de charge de valence de BAs (Zinc blende) dans le plan (1-10) à la pression de transition.

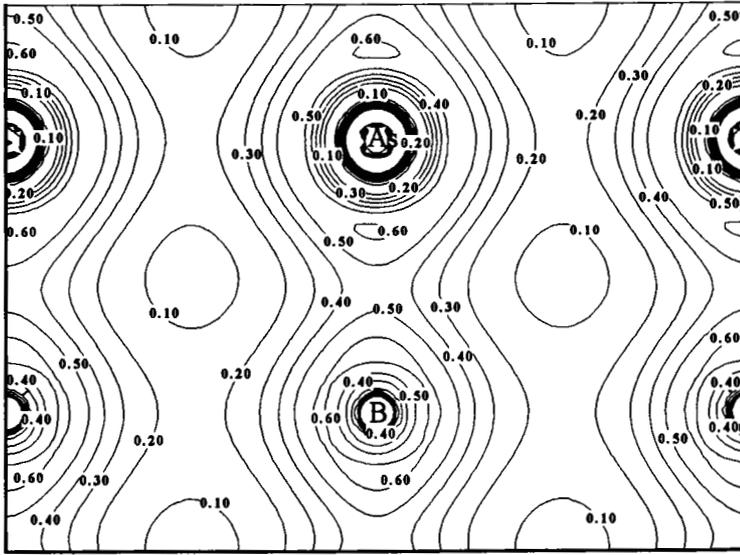


Figure (III.22) : Distribution de la densité de charge de valence de BAs (Structure NaCl) dans le plan (1-10).

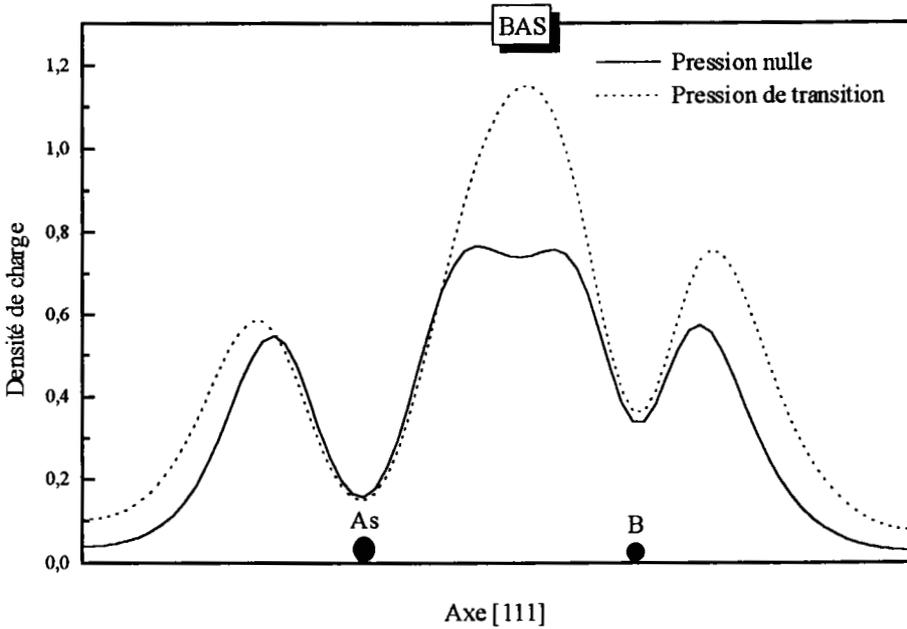


Figure (III.23) : Profil de la densité de charge de BAs à une pression nulle et à la pression de transition structurale.

### III.2.4. Antimoniure de bore BSb

A notre connaissance, il n'existe pas d'études expérimentales relatives à BSb. Par contre, Ferhat [27] a calculé la structure électronique de BSb par la méthode du pseudopotentiel et Zaoui [45] a calculé la pression de changement de structure.

Pour illustrer le degré de covalence de BSb, nous avons tracé les contours de la densité de charge dans la direction (1-10). Les figures (III.24) et (III.25) montrent les contours de BSb en phase zinc blende à une pression nulle et à la pression de transition structurale. La forme globale de la distribution de charge suggère une liaison fortement covalente de BSb comme dans le cas de BP et BAs. La caractéristique la plus importante de BSb réside dans le décalage des charges vers l'atome B. Le comportement de B en tant qu'anion, est du au fait que B est plus électronégatif que Sb.

Les contours de la densité de charge de BSb en phase NaCl sont représentés dans la figure (III.26).

Nos courbes des contours de la densité de charge sont les premières calculées pour le composé BSb. Nous avons ainsi établi que ce composé possède les mêmes tendances globales que celles de BAs et de BP concernant le déplacement des charges du côté de l'anion et leur faible ionicité.

La figure (III.27) montre le profil de la densité de charge de BSb à une pression nulle et à la pression de transition structurale. A l'équilibre, la courbe présente un seul maximum entre les atomes Sb et B localisé près de B. Le BN présente la disposition inversée.

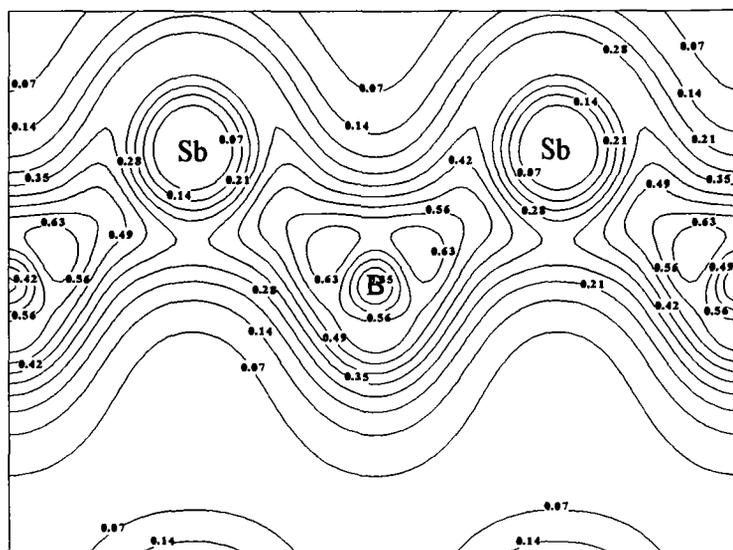


Figure (III.24) : Distribution de la densité de charge de valence de BSb (Zinc blende) dans le plan (1-10) à une pression nulle.

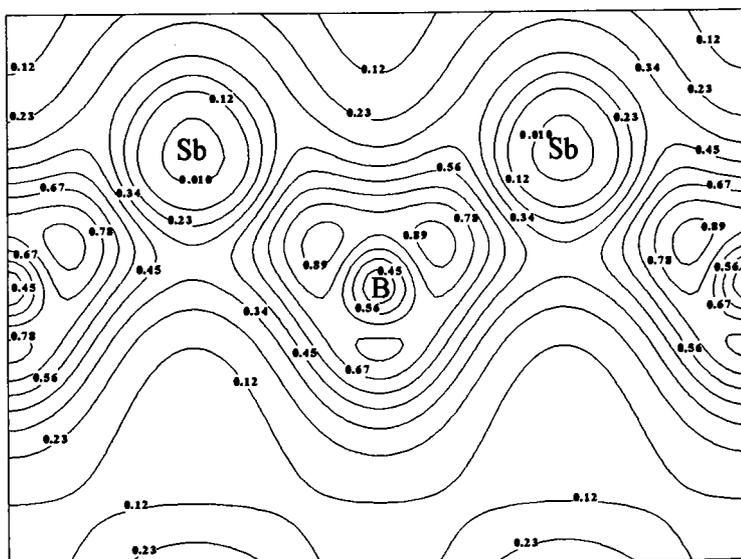


Figure (III.25) : Distribution de la densité de charge de valence de BSb (Zinc blende) dans le plan (1-10) à la pression de transition.

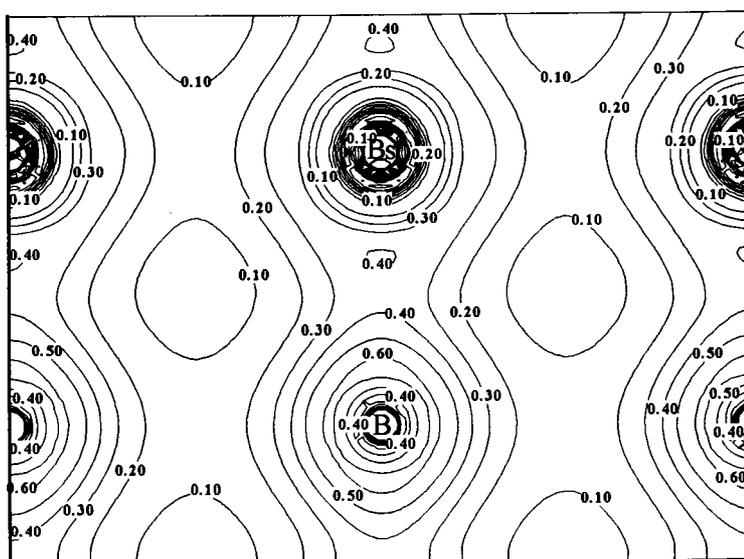


Figure (III.26) : Distribution de la densité de charge de valence de BSb (Structure NaCl) dans le plan (1-10).

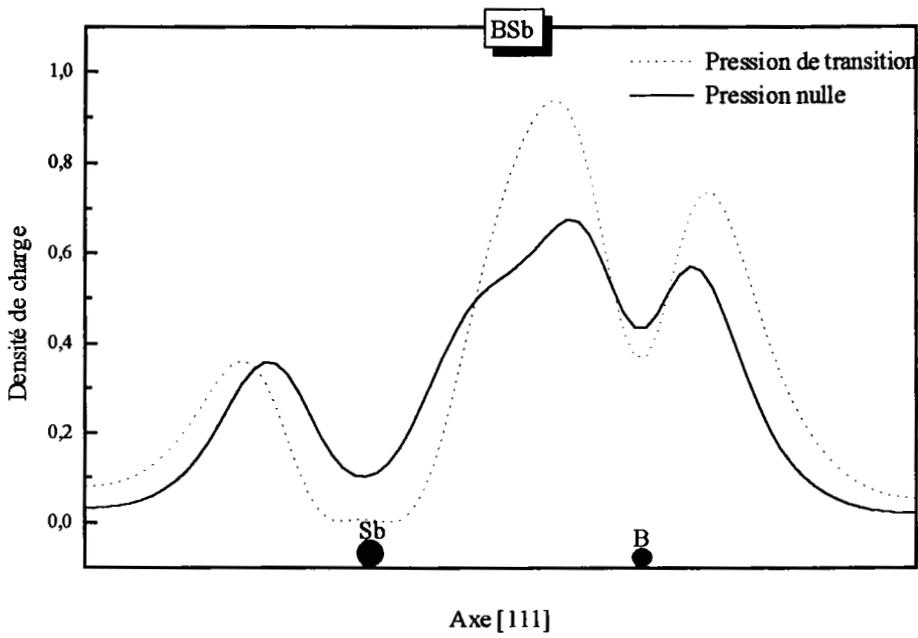


Figure (III.27) : Profil de la densité de charge de BSb à une pression nulle et à la pression de transition structurale.

## Références

- [1] H.R. Phillip and E.A. Taft, *Phys. Rev.* **127**, 159 (1952).
- [2] V. A. Fomichev and M. A. Rumsh, *J. Chem. Phys.* **48**, 555 (1968) ; *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1015 (1968).
- [3] R.M. Chrenko, *Solid State Commun.* **14**, 511 (1974).
- [4] V.V. Nemoshkalenko and V.G. Aleshin, *Fiz Tverd. Tela (Leningrad)* **12**, 59 (1970) [*Sov Phys. Solid state* **12**, 46 (1979)].
- [5] L. Kleinman and J.C. Phillips, *Phys. Rev.* **117**, 460 (1960).
- [6] D. Stocker, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **270**, 397 (1962).
- [7] F. Bassani and M. Yoshimine, *Phys. Rev.* **130**, 20 (1963).
- [8] *Numerical Data and Functional Relationships in science and Technology---Crystal and solid state physics*, Vol. III of Landolt-Börnstein, edited by O. Madelung (Springer, Berlin, 1972).
- [9] L.A. Hemstreet, Jr. And C.Y. Fong, *Phys. Rev. B* **6**, 1464 (1972).
- [10] R.M. Wentzcovitch, K. J.Chang, and Marvin L. Cohen, *Phys. Rev. B* **34**, 1071 (1986).
- [11] R.M. Wentzcovitch, and Marvin L. Cohen, *J. Phys. C* **19**, 6791 (1986).
- [12] R.M. Wentzcovitch, Marvin L. Cohen, and Pui K. Lam, *Phys. Rev. B* **36**, 6058 (1987).
- [13] Y.F. Tsay, A. Vaidyanathan, and S.S. Mitra, *Phys.Rev. B* **19**, 5422 (1979).
- [14] R. Chelikowsky and S.G. Louie, *Phys. Rev. B* **29**, 3470 (1984).
- [15] K.J. Chang and M.L. Cohen, *Solid State Commun.* **50**, 105 (1984).
- [16] *Numerical Data and Functional Relationships in science and Technology, Physics of Group IV Elements and III-V Compounds*, edited by O. Madelung, Landolt-Börnstein, New series, Group III, Vol. 17, Pt. a (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- [17] M.P. Surh, S.G. Louie, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **43**, 9126 (1991).
- [18] M. Ferhat, A. Zaoui, M.Certier and H. Aourag, *Physica B* **252**, 229(1998).
- [19] H. Bross and R. Bader, *Phys. Stat. Sol. (b)* **191**, 369 (1995).
- [20] K. T. Park, K. Terakura, and N. Hamada, *J. Phys. C* **20**, 1241 (1987).
- [21] P. Rodriguez-Hernandez, M. Gonzalez-Diaz, and A. Munoz, *Phys. Rev. B* **51**, 14705 (1995).
- [22] C.C. Wang, M. Cardona, and A.G. Fischer, *RCA Rev.* **25**, 159 (1964).
- [23] Knittle, R. M. Wentzcovitch, R. Jeanloz, and M. L. Cohen, *Nature (London)* **337**, 349 (1989).

- [24] Walter R. L. Lambrecht, and Benjamin Segall, *Phys. Rev. B* **43**, 7070 (1991).
- [25] T.L. Chu, A.E. Hyslop, *J. Electrochem. Soc.* **121**, 412 (1974); *J. Electrochem. Soc.* **43**, 985 (1974).
- [26] I. Lyakhovskaya, T.M. Zimkina, V.A. Fomichev, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)*, **12**, 174 (1970) (Engl. Tran. : sov. Phys. Solid State).
- [27] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui, and H. Aourag, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 7995 (1998).
- [28] S. Fahy, K.J. Chang, S.G. Louie and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **35**, 5856 (1987).
- [29] « *Synthesis and Properties of Boron Nitride* », edited by J.J. Pouch and S.A. Alteroviz (trans Tech, Aedermannsdorf, Switzerland, 1990).
- [30] S.B. Zhang and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **35**, 7604 (1987).
- [31] R. Archer, R.Y. Koyama, E.E. loebner, and R.C. Lucas, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 538 (1964).
- [32] J.A. Van Vechten, *Phys. Rev.* **187**, 1007 (1969).
- [33] M.Z. Huang and W.Y. Ching, *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 977 (1985).
- [34] R.M. Wentzcovitch, S.L. Richardson and M.L. Cohen, *Phys. Lett.* **114 A**, 203 (1986).
- [35] J.C. Phillips, « *Bonds and Bands in semiconductors* » (Academic, New York, 1973).
- [36] M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **32**, 7988 (1985).
- [37] K.J. Chang and M.L. Cohen (unpublished).
- [38] O.A. Golikova, *Phys. Stat. Sol. (a)* **51**, 11 (1979).
- [39] S. Yugo and T. Kimoura, *Phys. Stat. Sol. (a)* **59**, 363 (1980).
- [40] G.A. Slack, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 321 (1973).
- [41] T.L. Chu, A.E. Hyslop, *J. Appl. Phys.* **53**, 277 (1972).
- [42] A. Perri, S. Laplaca and B. Post, *Acta Crystallogr.* **11**, 310 (1958).
- [43] D.J. Stukel, *Phys. Rev. B* **1**, 3458 (1970).
- [44] F. Bassani « *semiconductors and semimetals* » ed. R.K. Willardson and A.C. Beer, New York Academic, (1966).
- [45] A. Zaoui, M. Certier, M.Ferhat, W. Sekkal and H. Aourag, soumis à *Phys. Lett A* (2000).
- [46] F. El Haj Hassan, A. Zaoui and M. Certier, soumis à *J. Phys. C : Solid State Phys.* (2000).

## *Chapitre IV*

# *Les halogénures de cuivre CuX* *(X=Cl, Br, I)*

## Introduction

Les semiconducteurs I-VII sont des matériaux intéressants en optique non linéaire [5] et pour les recherches sur le confinement quantique des excitons [6].

Les halogénures de cuivre  $CuX$  ( $X=Cl, Br, I$ ) cristallisent dans la structure zinc blende. Ils forment la dernière série des composés binaires du type  $A^N B^{8-N}$  avec 4 électrons de valence par atome. Les halogénures cuivreux (I-VII) sont caractérisés par un grand gap ( $\approx 3.4$  eV) [1], une grande valeur de la séparation spin-orbite (négative dans le cas de  $CuCl$ ) [2], et une forte conductivité ionique aux températures élevées [3]. Dans l'échelle de Phillips [40], les composés I-VII possèdent une ionicité  $f_i \sim 0.7$  proche de la valeur critique  $f_c = 0.785$ . Une des particularités des halogénures cuivreux réside dans la localisation, des niveaux p de l'halogène, au voisinage du niveau d du cuivre. Cette particularité conduit à une très grande hybridation entre les orbitales d et p des électrons, ce qui augmente de façon impressionnante le nombre d'électrons de valence de 8 à 18, et change de façon significative le comportement électronique de ces composés par rapport aux autres matériaux.

Le premier calcul de structure de bandes a été fait par Song [7] par la méthode des liaisons fortes. En se basant sur ces travaux, Khan [8] a calculé les bandes de conduction de  $CuCl$ . Des études similaires ont été entreprises ensuite par Calabresse [9]. Un calcul de liaison forte basé sur des résultats de photoémission fait par Goldmann et al. [10] a été revu par Goldmann lui-même [11]. Les premiers calculs auto-cohérents concernant ces composés ont été réalisés par Zunger et Cohen [12], Kleinman et Medinck [13], ainsi que par Kunz et Weidman [14]. D'autres calculs analogues ont été réalisés en se basant sur la méthode des orbitales Muffin Tin Linéaire (LMTO) (Freeman et al. [15] et Ves et al. [16]). Récemment, un calcul du pseudopotentiel empirique a été fait par Zaoui et al. [17] en développant les fonctions d'onde avec un grand nombre d'ondes planes afin de calculer la densité de charge électronique et l'ionicité, la structure de bandes et la densité d'états du  $CuCl$  (Ferhat et al. [18]). Une description des états électroniques a été faite par la méthode des liaisons fortes afin de calculer les masses effectives des bandes de conduction et de valence (Ferhat et al. [19]), et les constantes élastiques (Zaoui et al. [20]).

L'étude par diffraction neutronique des différentes phases des halogénures de cuivre sous hautes pressions a été réalisée par Hull et Keen [21]. Ils ont aussi analysé le comportement super-ionique de ces composés sous l'effet combiné de la pression et de la température [22-23]. Les mécanismes de la conduction ionique ont été également étudiés par Zheng-Johansson et al. [24], à l'aide de différentes méthodes de simulation. Toutefois, le modèle de potentiel qu'ils ont utilisé (potentiel à deux corps) surestimait la constante de diffusion des cations.

Il était donc intéressant d'étudier les propriétés électroniques (structure de bandes, densité de charge, densité d'états et masses effectives), structurales (pas du réseau, module de rigidité et sa dérivé) et élastiques (constantes élastiques) de  $CuCl$ ,  $CuBr$ ,  $CuI$  par la méthode FP-LAPW associée à la GGA. En effet, ce procédé de calcul n'avait pas encore été utilisé pour ces matériaux.

## IV.1. Les paramètres du calcul

Les études sur les halogénures cuivreux sont basées sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [26-27] et de la GGA [25] (Programme WIEN97 [50]).

Les figures (IV.1a, 1b, 1c) montrent que la convergence de l'énergie totale des halogénures cuivreux est assurée pour une énergie cinétique (cutoff) de 20.66 Ry. Cette énergie est prise pour chaque pas du réseau de façon à garder le nombre d'ondes planes constant à chaque étape du calcul. L'énergie totale est calculée de façon auto-cohérente avec 30 points k dans la zone réduite de Brillouin. Les valeurs de la distance des atomes les plus proches voisins, du rayon de la sphère MT et du nombre des ondes planes utilisées sont données dans le tableau (IV.1).

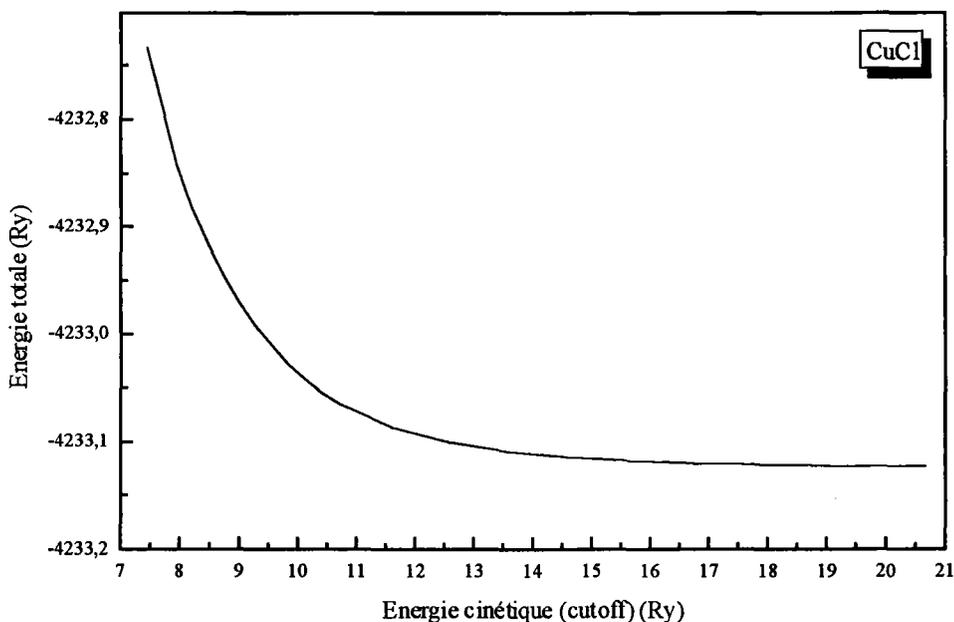


Figure (IV.1a) : Convergence de l'énergie totale de  $CuCl$  en fonction de l'énergie cinétique (cutoff) .

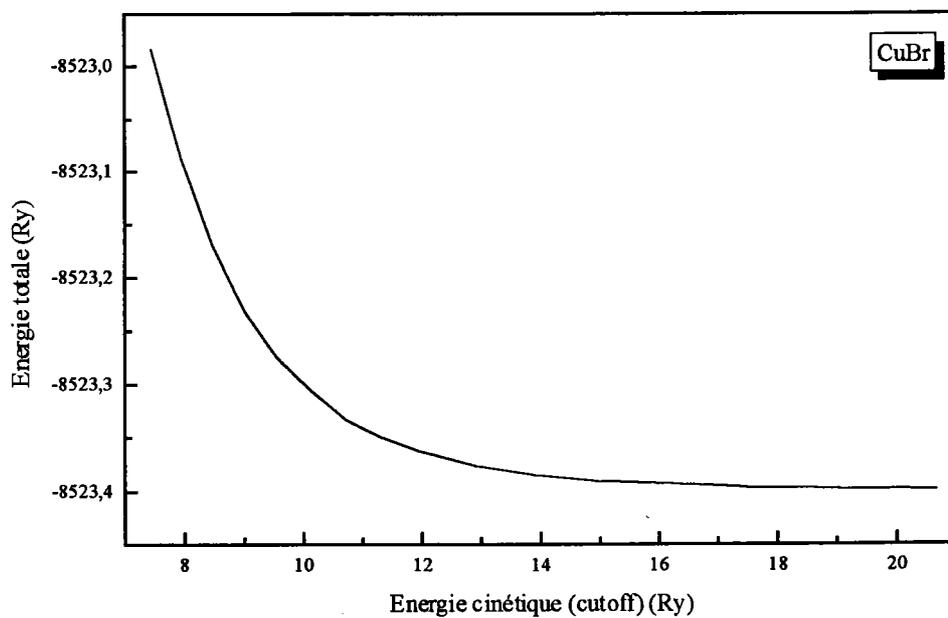


Figure (IV.1b) : Convergence de l'énergie totale de  $CuBr$  en fonction de l'énergie cinétique (cutoff).

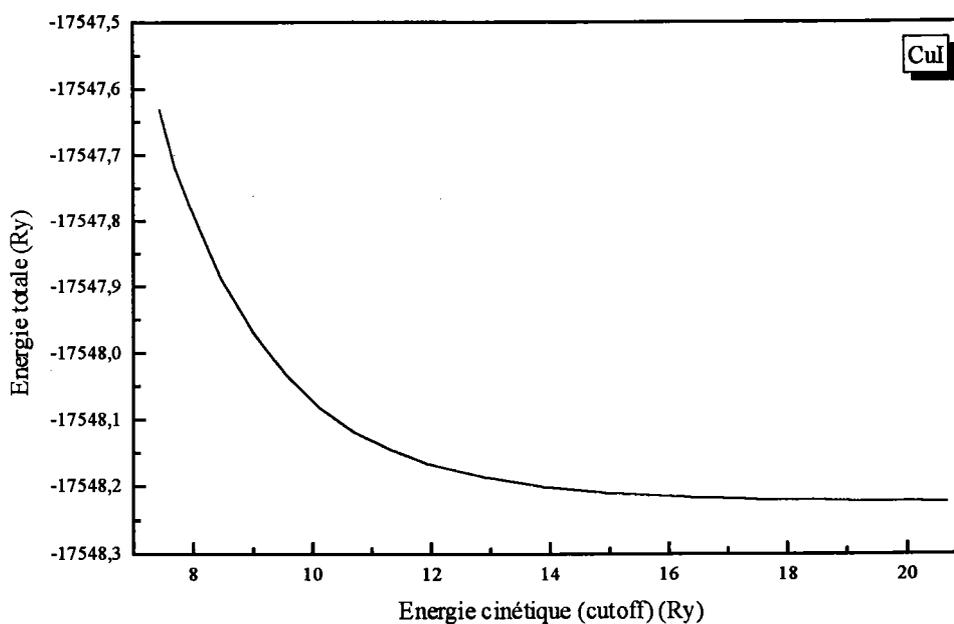


Figure (IV.1c) : Convergence de l'énergie totale de  $CuI$  en fonction de l'énergie cinétique (cutoff).

	Nombres d'ondes planes	Distance interatomique (u.a)	Rayon de MT (u.a)	
			Cu	Cl, Br, I
CuCl	278	4.45469	2.2	2.2
CuBr	314	4.69086	2.2	2.2
CuI	369	4.975512	2.2	2.4

Tableau (IV.1) : Paramètres constitutifs des halogénures cuivreux utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LAPW. (1 u.a.=0.529177 Å et 1 Ry=13.605674 eV)

## IV.2. Propriétés structurales des halogénures cuivreux dans la structure zinc blende [56]

### IV.2.1. Chlorure cuivreux CuCl

La figure (IV.2) montre la variation de l'énergie totale de CuCl, calculée à partir des paramètres constitutifs cités sur le tableau (IV.1), en fonction du volume de la maille. Cette courbe est ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (II.1)[28]. Les résultats obtenus (le paramètre de maille à l'équilibre  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivé  $B'_0$ ) sont reportés dans le tableau (IV.2). Nous remarquons que nos résultats sont beaucoup plus proches des résultats expérimentaux (avec des différences de 0.36 % pour  $a_0$  et 5-10 % pour  $B_0$ ) que ceux calculés par les autres méthodes.

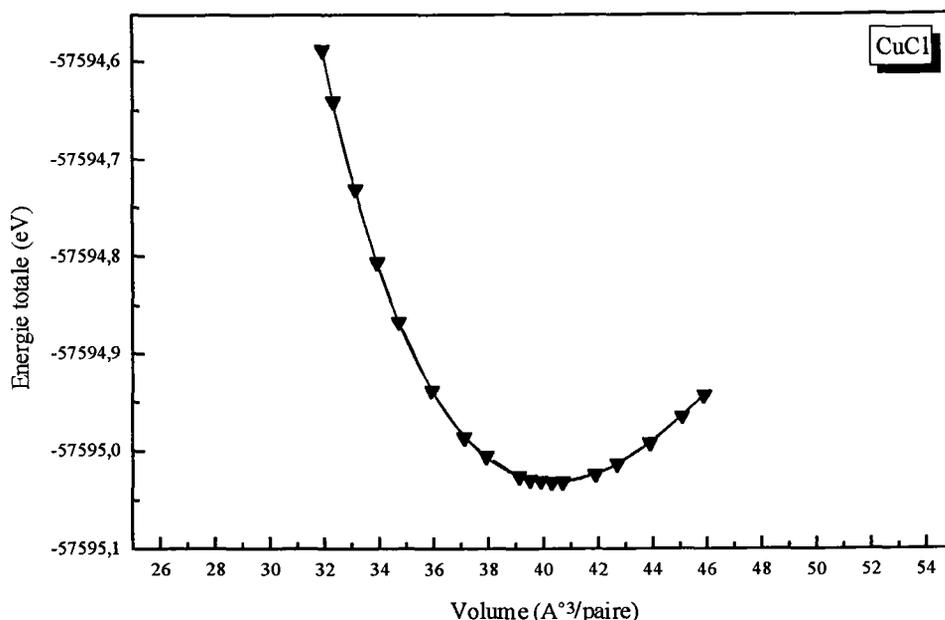


Figure (IV.2) : Variation de l'énergie totale de CuCl (zinc blende) en fonction du volume.

	Pas du réseau $a_0$ (Å)	Module de rigidité $B_0$ (Mbar)	$B_0'$
Nos calculs	5.444	0.49	5.172
Expériences	5.424 [29]	0.381[29] 0.545[30]	4 [29]
Autres calculs	5.273 LAPW [31]	0.756 LAPW [31]	11.25 [32]
	5.343 Pseudo [31]	0.619 Pseudo [31]	
	5.47 [32]	0.403 [32]	

Tableau (IV.2) : Propriétés structurales de  $CuCl$ .

## IV.2.2. Bromure cuivreux $CuBr$

Le pas du réseau (Figure IV.3) est obtenu à partir de l'ajustement de la courbe de la figure (IV.3) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [28]. Nous avons obtenu une valeur du pas du réseau à l'équilibre de 5.732 Å, un module de rigidité de 0.44 Mbar, et une dérivée de 4.528 (Tableau IV.3). Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de Hule et al. [29], avec une différences de l'ordre de 0.6 % pour  $a_0$  et 10 % pour  $B_0$ .

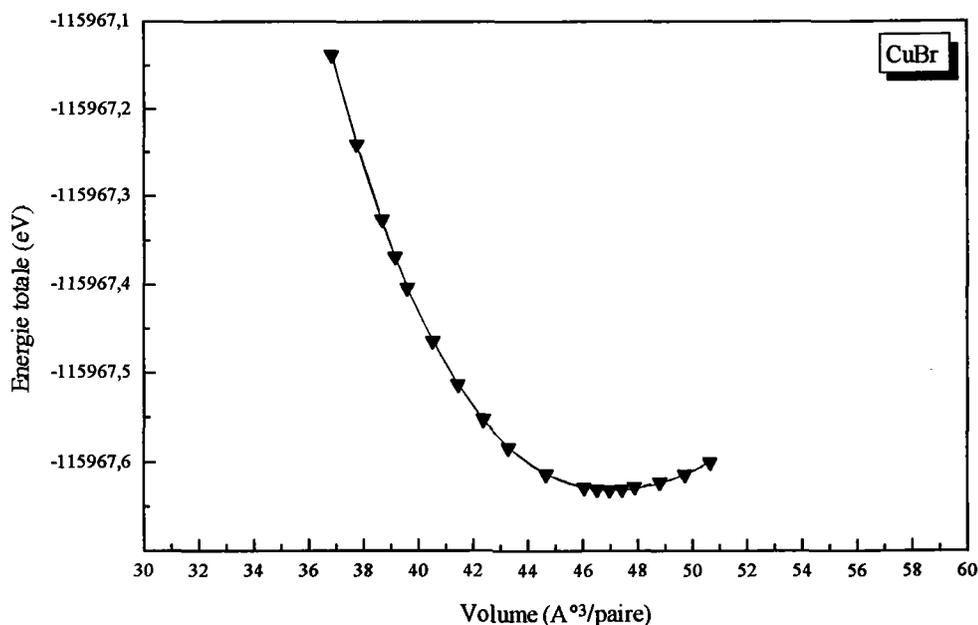


Figure (IV.3) : Variation de l'énergie totale de  $CuBr$  (zinc blende) en fonction du volume.

	Pas du réseau $a_0$ (Å)	Module de rigidité $B_0$ (Mbar)	$B_0'$
Nos calculs	5.732	0.44	4.528
Expériences	5.695[29]	0.366[29]	4[29]
Autres calculs	5.689[32]	0.348[32]	10.35[32]

Tableau (IV.3) : Propriétés structurales de  $CuBr$ .

### IV.2.3. Iodure cuivreux $CuI$

Les propriétés structurales de  $CuI$  à l'équilibre ( $a_0$ ,  $B_0$ ,  $B_0'$ ) sont calculées en ajustant nos résultats (Figure : IV.4) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [28]. Les résultats sont donnés dans le tableau (IV.4) et sont comparés avec des mesures expérimentales [29, 34] et des simulations basées sur la méthode de la dynamique moléculaire [33]. Nous remarquons que le paramètre de maille et le module de compressibilité sont en très bon accord avec les mesures expérimentales [29] soit une différence de 0.4 % pour  $a_0$  et de 7.7% pour le module de rigidité.

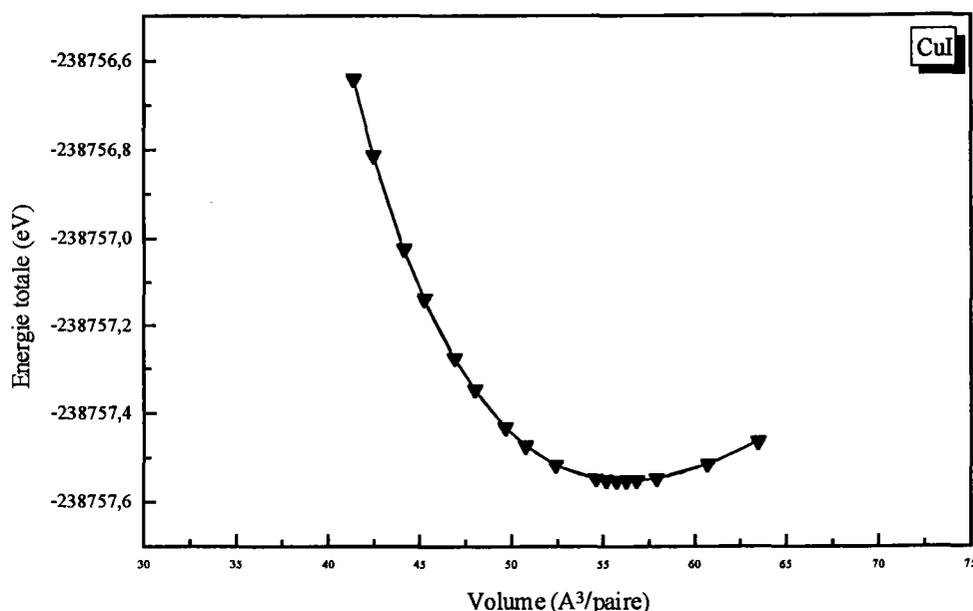


Figure (IV.4) : Variation de l'énergie totale de  $CuI$  (zinc blende) en fonction du volume.

	Pas du réseau $a_0$ (Å)	Module de rigidité $B_0$ (Mbar)	$B_0'$
Nos calculs	6.082	0.397	4.695
Expériences	6.054[29]	0.366[29] 0.31[34]	4[29]
Autres calculs	6.062[33]	0.352[33]	3.22[33]

Tableau (IV.4) : Propriétés structurales de  $CuI$ .

## IV.2.4. Constantes élastiques

Le calcul des constantes élastiques à partir de l'énergie totale repose sur la méthode détaillée dans les références [51-52], qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression.

Le calcul de la différence des modules d'élasticité,  $C_{11}-C_{12}$ , utilise le tenseur :

$$\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (IV.1)$$

à partir duquel on peut développer l'énergie en une série de fonctions du déplacement  $\delta$ , ce qui donne :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + 0(\delta^4) \quad (IV.2)$$

où,  $V$  est le volume de la cellule unitaire et  $E(0)$  l'énergie du réseau sans contrainte. Par ailleurs, le module de compressibilité est lié aux constantes  $C_{ij}$  suivant l'équation [53]:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (IV.3)$$

Le calcul du module d'élasticité  $C_{44}$  utilise, quant à lui, le tenseur :

$$\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2}\delta & 0 \\ \frac{1}{2}\delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (IV.4)$$

qui, une fois diagonalisé, devient :

$$\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (IV.5)$$

L'énergie totale est alors exprimée en fonction du déplacement par l'équation :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + 0[\delta^4] \quad (IV.6)$$

Les deux tenseurs (IV.1) et (IV.5) peuvent être utilisés pour tout réseau cubique. Le calcul des modules d'élasticité  $C_{ij}$  commence avec le choix d'un ensemble de  $M$  points  $\delta_i$ ,  $\{i = 1, 2, \dots, M\}$ . Nous avons choisi quatre valeurs de  $M$ , de  $\delta_1 = 0$  à  $\delta_4 \approx 0.05$ . La différence  $\Delta E_i = E(\delta_{i+1}) - E(\delta_i)$  est de l'ordre de quelque mRy.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (IV.5). On remarque qu'ils sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques.

		CuCl	CuBr	CuI
$C_{11}$ (Mbar)	Nos calculs	0.486	0.440	0.452
	Expériences	0.454[42]		0.451[42]
	Autres calculs	0.452[20]	0.435[43]	0.451[43]
		0.470[43]	0.415[32]	0.413[55]
		0.149[54]		0.528[33]
$C_{12}$ (Mbar)	Nos calculs	0.348	0.326	0.322
	Expériences	0.369[42]		0.307[42]
	Autres calculs	0.309[20]	0.349[43]	0.307[43]
		0.362[43]	0.314[32]	0.321[55]
		0.741[54]		0.344[33]
$C_{44}$ (Mbar)	Nos calculs	0.153	0.123	0.104
	Expériences	0.149[42]		
	Autres calculs	0.121[20]		
		0.553[54]		

Tableau (IV.5) : Modules d'élasticité des halogénures de cuivre  $CuCl$ ,  $CuBr$  et  $CuI$ .

La Figure (IV.5) montre la variation de  $\Delta E_i$  en fonction du carré de  $\delta$  pour  $CuCl$ ,  $CuBr$  et  $CuI$ . Les courbes de la figure (IV.5) fournissent  $C_{11}$ –  $C_{12}$ . La Figure (IV.6) sert à déterminer  $C_{44}$ .

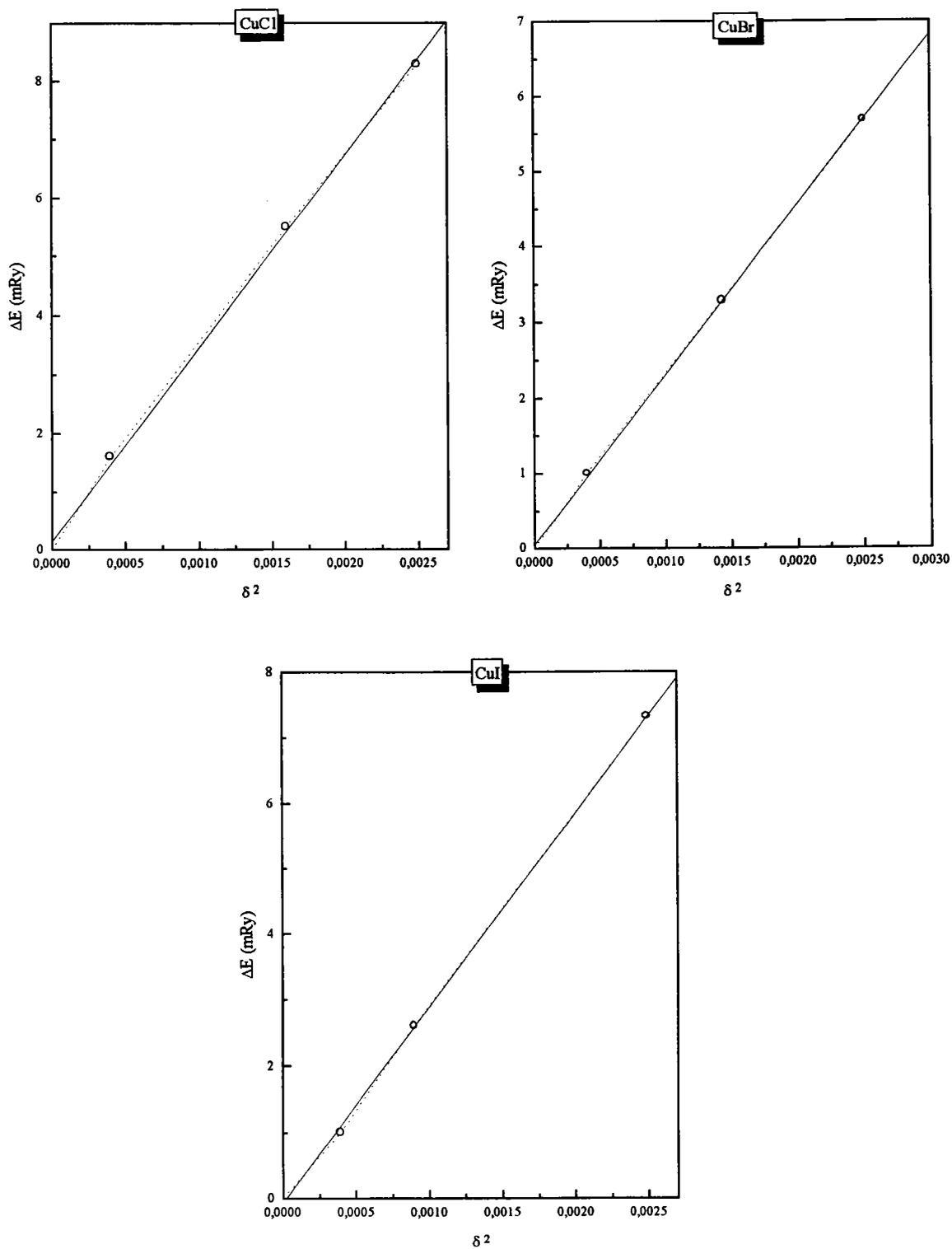


Figure (IV.5) : Variations de  $\Delta E_i = E(\delta_{i+1}) - E(\delta_i)$  de  $CuCl$ ,  $CuBr$  et  $CuI$  en fonction de  $\delta^2$ .  
Application au calcul de  $C_{11} - C_{12}$ .

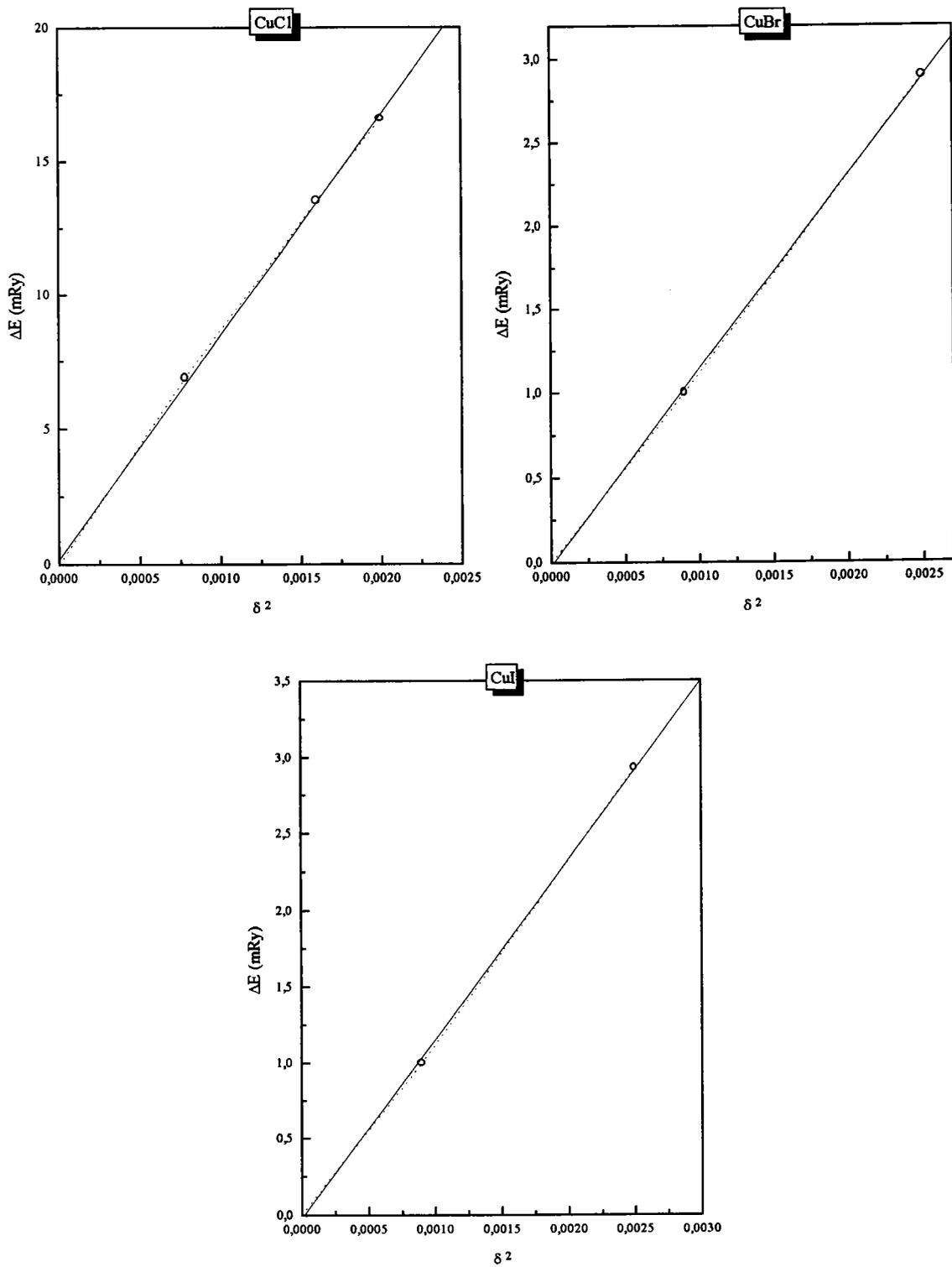


Figure (IV.6) : Variations de  $\Delta E_i = E(\delta_{i+1}) - E(\delta_i)$  de  $CuCl$ ,  $CuBr$  et  $CuI$  en fonction de  $\delta^2$ .  
Application au calcul de  $C_{44}$ .

## IV.3. Propriétés électroniques

### IV.3.1. Structure de bandes et densité d'états [56]

Les structures de bandes obtenues par la méthode FP-LAPW et les densités d'états totales (DOS) de CuCl, CuBr et CuI sont illustrées par les figures (IV.7), (IV.8) et (IV.9).

La forme des courbes est la même pour les trois composés. Nous pouvons distinguer quatre régions importantes pour les bandes de valence que nous appelons : VB1, VB2, VB3 et VB4 à partir du sommet de la bande valence. Les électrons d contribuent majoritairement à la formation des bandes de valence les plus hautes (VB1 et VB2), et les électrons p à la bande la plus basse (VB3). Les électrons d contribuent aux deux bandes (Figure (IV.10), figure (IV.11) et figure (IV.12)) : La bande VB1 qui résulte de l'hybridation des électrons 3d de  $Cu^+$  et 3p de ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) et la bande VB2. Il y a une bande plus basse (VB3) dérivée principalement de l'orbitale 3p de l'anion ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) et la bande la plus profonde (VB4) provient entièrement de l'orbitale s de l'anion ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ). Les bandes plus basses (VB3 et VB4) ont la forme habituelle prévue pour les composés zinc blende. La première bande de conduction (CB1) résulte de l'orbitale 4s de  $Cu^+$ .

Le point principal est que les dix électrons 3d du cuivre ne peuvent pas être considérés comme des électrons du cœur mais plutôt comme des électrons de valence, qui passent de 8 à 18 électrons, contrairement au cas des autres membres de la famille des semiconducteurs tétraédriques. A partir de cette situation, nous comprenons la nécessité d'avoir employé la méthode FP-LAPW plutôt qu'une autre.

Les énergies des bandes pour CuCl, CuBr et CuI sont données dans les tableaux (IV.6), (IV.7) et (IV.8). Nos valeurs des gaps sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales ou celles calculées empiriquement. Ceci est normal puisque nos calculs utilisent une méthode *ab-initio*. Néanmoins, nos valeurs concernant les autres états sont plus proches de l'expérience par comparaison avec celles obtenues par un autre calcul *ab-initio*[31].

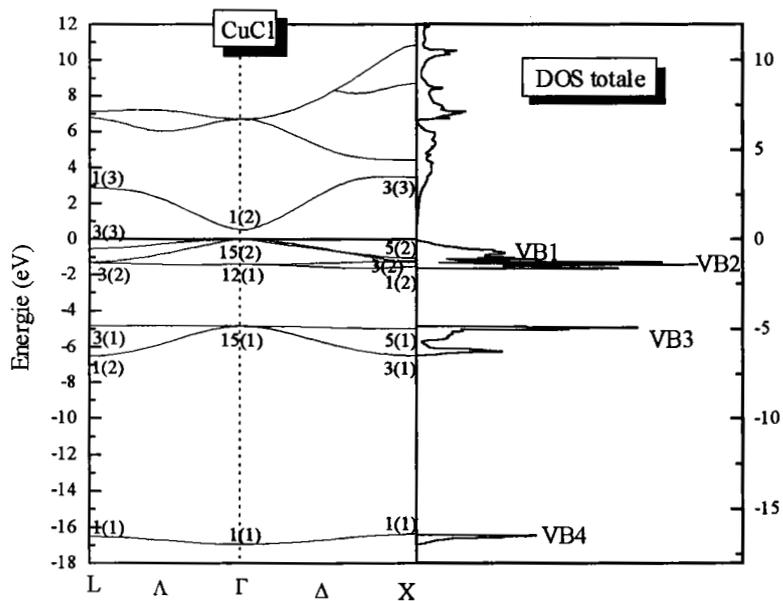


Figure (IV.7) : Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de CuCl.

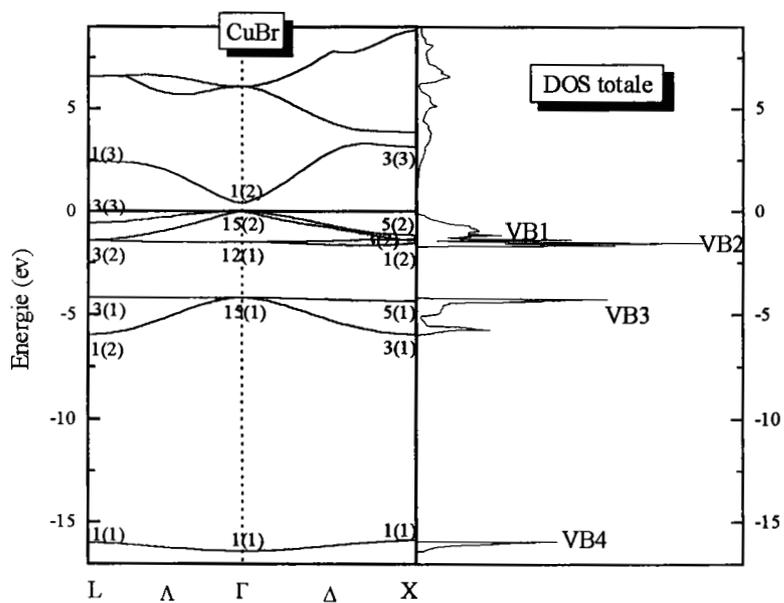


Figure (IV.8) : Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de CuBr.

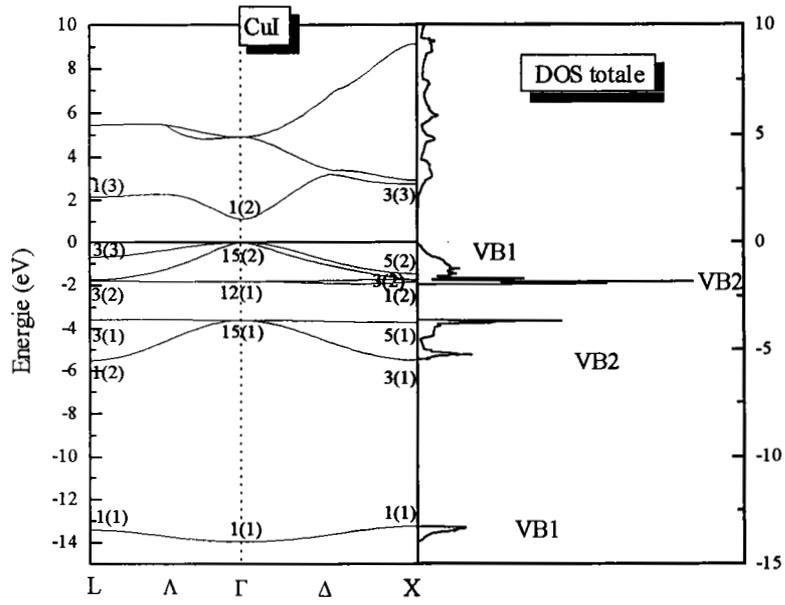


Figure (IV.9) : Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de CuI.

	Nos calculs	Expériences	Autres calculs					
			Empiriques			<i>Ab-initio</i>		
			ETB* [45]	ETB * [19]	EPM** [18]	LAPW [31]	Pseudo [31]	LMTO [31]
$L_1(1)$	-16.504							
$L_1(2)$	-6.500	-6.1[44]						
$L_3(1)$	-4.830	-4.90[44]	-4.909					
$L_3(2)$	-1.301	-1.90[44]	-1.904					
$L_3(3)$	-0.536	-0.6[44]						
$L_1(3)$	2.880							
$\Gamma_1(1)$	-16.934	-15.8[11]	-16.09		-15.7			
$\Gamma_{15}(1)$	-4.841	-4.9[44]			-5.20			
$\Gamma_{12}(1)$	-1.422	-1.9[44]	-1.899		-1.90			
$\Gamma_{15}(2)$	0	0	0	0	0			
$\Gamma_1(2)$	0.538	3.4[44, 46] 4.32[47] 3.25[48]	3.398	3.4	3.31			
$X_1(1)$	-16.366							
$X_3(1)$	-6.454	-6.10[44]	-6.14		-6.31			
$X_5(1)$	-4.976	-4.9[44]			-4.22			
$X_1(2)$	-1.243	-1.90[44]	-1.899		-1.79			
$X_3(2)$	-1.319	-1.5[44]						
$X_5(2)$	-1.049	-1.0[44]			-0.8			
$X_3(3)$	3.481	4.9[11]		4.9	4.86			
Gap direct $\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$	0.538	3.40[44]	3.398	3.4	3.31	0.707	0.351	0.5
Largeur de la bande de valence $\Gamma_1(1) \rightarrow \Gamma_{15}(1)$	16.934	15.8[11]	16.097		15.7			

Tableau (IV.6) : Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques de  $CuCl$  dans la structure zinc blende (énergie en eV).

\* ETB : Empirical Tight Binding

\*\* EPM: Empirical Pseudopotential Method

	Nos calculs	Expériences	Autres calculs
			ETB [19]
$L_1(1)$	-15.978		
$L_1(2)$	-5.975		
$L_3(1)$	-4.180		
$L_3(2)$	-1.451		
$L_3(3)$	-0.571		
$L_1(3)$	2.441		
$\Gamma_1(1)$	-16.368		
$\Gamma_{15}(1)$	-4.186		
$\Gamma_{12}(1)$	-1.501		
$\Gamma_{15}(2)$	0		
$\Gamma_1(2)$	0.445	3.05[46] 3.09[47]	3.10
$X_1(1)$	-15.851		
$X_3(1)$	-5.938		
$X_5(1)$	-4.342		
$X_1(2)$	-1.568		
$X_3(2)$	-1.416		
$X_5(2)$	-1.156		
$X_3(3)$	3.159		5.25
Gap direct $\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$	0.445	3.05[46] 3.09[47]	3.10
Largeur de la bande de valence $\Gamma_1(1) \rightarrow \Gamma_{15}(1)$	16.368		

Tableau (IV.7) : Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques de  $CuBr$  dans la structure zinc blende (énergie en eV).

	Nos calculs	Expériences	Autres calculs	
			ETB [45]	ETB [19]
L <sub>1</sub> (1)	-13.426	-3.115[11]	-3.10	
L <sub>1</sub> (2)	-5.526	-7.3[11]	-7.29	
L <sub>3</sub> (1)	-3.578			
L <sub>3</sub> (2)	-1.786			
L <sub>3</sub> (3)	-0.693			
L <sub>1</sub> (3)	2.152			
$\Gamma_1(1)$	-13.966	-13.3[11]	-13.30	
$\Gamma_{15}(1)$	-3.599			
$\Gamma_{12}(1)$	-1.814	-2.5[11]	-2.49	
$\Gamma_{15}(2)$	0			
$\Gamma_1(2)$	1.118	3.115[11] 3.3[46] 3.118[47]		3.10
X <sub>1</sub> (1)	-13.244			
X <sub>3</sub> (1)	-5.513			
X <sub>5</sub> (1)	-3.712			
X <sub>1</sub> (2)	-1.836			
X <sub>3</sub> (2)	-1.728			
X <sub>5</sub> (2)	-1.465			
X <sub>3</sub> (3)	2.450			4.77
Gap direct $\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$	1.118	3.115[11] 3.3[46] 3.118[47]	3.10	3.10
Largeur de la bande de valence $\Gamma_1(1) \rightarrow \Gamma_{15}(1)$	13.966	13.3[11]	13.3	

Tableau (IV.8) : Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques de  $CuI$  dans la structure zinc blende (énergie en eV).

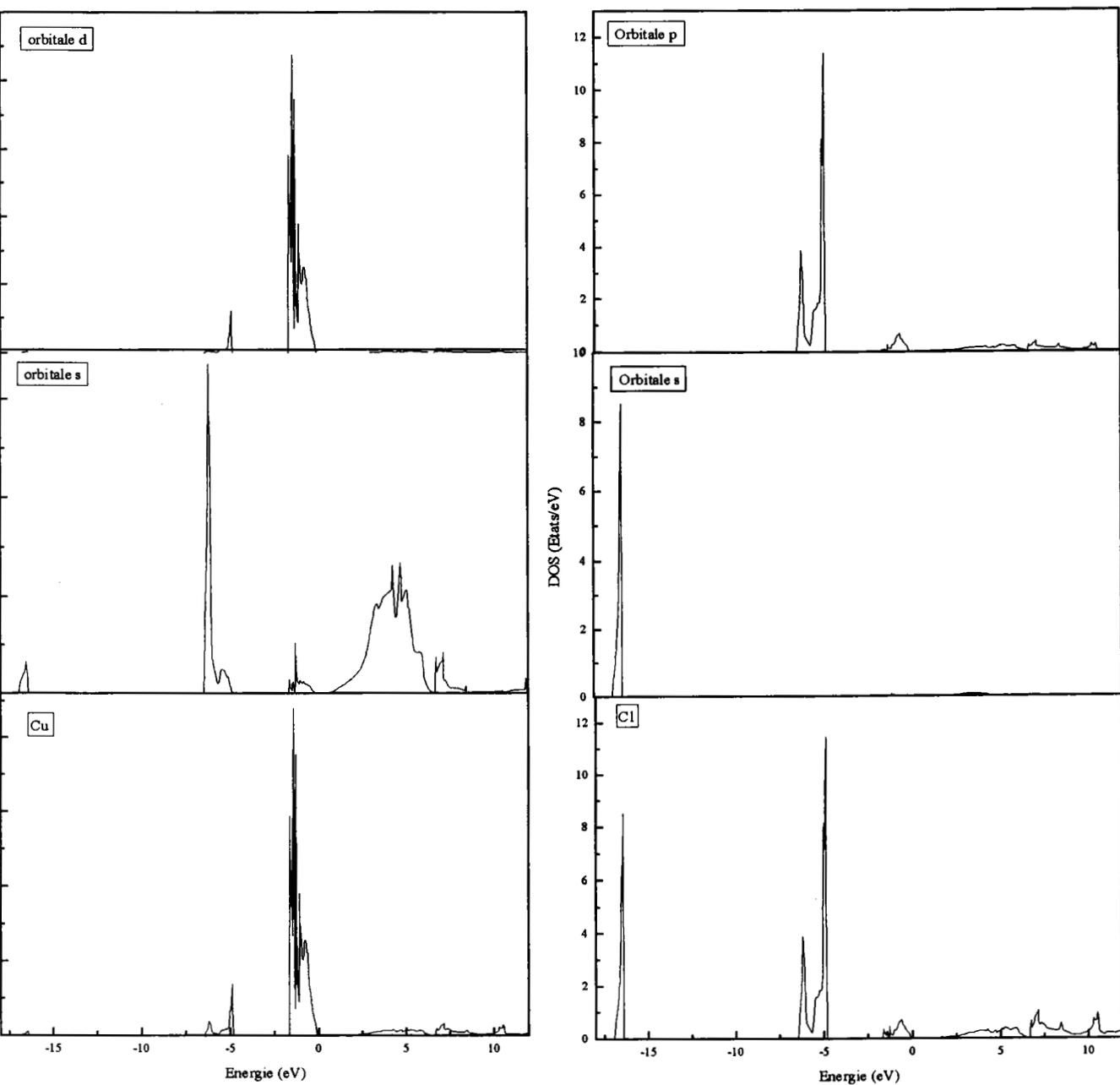


Figure (IV.10) : Densité d'états partielle calculée (PDOS) de  $CuCl$ .

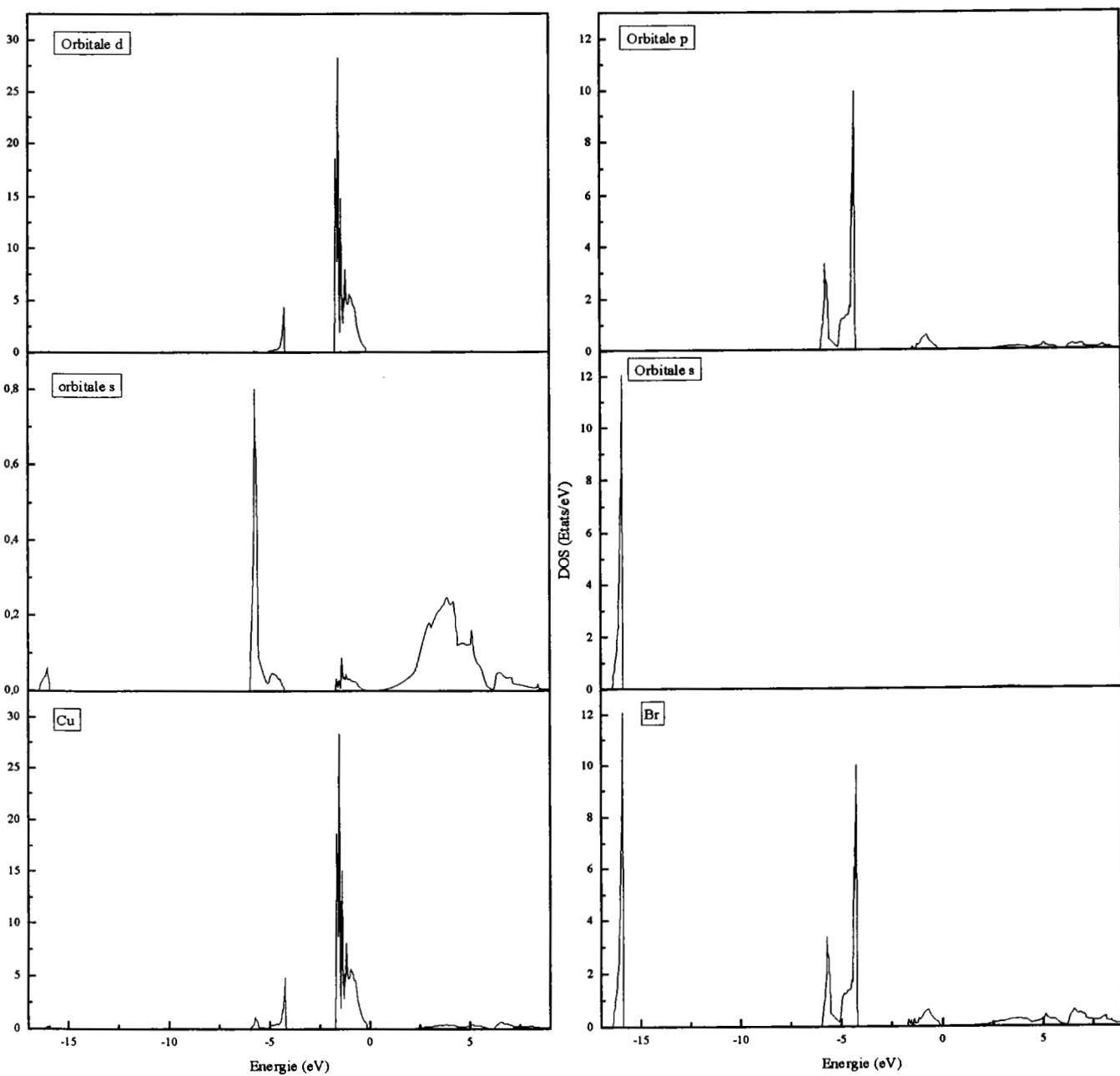


Figure (IV.11) : Densité d'états partielle calculée (PDOS) de CuBr.

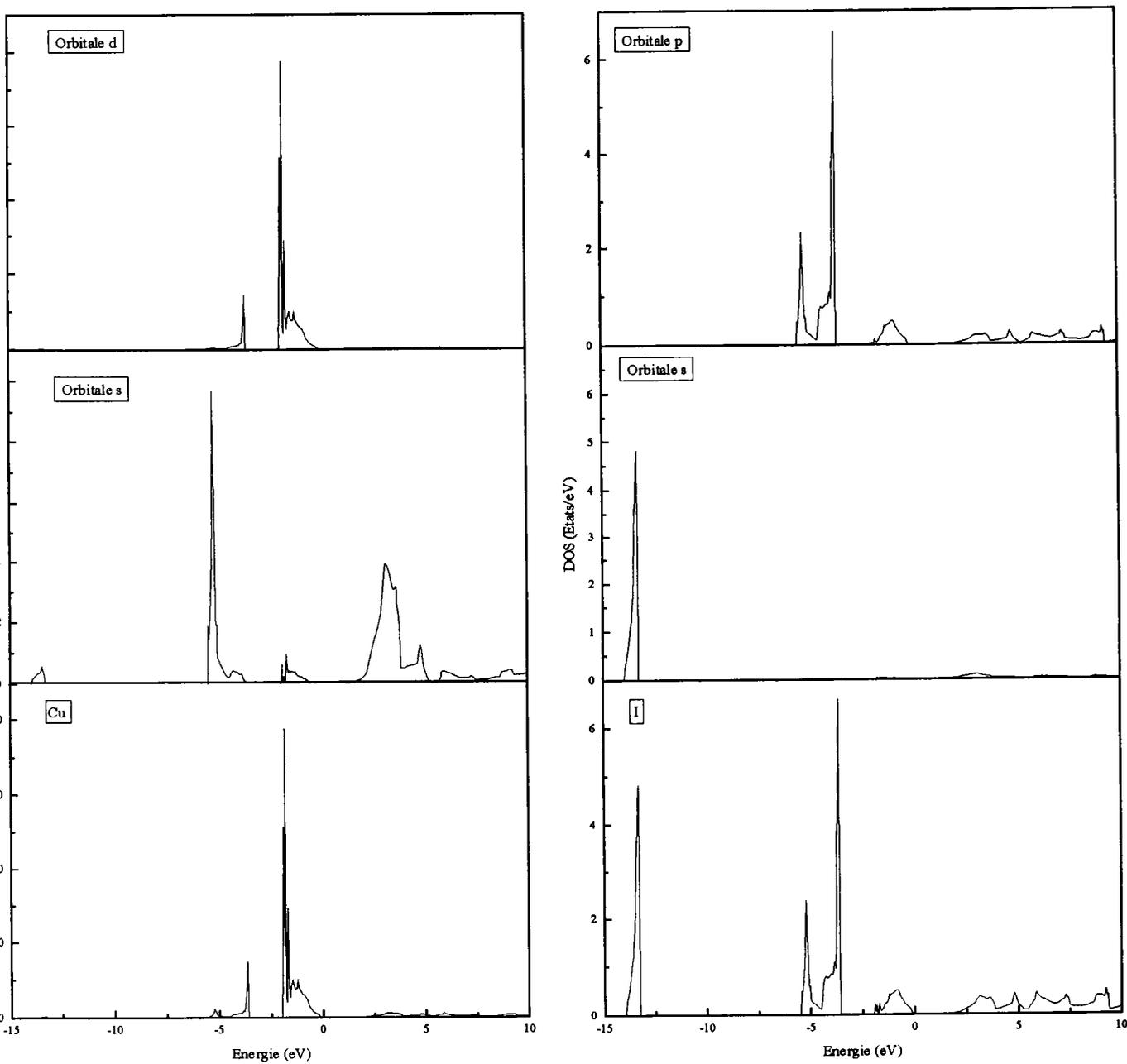


Figure (IV.12) : Densité d'états partielle calculée (PDOS) de  $CuI$ .

Il est également important de noter l'écart entre la première et la seconde bande de valence X1(1) et X3(1). La largeur de cet écart est 9.912 eV pour CuCl, 9.913 pour CuBr et 7.731 pour CuI. Ces gaps 'antisymétriques' ont été proposés comme une mesure de l'ionicité [49]. Les valeurs importantes des halogénures de cuivre reflètent les caractères fortement ioniques de ces composés. Ce sont les composés à structure zinc-blende ( $A^N B^{8-N}$ ) les plus ioniques.

### IV.3.2. Masses effectives [57]

Les masses effectives des électrons et des trous sont des paramètres importants dans l'étude des propriétés excitoniques. Dans ce paragraphe, nous présentons les masses effectives des électrons et des trous que nous avons calculées au point  $\Gamma$  au sommet de la bande de valence et au minimum de la bande de conduction. Elles sont calculées à partir des courbes de la structure de bandes (Figure IV). Nous avons utilisé 1% de l'énergie autour du point  $\Gamma$  dans la première zone réduite de Brillouin dans les directions X et L en ajustant à l'aide de l'équation  $E = \hbar^2 k^2 / 2m_e$ . Les résultats sont identiques pour les deux directions  $\Delta$  et  $\Lambda$ . Nos résultats sont donnés dans le tableau (IV.9).

		Nos calculs	Expériences	Autres calculs				
				[19]	[7]	[8]	[9]	[13]
CuCl	$m_e^*(\Gamma_6)$	0.126	0.415[35] 0.44[36] 0.43[37] 0.50[38]	0.43	0.25		0.48	0.417
	$m_t^*(\Gamma_7)$	0.355	20.4[35] 3.6[36] 4.2[37] 2.0[38]	1.85	13	13.5		
	$m_t^*(\Gamma_8)$	0.635		0.25		3-13.7		0.9-3.1
CuBr	$m_e^*(\Gamma_6)$	0.104	0.28[37] 0.23[39]	0.22				
	$m_t^*(\Gamma_7)$	0.253		0.18				
	$m_t^*(\Gamma_8)$	0.482	1.4[37] 23.2[39]	4.19				
CuI	$m_e^*(\Gamma_6)$	0.082	0.33[37] 0.30[38]	0.26				
	$m_t^*(\Gamma_7)$	0.144		0.24				
	$m_t^*(\Gamma_8)$	0.303	1.4[37] 2.4[38]	1.54				

Tableau (IV.9) : Masses effectives des halogénures de cuivre.

Les valeurs des masses expérimentales sont déduites en général des propriétés excitoniques. Il n'est donc pas possible de les comparer à des valeurs calculées à partir d'une structure de bandes qui ne prend pas en compte le couplage spin-orbite. La comparaison ne peut donc porter que sur les valeurs théoriques obtenues par différentes méthodes.

Le tableau (IV.9) montre que les valeurs de nos masses effectives sont différentes des valeurs obtenues par d'autres études théoriques sauf, dans le cas des masses  $\Gamma_7$  de CuBr et CuI. En ce qui concerne nos calculs effectués par une méthode *ab-initio*, et même si la valeur du gap est sous-estimée, la topologie des bandes d'énergie est très bien décrite. En conséquence, nous pensons que les résultats de nos calculs par la méthode FP-LAPW sont certainement plus proches de la réalité.

### IV.3.3. Densité de charge et ionicité [57]

L'ionicité est directement associée au caractère de la liaison chimique des composés. Elle s'exprime par le facteur d'ionicité qui traduit le transfert de charge. Il existe plusieurs définitions du facteur d'ionicité (paragraphe I), dans ce qui suit, nous avons utilisé l'approche de Zaoui [50].

Les Figures (IV.13), (IV.14) et (IV.15) montrent les contours de la densité de charge des halogénures de cuivre CuCl, CuBr et CuI dans le plan (1-10). On remarque que la majeure partie de la distribution de charge est du côté de l'anion ( $Cl^-$ ,  $Br^-$  et  $I^-$ ), par contre, la densité est faible du côté du cation  $Cu^+$ . Ceci montre le caractère ionique remarquable des halogénures cuivreux. Ce comportement confirme le caractère hétéropolaire de ces composés.

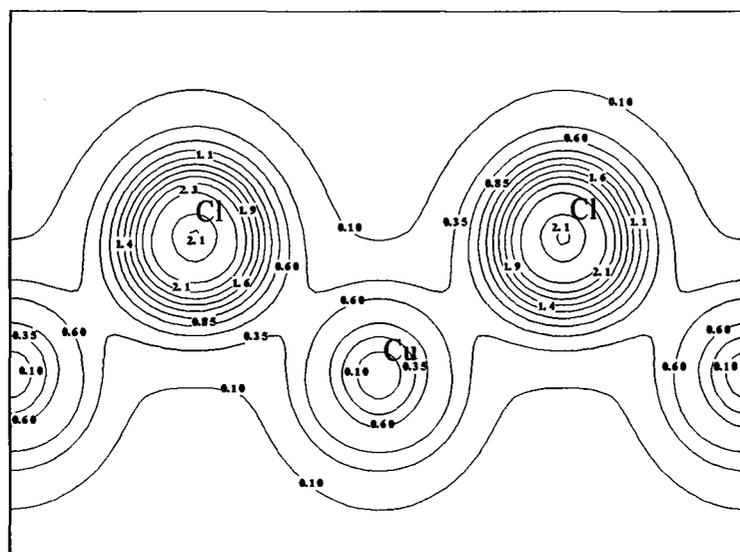


Figure (IV.13) : Densité de charge de valence totale de CuCl dans le plan (1-10).



Les valeurs du facteur d'ionicté de  $CuCl$ ,  $CuBr$  et  $CuI$  sont rassemblées dans le tableau (IV.10). Elles sont calculées à partir des profils de la densité de charge totale des 9 bandes de valence {Figures (IV.16), (IV.17) et (IV.18)}. Nos valeurs sont en très bon accord avec les calculs de Phillips [40] et celui de Zaoui effectué par une méthode ab-initio [41].

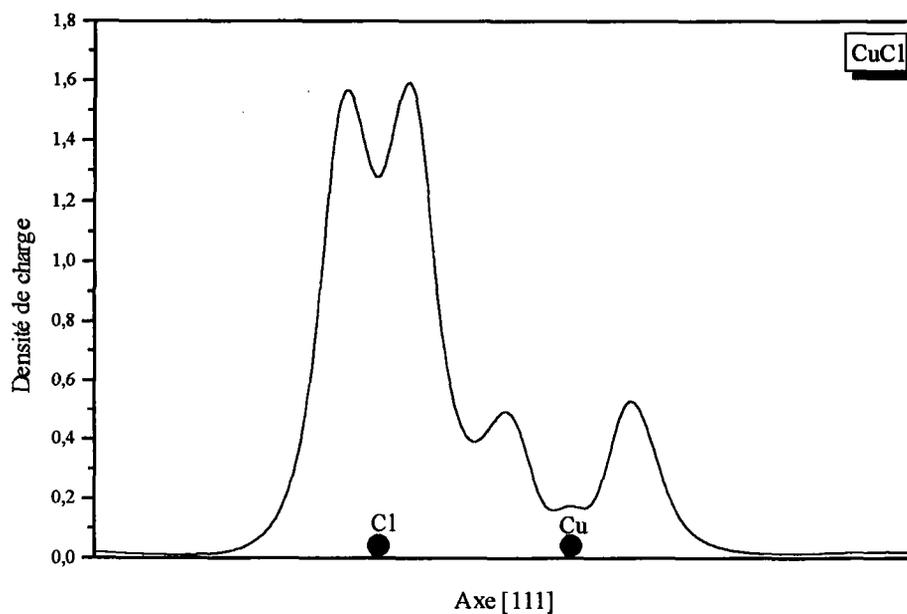


Figure (IV.16) : Profil de la densité de charge de valence totale de  $CuCl$  dans la direction  $\langle 111 \rangle$ .

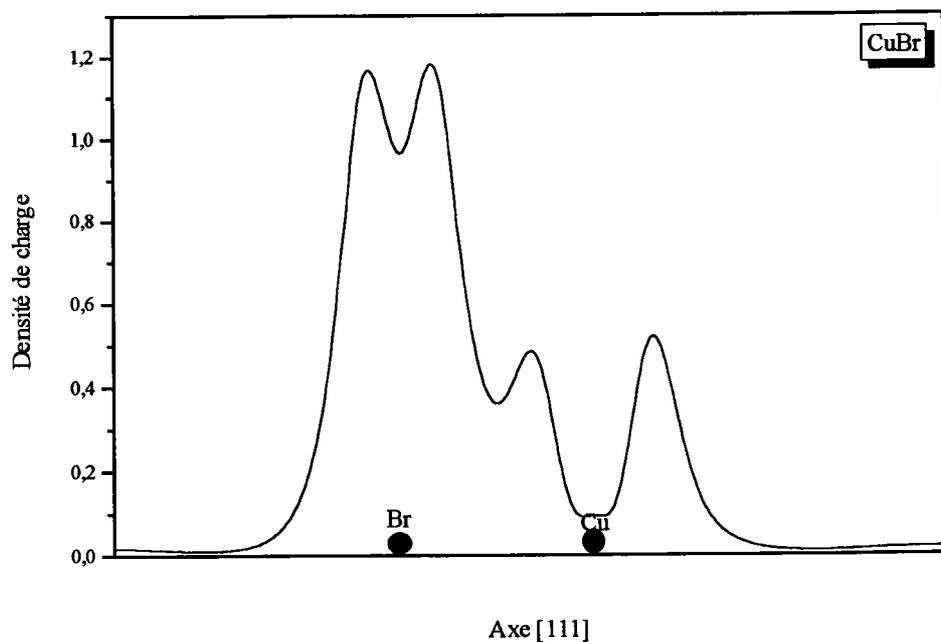


Figure (IV.17) : Profil de la densité de charge de valence totale de  $CuBr$  dans la direction  $\langle 111 \rangle$ .

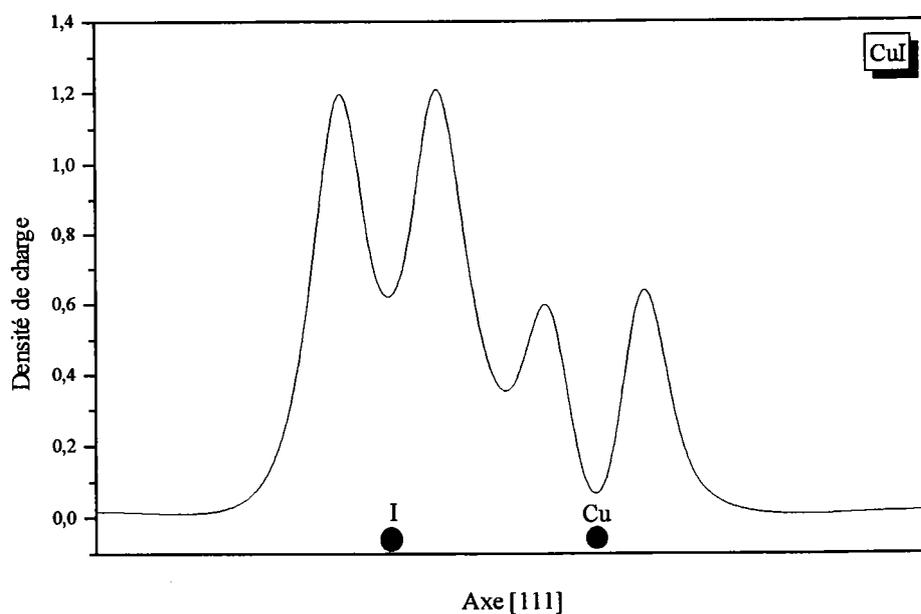


Figure (IV.18) : Profil de la densité de charge de valence totale de  $CuI$  dans la direction  $\langle 111 \rangle$ .

Par contre, la valeur de l'ionicité de  $CuCl$ , calculée à partir de la méthode du pseudopotentiel empirique [17], est relativement faible par rapport à celle trouvée par les autres méthodes. Ceci n'est visiblement pas dû au modèle de l'ionicité utilisé mais au principe de calcul de la densité de charge. Il est bien connu, en effet, que l'utilisation des méthodes empiriques donne des résultats assez précis pour les valeurs propres (énergie) mais des fonctions propres (ce qui donne la densité de charge) qui le sont moins. Par contre, pour les méthodes *ab-initio*, le résultat obtenu pour les fonctions propres (densité de charge) est assez précis mais avec un gap sous-estimé. On comprend alors la bonne description de la densité de charge avec la méthode FP-LAPW.

	$f_i$ (Nos calculs)	$f_i$ (Phillips) [40]	$f_i$ (Zaoui) EMP [17]	$f_i$ (Zaoui) <i>ab-initio</i> [41]
CuCl	0.755	0.746	0.697	0.740
CuBr	0.721	0.735	0.704	
CuI	0.689	0.692	0.712	

Tableau (IV.10) : Facteurs d'ionicité de  $CuCl$ ,  $CuBr$  et  $CuI$ .

## Références

- [1] M. Cardona, *Phys. Stat. Solidi (b)* **81**, 9-47 (1963).
- [2] S. F. Lin, W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* **14**, 4551 (1976).
- [3] J. B. Boyce and B. A. Huberman, *Phys. Rep.* **51**, 189 (1979).
- [4] S. Hull, and D. A. Keen, *Phys. Rev. B* **50**, 5868 (1994).
- [5] D. Fröhlich, E. Mohler, and P. Wiesner, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 554 (1971).
- [6] Y. Masumoto, T. Kawamura, and K. Era, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 225 (1993).
- [7] K. Song, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 2003 (1967).
- [8] M. A. Khan, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 2309 (1970).
- [9] E. Calabresse, and W. B. Fowler, *Phys. Stat. Sol. (b)* **56**, 621 (1973).
- [10] A. Goldman, J. Tedja, N. J. Shyevchic and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **10**, 4388 (1974).
- [11] A. Goldman, *Phys. Stat. Sol (b)* **81**, 9 (1977).  
A. Goldmann , D. Westphal, *J. Phys. C*, **16**, 1335(1982).
- [12] A. Zunger, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **20**, 1189 (1979).
- [13] L. Kleinman and Medinck, *Phys. Rev. B* **20**, 2487 (1979).
- [14] A. B. Kunz and R. S. Weidman, *J. Phys. C* **12**, L371 (1979).
- [15] A.J. Freeman, C.S. Wang, J. Jarlborg, M. Weinert, Wagner and C.W. Chu, *J. Quant. Chem.* **13**, 445 (1979).
- [16] S. Ves, D. Glötzel, M. Cardona and H. Overhof, *Phys. Rev. B* **24**, 3073 (1981).
- [17] A. Zaoui, M. Ferhat, M. Certier, M. Soltani, and B. Khelifa, *Phys. Stat. Sol (b)* **192**, 101 (1995).
- [18] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, and B. Khelifa, *Phys. Lett. A* **216**, 187 (1996).
- [19] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, J. P. Duffour, and B. Khelifa, *Mat. Sci. And Eng. B* **39**, 95 (1996).
- [20] A. Zaoui, M. Ferhat, M. Certier, H. Aourag, and B. Khelifa, *Phys. Lett. A* **228**, 378 (1997).
- [21] S. Hull, and D. A. Keen, *Phys. Rev. B* **50**, 5868 (1994).
- [22] S. Hull, and D. A. Keen, *J. Phys : Condens. Matter* **8**, 6191 (1996).
- [23] D. A. Keen, S. Hull, W. Hayes, and N. J. G. Gardner, *Phys. Rev Lett.* **77**, 4914 (1996).

- [24] J. X. M. Zheng-Johansson, I. Ebbsjö, and R. L. McGreevy, *Solid State Ionics* **82**, 115 (1995).
- [25] J.P. Perdew, S. Burke, M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [26] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [27] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [28] F.D. Murnaghan, *proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 5390 (1944).
- [29] S.Hule and D. A. Keen, *Phys. Rev. B* **50**, 5868 (1994).
- [30] G.J. Piermarini, F.A. Mauer, S. Block, A. Jayaraman, T.H. Geballe and G.W. Hull, *solid state commun*, **32**, 275 (1979).
- [31] H-C. Hsueh, J. R. Maclean, G. Y. Guo, M-H Lee, S. J. Clark, G. J. Ackland and J. Crain, *Phys. Rev. B* **51**, 12216 (1995).
- [32] W. Sekkal, H. Aourag and M. Certier, *J. Phys. Chem Solids*, **59**, 8, 1293 (1998).
- [33] W. Sekkal, «*Etudes des propriétés structurales et thermodynamiques des composés à base de carbone et de cuivre et de leurs alliages* » Thèse, Université de Metz, (décembre 1999).
- [34] M. Hoffman, S. Hull, and D. A. Keen, *Phys. Rev. B* **51**, 12022 (1995).
- [35] J. Ringeissen and S. Nikitine, *J. Physique C***28**, C3-48 (1967).
- [36] Y. Kato, T. Fujii and M. Ueta, *J. Phys. Soc. Japan* **36**, 169 (1974).
- [37] C. I. Yu, T. Goto and M. Ueta, *J. Phys. Soc. Japan* **34**, 693 (1973).
- [38] B. Hönerlage, C. Klingshirn and J. B. Grun, *Phys. Stat. Sol. (b)* **78**, 599 (1976).
- [39] S. Lewonczuk, J. Ringeissen and S. Nikitine, *J. Phys.* **32**, 941(1971).
- [40] J. C. Phillips, *Phys. Rev.* **113**, 685 (1958).
- [41] A. Zaoui, «*Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des semiconducteurs de type  $A^N B^{8-N}$  et de leurs alliages* » Thèse, Université de Metz, juin (1999).
- [42] R.C. Hanson, J.R. Hallberg and C. Schwab, *Appl. Phys. Lett.* **21**, 490(1972).
- [43] O. Landolt-Börnstein, «*Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* », Vol **22**, Springer-Verlag Berlin, (1986).
- [44] D. Westphal, A. Goldmann, *J. Phys. C*, **15**, 6661(1982).
- [45] B. Bouhafs, H. Heireche, W. Sekkal, H. Aourag and M. Certier, *Physics letters A* **240**, 257 (1998).
- [46] J. G. Gross, S. Lewonczuk, M. A. Khan, and J. Ringeissen, *Solid State Commun.* **36**, 907 (1980).

- [47] O. V. Gogolin, J. L. Deiss and E. G. Tsitsichvili, *Il Nuovo Cimento*, Vol. **11 D**, N. 11, 1525 (1989).
- [48] H. Müller, S. Ves, H. D. Hoehheimer, M. Cardona and A. Jayaraman, *Phys. Rev. B* **22**, 1052 (1980).
- [49] J. R. Chelikowski, J. J. Wagener, J. H. Weaver and A. Jin, *Phys Rev. B* **40**, 9644 (1989).
- [50] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, *Wien97*, Viena University of Technology 1997. [Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, in : *Commun.* 59, 399 (1990)].
- [51] M.J. Mehl, *Phys. Rev. B* **47**, 2493 (1993).
- [52] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulous and B.M. Klein, *Phys. Rev. B* **41**, 10311 (1990) ; **42**, 5362 (E) (1991).
- [53] E. Schreiber, O.L. Anderson, and N. Soga, « *Elastic Constants and their Measurement* » McGraw-Hill, New York, (1973).
- [54] San-Guo Shen, *J. Phys. Condens. Matter.* **6**, 8733 (1994).
- [55] W. Sekkal, A. Zaoui, A. Laref, M. Certier and H. Aourag, *J. Phys. Condens. Matter.* soumis, (2000).
- [56] F. El Haj Hassan, A. Zaoui and M. Certier, *Soumis à J. Phys. C : Solid State Phys.* (2000).
- [57] A. Zaoui, F. El Haj Hassan and M. Certier, *Soumis à Physica B*, (2000).

## *Chapitre V*

*Etude des propriétés structurales et  
électroniques des alliages*



## Introduction

Les alliages à base de carbone C et de nitrure de bore BN se présentent sous la forme  $C_x(BN)_{1-x}$ . Ils ont été récemment synthétisés pour  $x = 0.3, 0.5, \text{ et } 0.6$  à l'aide de pressions supérieures à 30 GPa et à des températures supérieures à 1500 K [1-4]. L'existence de ces alliages, de même structure que le carbone et le BN, est favorisée par le fait que le C et le BN possèdent le même diagramme de phase ainsi que des pas de réseau voisins. Notons, en outre, la réalisation de couches minces de C-BN en phase hexagonale [5-7] et leurs études théoriques par Liu, Wentzcovitch et Cohen [8].

En ce qui concerne les alliages ternaires à base de cuivre Cu et de deux halogènes,  $CuCl_xBr_{1-x}$ ,  $CuCl_xI_{1-x}$  et  $CuBr_xI_{1-x}$ , l'observation par diffraction X a récemment montré qu'ils forment des solutions solides stables cristallisant dans la structure zinc blende. Les paramètres de maille varient linéairement avec la concentration  $x$  [11-13].

Au sujet des études théoriques, les propriétés structurales et électroniques de  $C_x(BN)_{1-x}$  (Variation du gap, caractère ionique, paramètre de maille et module de compressibilité) ont été calculées par la méthode du pseudopotentiel empirique par Zaoui et al. [9]. En outre, l'évolution du module de rigidité et de la température de Debye de  $C_x(BN)_{1-x}$  ont été étudié en fonction de la composition  $x$  par la dynamique moléculaire (Sekkal et al. [10]).

Par ailleurs, les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états) et optiques (variation du gap et indice de réfraction en fonction de la concentration  $x$ ) des alliages à base des halogénures de cuivre ont été calculées en utilisant la méthode des liaisons fortes [14-16]. De même, les propriétés thermodynamiques ont été l'objet d'études par la dynamique moléculaire [46, 47].

En conséquence, il était intéressant de contribuer à l'étude des propriétés structurales et électroniques de ces composés par la méthode FP-LAPW en utilisant la technique détaillée dans les références [17-20].

## V.1. La Méthode de calcul

Les méthodes traditionnelles, comme l'approximation du cristal virtuel (VCA) [21] et l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [22], fournissent un nombre limité de grandeurs physiques avec une faible précision. Pour étudier nos alliages, nous avons préféré suivre la méthode développée par Zunger et al. [17-20] qui rend bien compte des effets chimiques et des modifications structurales. Cette méthode consiste à considérer l'alliage dans une structure ordonnée constituée par une super-cellule cubique contenant huit atomes.

Dans le cas général, Bernard et Zunger [18] considèrent un alliage du type  $A_{1-x}B_xC$  à une concentration unique  $x=1/2$ .

$$AC(a_{AC}) + BC(a_{BC}) \rightarrow A_{0.5}B_{0.5}C(a_{eq}) \quad (V.1)$$

où, à l'équilibre,  $a_{AC}$  et  $a_{BC}$  sont les pas des réseaux des matériaux parents AC et BC,  $a_{eq}$  le pas du réseau de l'alliage. Le réseau du composé AC est ensuite dilaté et celui de BC comprimé. Le pas du réseau  $a$  de l'alliage devient une fonction de  $x$

$$a = a(x) = \frac{a_{AC} + a_{BC}}{2} \quad (V.2)$$

et le coefficient général de désordre (bowing  $b$ ) se présente sous la forme de la somme de trois composantes  $b_{VD}$ ,  $b_{CE}$  et  $b_S$  :

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_S \quad (V.3)$$

$b_{VD}$  représente la déformation du volume (VD) de chaque composé (effet équivalent à une pression hydrostatique) :

$$b_{VD} = 2[E_{AC}(a_{AC}) - E_{AC}(a) + E_{BC}(a_{BC}) - E_{BC}(a)] \quad (V.4)$$

$b_{CE}$  l'échange de charge entre les deux composés AC et BC :

$$b_{CE} = 2[E_{AC}(a) + E_{BC}(a) - 2E_{ABC}(a)] \quad (V.5)$$

et  $b_S$  la relaxation de la liaison structurale de l'alliage :

$$b_S = 4[E_{ABC}(a) + E_{ABC}(a_{eq})] \quad (V.6)$$

Tous les termes dans les équations (V.3)-(V.5) sont déterminés séparément à partir d'un calcul auto-cohérent de la structure de bandes. La résolution de ces équations exige la connaissance expérimentale du pas du réseau des composés AC et BC, ainsi que de la valeur de  $a(x)$  calculée à partir de la relation (V.2), ce qui équivalent à l'application de la loi de Vegard [23] pour  $x=0.5$ .

## V.2. Propriétés structurales et électroniques de l'alliage $C_x(BN)_{1-x}$ [54]

### V.2.1. Etudes structurales

Nous avons employé la méthode FP-LAPW pour étudier l'alliage  $C_x(BN)_{1-x}$ . Ces calculs ont été effectués dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA), avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le tableau (V.1) contient les paramètres de ce calcul : L'énergie cinétique nécessaire pour assurer la convergence (Cutoff), le nombre de points  $k$  dans la zone réduite de Brillouin, le nombre d'ondes planes utilisées (PW), la distance entre les atomes les plus proches (NN-Dist) et le rayon de la sphère MT (RMT).

	Cutoff (Ry)	Nombre de points $k$	PW	NN-Dist (u.a.)	RMT (u.a.)		
					C	B	N
C	33	20	147	2.92201	1.4		
$C_x(BN)_{1-x}$	64	40	2639	2.93842	1.4	1.4	1.5
BN	64	30	511	2.96543		1.4	1.5

Tableau (V.1) : Paramètres constitutifs du carbone, de BN et de l'alliage  $C_x(BN)_{1-x}$  utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LAPW (1 u.a. = 0.529177 Å).

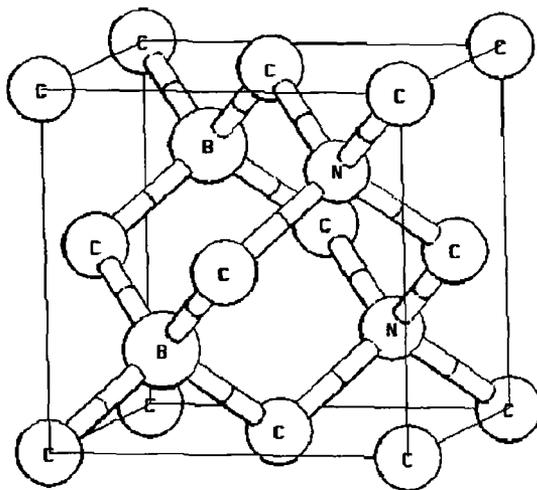


Figure (V.1) : Super-cellule cubique de l'alliage  $C_{0.5}(BN)_{0.5}$ .

La figure (V.1) illustre la super-cellule cubique à huit atomes utilisée pour la concentration moyenne  $x=0.5$  de  $C_x(BN)_{1-x}$ . Dans cette cellule, il existe plusieurs arrangements atomiques possibles pour l'alliage à 50 %. Il est utile de noter que les mesures de diffraction de rayons X mous [4] confirment que le  $C_x(BN)_{1-x}$  a la même structure que le diamant et le nitrure de bore.

Les figures (V.2), (V.3) et (V.4) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le carbone,  $C_{0.5}(BN)_{0.5}$  et BN. Ces courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [39] afin de calculer le paramètre de maille ( $a_0$ ), le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$ .

Les résultats sont donnés dans le tableau (V.2) et comparés avec des résultats expérimentaux et avec des calculs *ab-initio*. La valeur du pas du réseau du carbone est de 3.571 Å, avec une légère différence de 0.11 % par rapport à l'expérience. Pour le module de rigidité et sa dérivée, les écarts sont respectivement de l'ordre de 1 et 4 %. En ce qui concerne le  $C_{0.5}(BN)_{0.5}$ , on remarque que le paramètre de maille de 3.591 Å est en excellent accord avec la valeur expérimentale de 3.602 Å.

		C	$C_{0.5}(BN)_{0.5}$	BN
$a_0$ (Å)	Nos calculs	3.571	3.591	3.623
	Expériences	3.5668[33]	3.602[4]	3.615[3, 24]
	Autres calculs	3.6068[34]	3.60[9]	3.575[25]
		3.567[37]	3.601[10]	3.576[26]
				3.649[27]
			3.606[29, 30]	
			3.623[28]	
$B_0$ (Mbar)	Nos calculs	4.47	4.25	3.68
	Expériences	4.42[35]		3.69[3]
	Autres calculs		4.19[9]	3.86[25]
			3.696[10]	3.97[26]
			3.699[38]	3.66[27]
				3.67[29][30]
				3.65[28]
				3.59[31]
		3.87[32]		
$B'_0$	Nos calculs	4.34	5.45	3.32
	Expériences	4.07[36]		4[3]
	Autres calculs	2.5159[34]	4.95[10]	3.6[26]
				2.91[27]
				3.94[28]
		3.97[31]		

Figure (V.2) : Propriétés statiques du Carbone, de BN et de l'alliage  $C_{0.5}(BN)_{0.5}$ : pas du réseau  $a_0$ , module de rigidité  $B_0$  et sa dérivé  $B'_0$ .

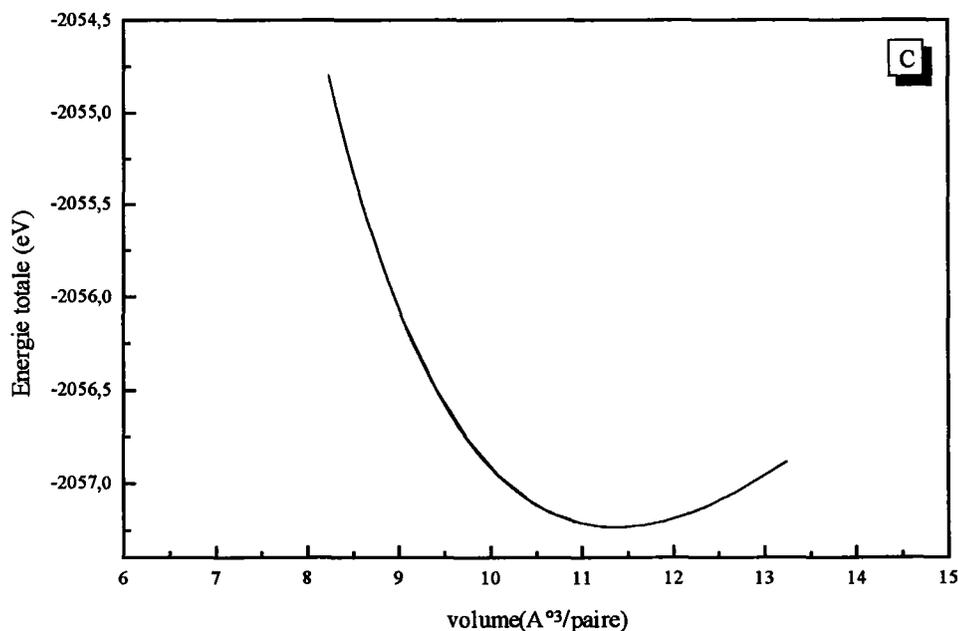


Figure (V.2) : Variation de l'énergie totale du carbone (Zinc blende) en fonction du volume.

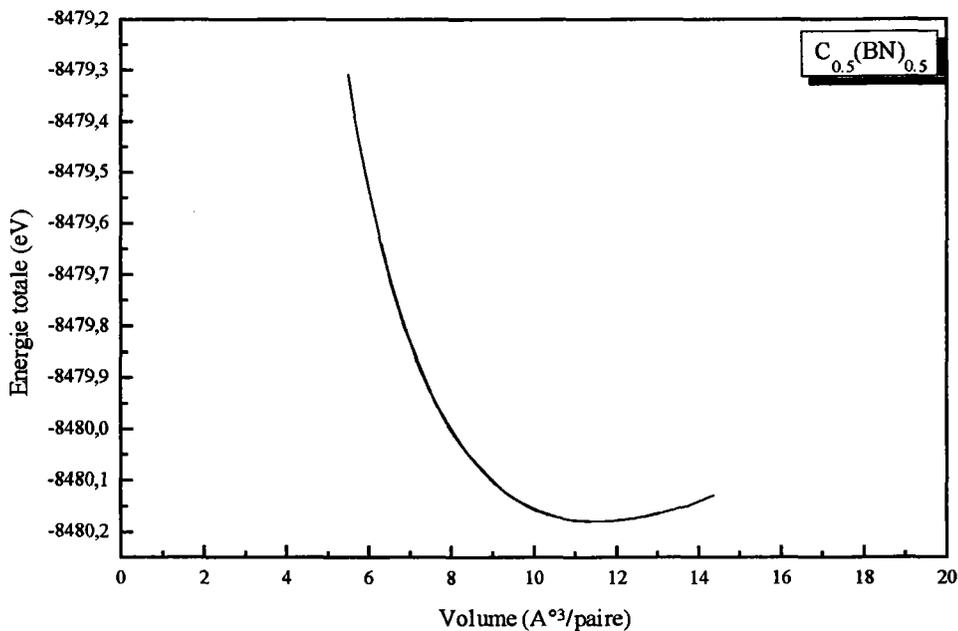


Figure (V.3) : Variation de l'énergie totale de l'alliage  $C_x(BN)_{1-x}$  ( $x=0.5$ ) en fonction du volume.

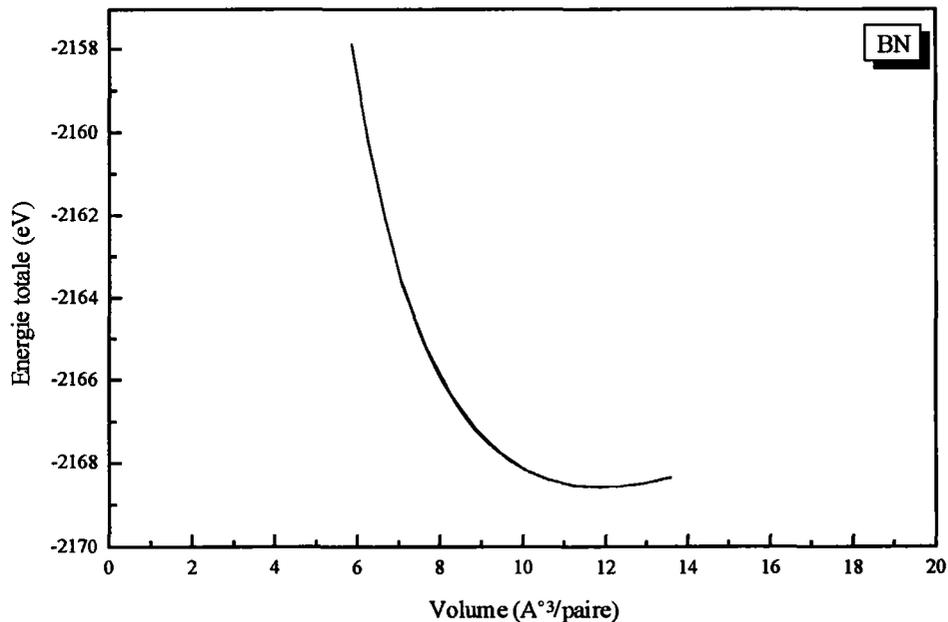


Figure (V.4) : Variation de l'énergie totale de BN (Zinc blende) en fonction du volume.

## V.2.2. Propriétés électroniques de $C_x(BN)_{1-x}$

Afin de déterminer l'origine du bowing optique de  $C_{0.5}(BN)_{0.5}$ , nous avons tracé la structure de bandes pour C, BN et  $C_x(BN)_{1-x}$  ( $x=0.5$ ), à l'équilibre et à un pas de réseau moyen  $a(x)$  {Figures (V.5), (V.6) et (V.7)}. Les résultats montrent que le diamant et le nitrure de bore possèdent un gap indirect avec un minimum de la bande de conduction au point X. Les gaps calculés pour C et BN en phase zinc blende sont respectivement de 3.49 et 4.45 eV.

Le bowing total est obtenu à partir de l'équation (V.6). Les résultats sont donnés dans le tableau (V.3). On remarque que :

- La contribution de l'échange de charge est plus importante que la contribution de la déformation volumique, ce qui est normal, compte tenu de la différence entre les valeurs de l'ionicté de ces deux composés.
- La relaxation structurales (S) est faible parce que les paramètres de maille des deux composés sont voisins.

Nous remarquons, en outre, que nos résultats sont comparables à ceux de Zaoui [9] dans les directions  $\Gamma \rightarrow X$  et  $\Gamma \rightarrow L$ .

A notre connaissance, ce calcul du bowing optique de  $C_x(BN)_{1-x}$  est le premier effectué par cette technique.

	$b_{VD}$ (eV)	$b_{CE}$ (eV)	$b_S$ (eV)	$b$ (eV)	$b$ (eV) [9]
$\Gamma \rightarrow X$	0.05154	1.68976	-0.01032	1.73098	1.75
$\Gamma \rightarrow L$	-2.4117	8.29041	5.78944	11.66811	10.01
$\Gamma \rightarrow \Gamma$	-1.6031	22.11	-0.01032	20.484	2.35

Tableau (V.3) : Décomposition du bowing optique des gaps direct et indirect de  $C_x(BN)_{1-x}$  ( $x=0.5$ ) : Déformation de volume (VD), échange de charge (CE) et relaxation structurale (S).

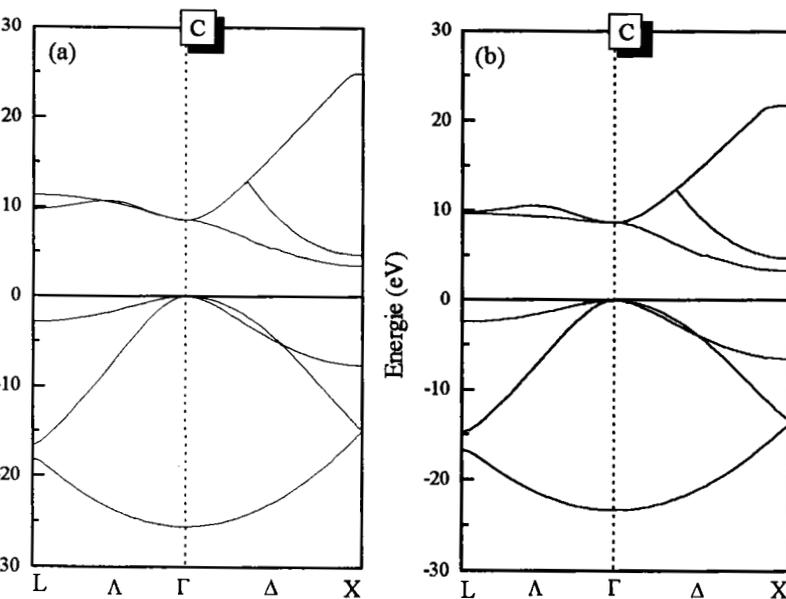


Figure (V.5) : Structure de bandes du carbone (Zinc blende) : (a) A l'équilibre, (b) Au pas de réseau moyen  $a=a(x)$ .

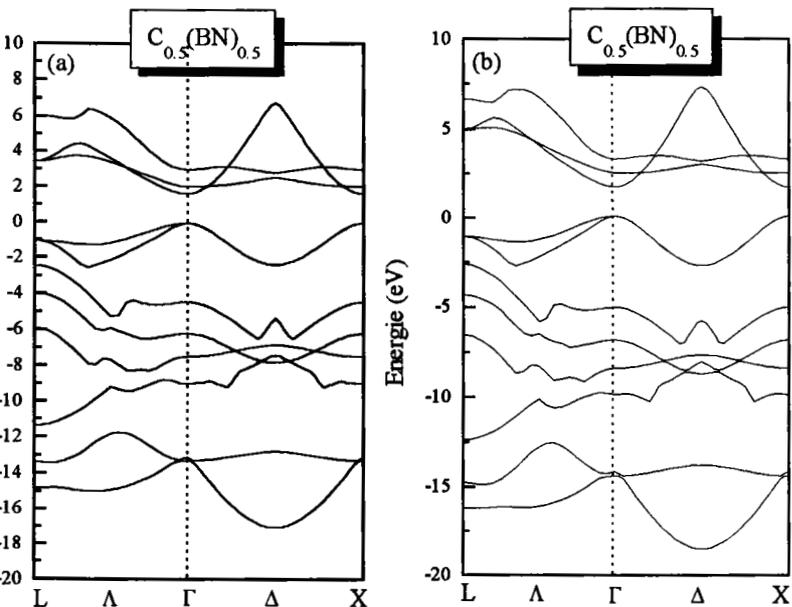


Figure (V.6) : Structure de bandes de  $C_x(BN)_{1-x}$  ( $x=0.5$ ) :  
 (a) A l'équilibre, (b) Au pas de réseau moyen  $a=a(x)$ .

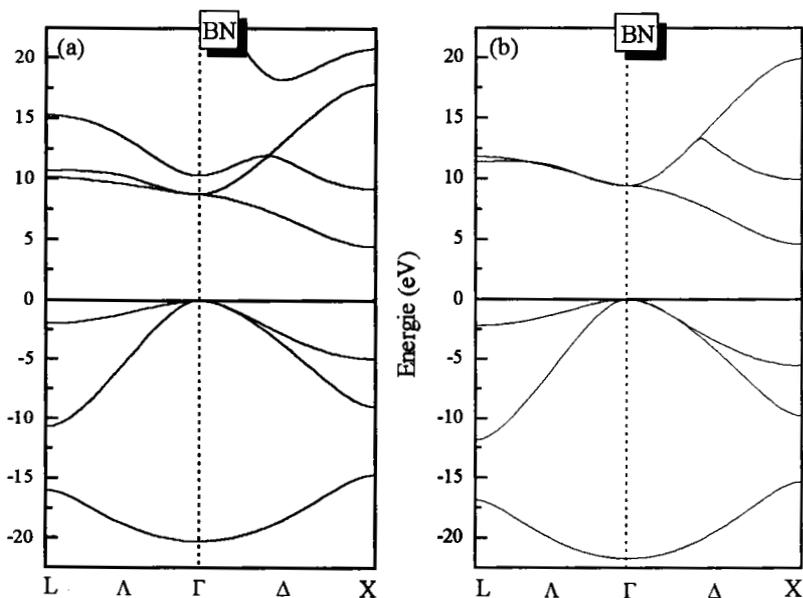


Figure (V.6) : Structure de bandes de BN en phase zinc blende :  
 (a) A l'équilibre, (b) Au pas de réseau moyen  $a=a(x)$ .

### V.3. propriétés structurales et électroniques des alliages $CuCl_xBr_{1-x}$ , $CuCl_xI_{1-x}$ et $CuBr_xI_{1-x}$ [55]

Les propriétés structurales et le bowing optique total des alliages  $CuCl_{0.5}Br_{0.5}$ ,  $CuCl_{0.5}I_{0.5}$  et  $CuBr_{0.5}I_{0.5}$  sont calculés par application de la méthode FP-LAPW. L'ensemble de ces études est basé sur la GGA associée à la DFT. Une énergie cinétique maximum de 20.66 Ry, est suffisante pour assurer la convergence. Cette énergie maximum est prise pour les trois alliages et pour chaque pas du réseau. L'énergie totale est calculée de façon auto-cohérente avec 30 points k dans la zone réduite de Brillouin. Le nombre des ondes planes utilisées (PW), la distance entre les atomes les plus proches (NN-Dist) et le rayon des sphères MT (RMT) sont donnés dans le tableau (V.4).

	PW	NN-Dist (u.a.)	RMT (u.a.)	
			Cu	Cl, Br, I
$CuCl_xBr_{1-x}$	982	4.55645	2.2	2.2
$CuCl_xI_{1-x}$	1018	4.62046	2.2	2.2
$CuBr_xI_{1-x}$	1104	4.80677	2.2	2.4

Tableau (V.4) : Paramètres constitutifs utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LAPW pour les trois alliages :  $CuCl_{1-x}Br_{1-x}$ ,  $CuCl_xI_{1-x}$  et  $CuBr_xI_{1-x}$

Les super-cellules utilisées (figure V.7) pour les alliages  $CuCl_xBr_{1-x}$ ,  $CuCl_xI_{1-x}$  et  $CuBr_xI_{1-x}$  sont les mêmes que celle adoptée pour l'alliage  $C_x(BN)_{1-x}$  à la concentration  $x=0.5$ .

Afin d'examiner les propriétés structurales des alliages  $CuCl_xBr_{1-x}$ ,  $CuCl_xI_{1-x}$  et  $CuBr_xI_{1-x}$  à une concentration  $x=0.5$ , nous avons tracé la variation de l'énergie totale en fonction du volume de maille de chaque alliage (Figures V.8, V.9 et V.10). L'ajustement de ces courbes à l'aide de l'équation de Murnaghan donne des valeurs de  $a_0$ ,  $B_0$  et  $B'_0$  en bon accord avec les valeurs expérimentales d'Endo et al. [11, 12] soit avec une différence de l'ordre de 0.1-0.4 % pour le paramètre de maille. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (V.5).

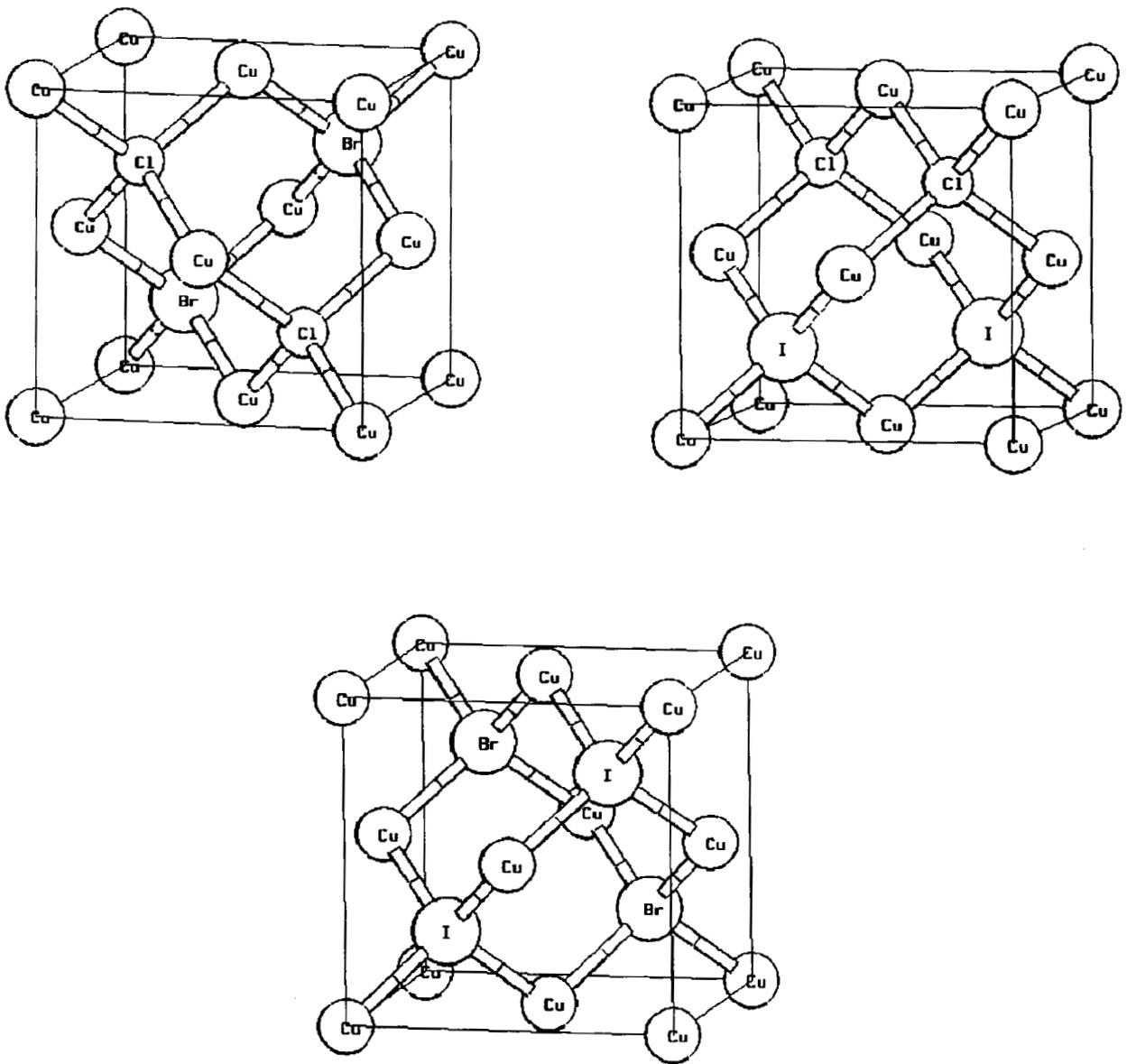


Figure (V.7) : Super-cellules cubiques des trois alliages :  $CuCl_xBr_{1-x}$ ,  $CuCl_xI_{1-x}$  et  $CuBr_xI_{1-x}$  à la concentration  $x=0.5$ .

		CuCl	CuBr	CuI	$CuCl_{0.5}Br_{0.5}$	$CuCl_{0.5}I_{0.5}$	$CuBr_{0.5}I_{0.5}$
$a_0$ (Å)	Nos calculs	5.444	5.732	6.082	5.588	5.7003	5.871
	Expériences	5.424[40]	5.69[40]	6.054[40]	5.555[11]		5.865[12]
	Autres calculs	5.273 LAPW[41]	5.69[42]	6.062[43]	5.560[46]		5.878[47]
		5.34 pseudo[41] 5.47[42]					
$B_0$ (Mbar)	Nos calculs	0.49	0.44	0.397	0.462	0.434	0.402
	Expériences	0.38[40]	0.36[40]	0.366[40]			
		0.54[44]		0.3[45]			
	Autres calculs	0.75 LAPW[41]	0.35[42]	0.352[43]	0.374[46]		0.362[47]
0.62 Pseudo[41] 0.403[42]							
$B'_0$	Nos calculs	5.172	4.528	4.695	5.89	5.484	5.871
	Expériences	4[40]	4[40]	4[40]			
	Autres calculs	11.25[42]	10.3[42]	3.22[43]	6.11[46]		15.56[47]

Tableau (V.5): Pas du réseau, module de rigidité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$  des halogénures de cuivre et de leurs alliages.

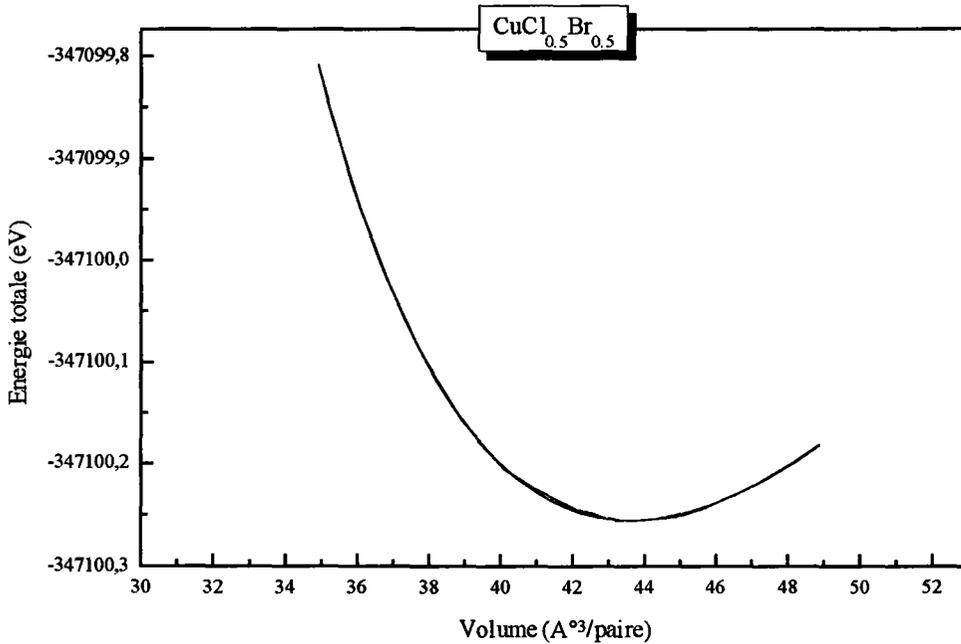


Figure (V.8) : Variation de l'énergie totale de  $CuCl_xBr_{1-x}$  (Zinc blende) en fonction du volume.

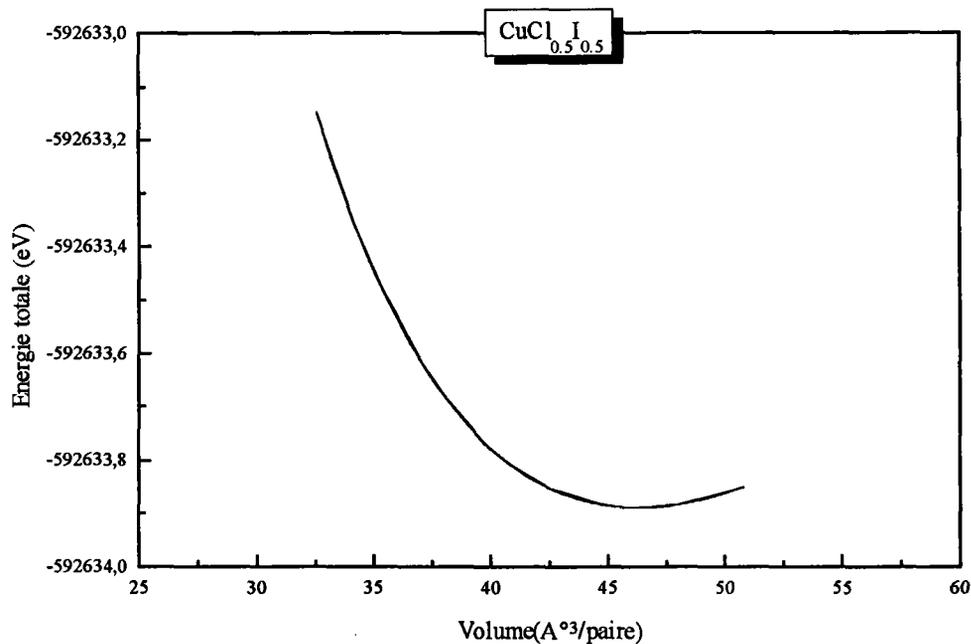


Figure (V.9) : Variation de l'énergie totale de  $CuCl_xI_{1-x}$  (Zinc blende) en fonction du volume.

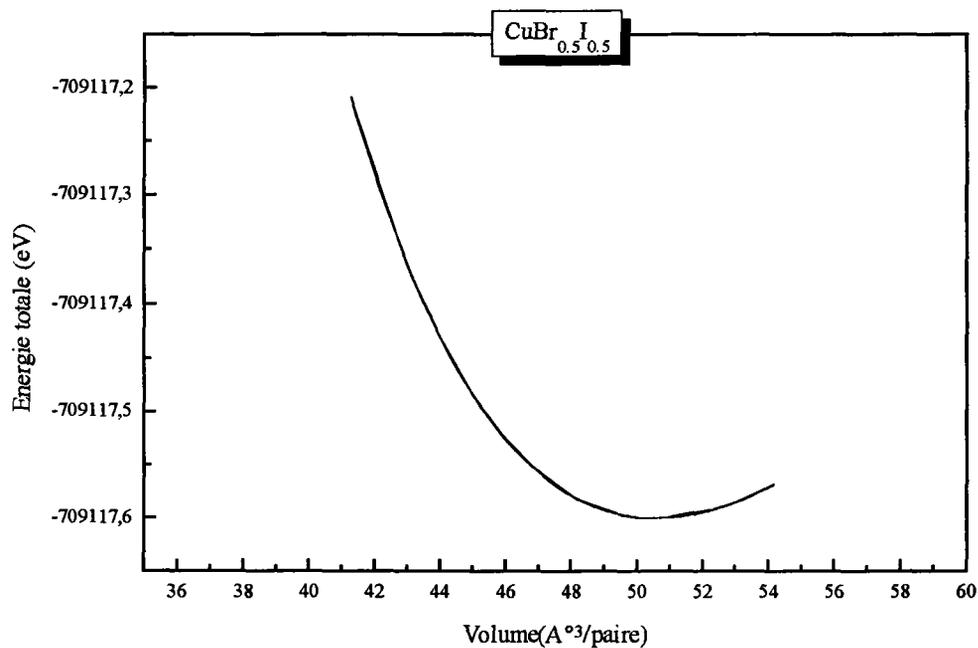


Figure (V.10) : Variation de l'énergie totale de  $CuBr_xI_{1-x}$  (Zinc blende) en fonction du volume.

Le paramètre de bowing est dû au désordre chimique et structural de l'alliage. Afin d'étudier la nature de ce bowing de  $CuCl_xBr_{1-x}$ ,  $CuCl_xI_{1-x}$  et  $CuBr_xI_{1-x}$  nous avons utilisé une nouvelle technique basée sur la variation du gap détaillée dans le paragraphe V.1. Nous avons tracé la structure de bandes pour les composés  $CuCl$ ,  $CuBr$ ,  $CuI$ ,  $CuCl_{0.5}Br_{0.5}$ ,  $CuCl_{0.5}I_{0.5}$  et  $CuBr_{0.5}I_{0.5}$  à l'équilibre et avec un pas de réseau moyen  $a = a(x)$  {Figures (V.11), (V.12), (V.13), (V.14), (V.15) et (V.16)}. Les résultats montrent que les halogénures de cuivre possèdent un gap direct. Les gaps calculés de  $CuCl$ ,  $CuBr$  et  $CuI$  en phase zinc blende sont respectivement 0.538, 0.445 et 1.118 eV.

Le bowing total est obtenu à partir de l'équation (V.6). Les résultats sont donnés dans le tableau (V.6) et comparés avec des résultats expérimentaux et théoriques. La relaxation structurale est plus importante que la contribution de l'échange de charge et la contribution de la déformation volumique (VD) est faible.

Ainsi, nos résultats montrent que le bowing total est plus important pour  $CuBr_xI_{1-x}$  (0.424) que pour  $CuCl_xI_{1-x}$  (0.372), et très petit pour  $CuCl_xBr_{1-x}$  (0.107), ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux de Cardona [48].

Ces valeurs révèlent la possibilité de former des alliages stables, sans qu'il y ait apparition d'un grand désordre.

Selon Van Vechten et Bergstresser [51], l'origine du désordre est due à la différence d'électronégativité entre les atomes qui joue un rôle important dans la valeur du paramètre de désordre. Cette différence est variable pour les trois alliages. Dans le cas de  $CuBr_xI_{1-x}$ , elle est de 0.38 entre les atomes Br et I [52]. Elle est de 0.47 dans l'alliage  $CuCl_xI_{1-x}$  entre les atomes Cl et I. Elle devient négligeable pour  $CuCl_xBr_{1-x}$  avec une différence entre les atomes de Cl et Br de l'ordre de 0.09.

La relation entre le bowing C et l'électronégativité  $\Delta\chi$  de l'échelle de Phillips [52] est exprimée par [53] :

$$C = \frac{5}{4} \Delta\chi \quad (V.7)$$

	b	b <sub>S</sub>	b <sub>CE</sub>	b <sub>VD</sub>	Expériences [48]	Autres calculs	C=5/4Δχ
$CuCl_{0.5}Br_{0.5}$	0.107	0.129	0.016	-0.039	<0.2	0.109[49]	0.110
$CuCl_{0.5}I_{0.5}$	0.372	0.363	0.163	-0.153		0.398[50]	0.587
$CuBr_{0.5}I_{0.5}$	0.424	0.370	0.204	-0.150	0.44	0.419[15]	0.475

Tableau (V.6) : Décomposition du bowing optique du gap direct de  $CuCl_{0.5}Br_{0.5}$ ,  $CuCl_{0.5}I_{0.5}$  et  $CuBr_{0.5}I_{0.5}$  : Déformation de volume (VD), échange de charge (CE) et relaxation structurale (S).

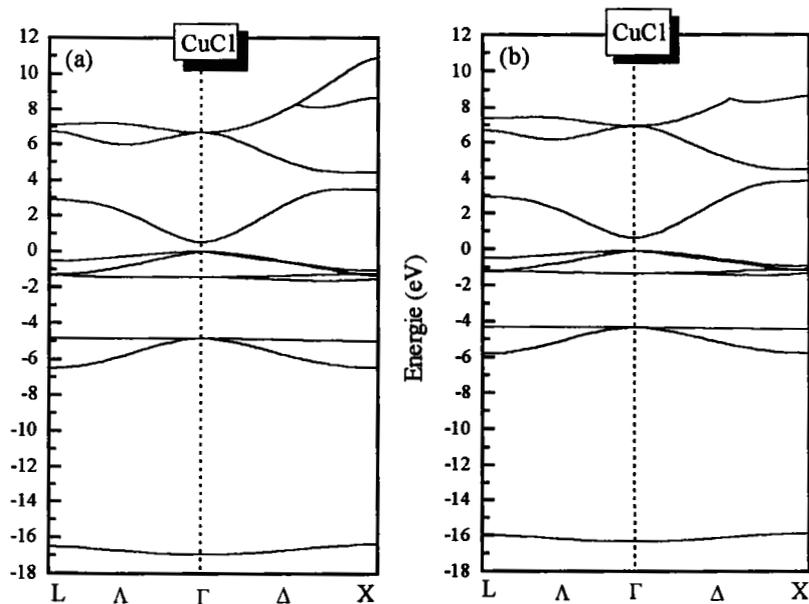


Figure (V.11) : Structure de bandes de CuCl :  
 (a) A l'équilibre, (b) Au pas de réseau moyen  $a=a(x)$ .

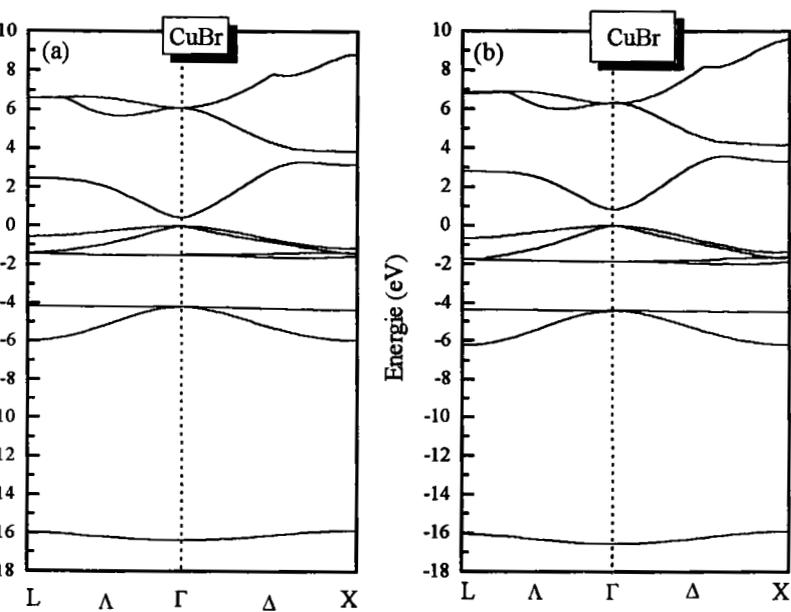


Figure (V.12) : Structure de bandes de CuBr :  
 (a) A l'équilibre, (b) Au pas de réseau moyen  $a=a(x)$ .

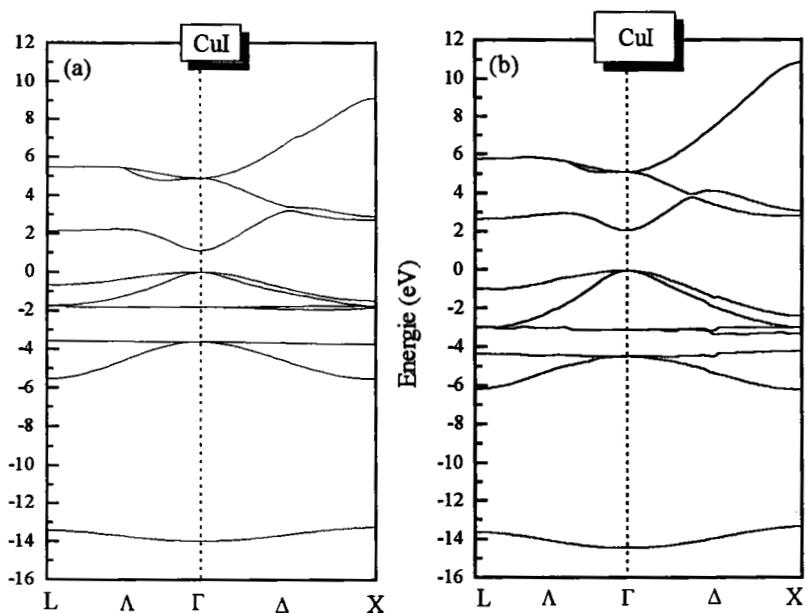


Figure (V.13) : Structure de bandes de CuI :  
(a) A l'équilibre, (b) Au pas de réseau moyen  $a=a(x)$ .

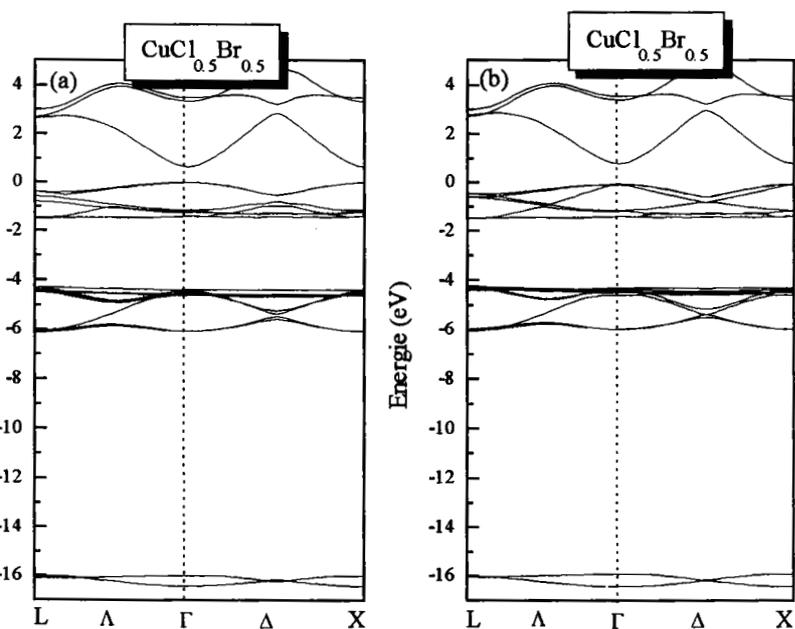


Figure (V.14) : Structure de bandes de  $CuCl_{0.5}Br_{0.5}$  :  
(a) A l'équilibre, (b) Au pas de réseau moyen  $a=a(x)$ .

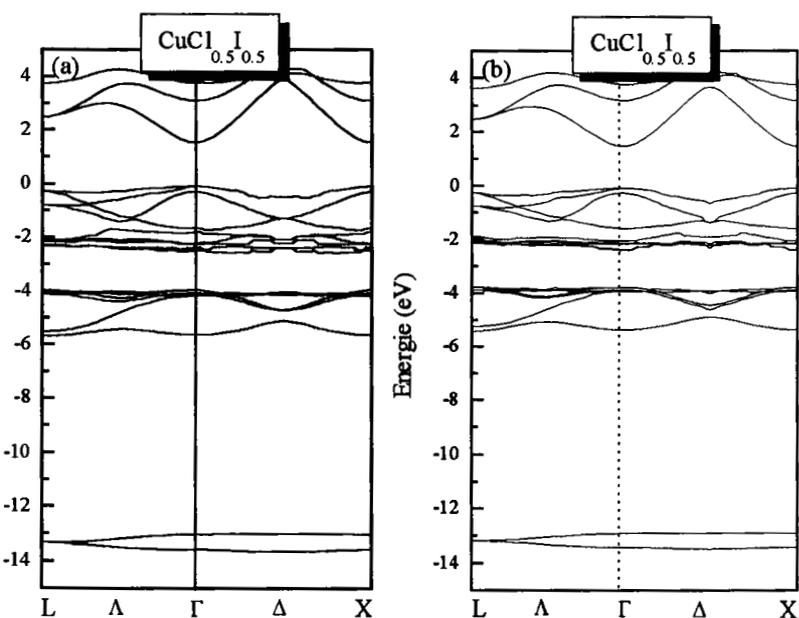


Figure (V.15) : Structure de bandes de  $CuCl_{0.5}I_{0.5}$ :  
(a) A l'équilibre, (b) Au pas de réseau moyen  $a=a(x)$ .

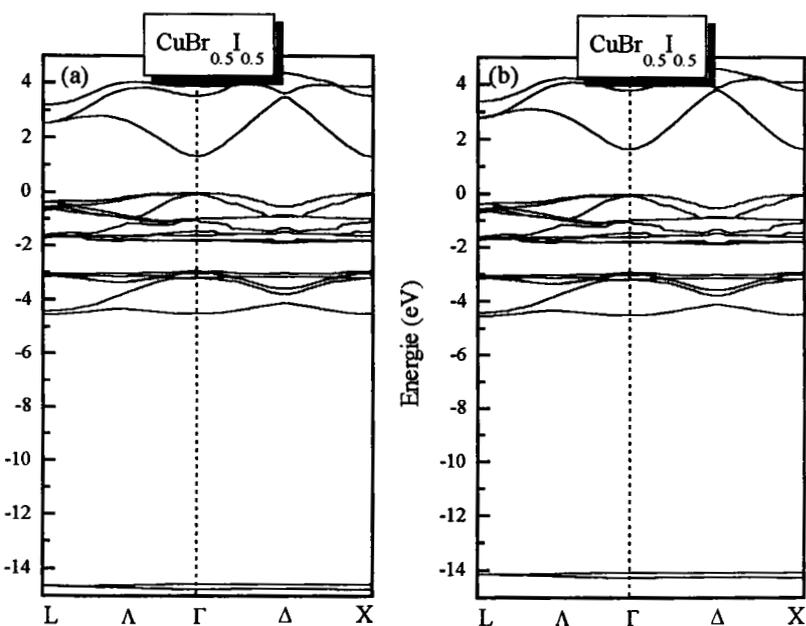


Figure (V.16) : Structure de bandes de  $CuBr_{0.5}I_{0.5}$ :  
(a) A l'équilibre, (b) Au pas de réseau moyen  $a=a(x)$ .

## Références

- [1] R. C. Vries, « *Cubic Boron Nitride* », A Handbook of Properties ; G Report N 72CRD178 (1972).
- [2] H. J. Meskimin, and P. I. Andreatch, *J. Appl. Phys.* **43**, 2944 (1972).
- [3] E. Knittle, R. M. Wentzcovitch, R. Jeanloz, and M. L. Cohen, *Nature* **337**, 349 (1989).
- [4] E. Knittle, R. B. Kaner, R. Jeanloz, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **51**, 12149 (1995).
- [5] A. R. Badzian, *Mater. Res. Bull.* **16**, 1385 (1981).
- [6] Ya T. Kosolalapova, B. N. Makarenko, T. I. Serebryakova, E. V. Prilutskii, O. T. Khorpyakov, and O. I. Chenysheva, *Poroshk, Metall.* **1**, 27 (1971).
- [7] R. B. Kaner, J. Kouvetakis, C. E. Warble, M. L. Sarrler, and N. Barlett, *Mater. Res. Bull.* **22**, 299 (1987).
- [8] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **39**, 1760 (1989).
- [9] A. Zaoui, M. Certier, M. Ferhat, O. Pagès, and H. Aourag, *Phys. Stat. Sol (b)* **212**, 307 (1999).
- [10] W. Sekkal, A. Zaoui, A. Laref, H. Aourag, and M. Certier, *J. Phys. : Condens. Matter* **11**, 3875 (1999).
- [11] K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 357 (1993).
- [12] K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 15 (1993).
- [13] K. Endo, and T. Fujito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 1860 (1990).
- [14] A. Goldmann, *Phys. Stat. Sol (b)* **81**, 9 (1977).
- [15] B. Bouhafs, H. Heireche, W. Sekkal, H. Aourag, M. Ferhat and M. Certier, *Phys. Stat. Sol (b)* **209**, 339 (1998).
- [16] B. Bouhafs, M. Ferhat, M. Certier, H. Aourag, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 759 (1998).
- [17] G.P. Srivastava, J.L. Martins and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **31**, 2561 (1985).
- [18] J.E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **34**, 5992 (1986).
- [19] S-H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **42**, 9622 (1990).
- [20] S-H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **43**, 1662 (1991).
- [21] R.H. Parmenter, *Phys. Rev.* **97**, 587 (1955).
- [22] S. Krishnamurthy, A. Sher and A.B. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 320 (1985).

- [23] j.c. Wooley, « *Compound Semiconductors* » edited by R.K. Willardson and H.L. Goering (Reinhold, New York, 1962), p.3.
- [24] Numerical Data and Functional Relationships in science and Technology, Physics of Group IV Elements and III-V Compounds, edited by O. Madelung, Landolt-Börnstein, New series, Group III, Vol. 17, Pt. a (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- [25] P. Rodriguez-Hernandez, M. Gonzalez-Diaz, and A. Munoz, Phys. Rev. B **51**, 14705 (1995).
- [26] V. A. Pesin, Sverktverd, Mater. **6**, 5 (1980).
- [27] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren, and J. T. Devreese, Phys. Stat. Sol. (b) **146**, 573 (1988).
- [28] W. Sekkal, B. Bouhafs, H. Aourag, and M. Certier, J. Phys. : Condens. Matter **10**, 4975 (1998).
- [29] R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **34**, 1071 (1986).
- [30] R. Wentzcovitch, M. L. Cohen, and Pui K. Lam, Phys. Rev. B **36**, 6058 (1987).
- [31] K. Karch, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **56**, 7404 (1997).
- [32] I. Gorczyca and N. E. Christensen, Physica B **185**, 410 (1993).
- [33] W. Kaiser and W.L. Bond, Phys. Rev. **115**, 857 (1959).
- [34] P.E. Van Camp, V.E. Van Doren and J.T. Devreese, Phys. Rev. B **34**, 1314 (1986).
- [35] M. Grimsditch and A. Ramdas, Phys. Rev. B **11**, 3139 (1975).
- [36] H.J. McSkimin and P. Andreatch, J. Appl. Phys. **43**, 2944 (1972).
- [37] J. Donohue, « *The Structure of Elements* », New York : Wiley, (1974).
- [38] M.L. Cohen, Phys. Rev. B **32**, 7988 (1985).
- [39] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [40] S.Hule and D. A. Keen, Phys. Rev. B **50**, 5868 (1994).
- [41] H-C. Hsueh, J. R. Maclean, G. Y. Guo, M-H Lee, S. J. Clark, G. J. Ackland and J. Crain, Phys. Rev. B **51**, 12216 (1995).
- [42] W. Sekkal, H. Aourag and M. Certier, J. Phys. Chem Solids, **59**, 8, 1293(1998).
- [43] W. Sekkal, A. Zaoui, A. Laref, M. Certier and H. Aourag Phys. J. Phys. Condens. Matter., submitted (2000).
- [44] G.J. Piermarini, F.A. Mauer, S. Block, A. Jayaraman, T.H. Geballe and G.W. Hull, solid state commun, **32**, 275(1979).
- [45] M. Hoffman, S. Hull, and D. A. Keen, Phys. Rev. B **51**, 12022(1995).
- [46] W. Sekkal, A. Zaoui, A. Laref, H. Aourag and M. Certier , superlattices and Microstructures, soumis (2000).

- [47] W. Sekkal, A. Laref, A. Zaoui, H. Aourag and M. Certier, Molecular simulation, soumis (2000).
- [48] M. Cardona, Phys. Rev. **129**, 69(1963).
- [49] H. Heireche, B. Bouhafs, H. Aourag, M. Ferhat and M. Certier, J. Phys. Chem Solids, **59**, 997(1998).
- [50] B. Bouhafs, H. Heireche, W. Sekkal, H. Aourag, and M. Certier, Phys. Letters A **240**, 257 (1998).
- [51] J. A. Van Vechten and J. K. Bergstresser, Phys. Rev. B **1**, 3351 (1970).
- [52] J.C. Phillips, « *Bonds and Bands in semiconductors* » (Academic, New York 1973).
- [53] T. Tinoco, M. Quintero and C. Rincon, Phys. Rev. B **44**, 879 (1985).
- [54] F. El Haj Hassan, A. Zaoui and M. Certier, Solid State commun. Soumis (2000).
- [55] A. Zaoui, F. El Haj Hassan and M. Certier, Physics Letters A. Soumis (2000).

## Conclusion

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales et électroniques des semiconducteurs et alliages à base de bore et de cuivre par la méthode FP-LAPW.

Les composés à base de bore BN, BP, BAs et BSb cristallisent dans la structure zinc blende. Nous avons étudié la stabilité relative des phases NaCl (rocksalt) et  $\beta$ -Sn sous l'effet de pression hydrostatique élevée. Nous avons confirmé que la nouvelle phase pour ces composés ne peut être que la structure NaCl bien que la contribution covalente des BP, BAs et BSb soit plus forte que pour les autres semiconducteurs III-V.

Nous avons également étudié la densité de charge de valence des BN, BP, BAs et BSb en phase zinc blende et à la pression de transition structurale. Nos résultats montrent que, dans le cas de BN, la densité de charge est fortement localisée dans la région de l'atome d'azote et que le transfert de charge de B vers N augmente avec la pression. Dans le cas des BP, BAs et BSb, cette situation est inversée. Le transfert de charge a lieu de l'atome d'azote vers l'atome de bore et la distribution de charge est plus homogène entre les atomes. Le comportement de BN sous l'effet de la pression est semblable à celui de la majorité des semiconducteurs de type III-V. Par contre, le comportement des BP, BAs et BSb s'explique en raison de transfert de charge inversé sous l'effet de la pression.

Notre calcul de la structure électronique de BP, BAs et BSb indique la présence d'un gap fondamental indirect près de X ( $\Gamma_{15V} \rightarrow \Delta_{min}$ ) et d'un gap direct suivant  $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{15c}$ , tandis que pour le BN nous avons trouvé un gap fondamental indirect suivant  $\Gamma_{15V} \rightarrow X_{1c}$ . Ces résultats sont en accord avec ceux de Wentzcovitch.

Nous avons calculé les densités d'états totales et partielles (DOS) des BP, BAs et BSb. Nous avons pu distinguer deux régions de valence importantes dues à une hybridation de type  $sp^3$ . Une première région au voisinage de l'origine, due à une participation forte de l'orbitale p, et une seconde, plus profonde due à l'orbitale s. La bande de conduction résulte d'une présence majoritaire de l'orbitale p.

Nous avons ensuite étudié les propriétés structurales des halogénures cuivreux (CuCl, CuBr, CuI) ainsi que leurs propriétés électroniques (structure de bandes, densité de charge, ionicité et masses effectives). L'étude détaillée de la densité d'état totale et partielle nous a permis de déterminer le type d'hybridation des orbitales et de préciser la participation de chaque bande dans la liaison. Parmi toutes les valeurs calculées des constantes élastiques mentionnées la bibliographie, nos valeurs sont les plus proches de l'expérience.

Notre étude a établi la stabilité et les propriétés physiques des alliages  $C_x(BN)_{1-x}$ ,  $CuCl_xBr_{1-x}$ ,  $CuCl_xI_{1-x}$  et  $CuBr_xI_{1-x}$ .

La rigidité de l'alliage  $C_x(BN)_{1-x}$  est plus proche du carbone que de celle du nitrure de bore. Nous avons utilisé pour la première fois la technique de Zunger pour étudier l'origine du bowing optique. La contribution chimique (transfert de charge) est plus importante que les

effets de structure et de déformation volumique par suite de la grande différence d'ionicté entre les deux composés parents. L'étude structurale du carbone (pas du réseau et module de rigidité) est en bon accord avec les expériences.

En ce qui concerne les alliages à base de cuivre, nous avons pu également calculer le bowing par la technique de Zunger. Le paramètre de désordre de  $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$  est plus important que celui de  $\text{CuCl}_x\text{I}_{1-x}$  alors que celui de  $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ , est très petit.

En conclusion, les calculs présentés dans cette thèse ont l'originalité d'être effectués avec la méthode FP-LAPW. La fiabilité de nos résultats montre que cette méthode est bien, en général, un outil efficace pour la compréhension, le calcul et la prédiction des propriétés des matériaux. En particulier, la méthode FP-LAPW s'est révélée bien adaptée pour l'étude des propriétés des matériaux possédant une hybridation de type p-d et à caractère ionique prononcé tels que les halogénures de cuivre. En outre, elle a aussi donné de bons résultats pour les matériaux à base de bore où les états p sont absents.