



Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs de type AN B8-N et de leurs alliages

Ali Zaoui

► To cite this version:

Ali Zaoui. Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs de type AN B8-N et de leurs alliages. Physique [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1999. Français. NNT : 1999METZ043S . tel-01775822

HAL Id: tel-01775822

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775822>

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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

6 161196

THÈSE
PRÉSENTÉE
A L'UNIVERSITÉ DE METZ

POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR
Ali ZAOUÏ

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES, ÉLECTRONIQUES
ET OPTIQUES DES SEMICONDUCTEURS DE TYPE A^NB^{8-N}
ET DE LEURS ALLIAGES

soutenue le 08 Juin 1999 devant la Commission d'Examen

H. Aourag	Rapporteur	(Professeur, Université de Sidi Bel-Abbès)
V. E. Van Doren	Rapporteur	(Professeur, Université d'Anvers)
M. Certier	Directeur de Thèse	(Professeur, Université de Metz)
J. P. Gaspard	Examineur	(Professeur, Université de Liège)
E. Kartheuser	Examineur	(Professeur, Université de Liège)
J. P. Laurenti	Examineur	(Professeur, Université de Metz)

EXCLU DU PRET

6 161142

S/192 99/43

THÈSE
PRÉSENTÉE
A L'UNIVERSITÉ DE METZ

POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR
Ali ZAOUI

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES, ÉLECTRONIQUES
ET OPTIQUES DES SEMICONDUCTEURS DE TYPE $A^N B^{8-N}$
ET DE LEURS ALLIAGES

soutenue le 08 Juin 1999 devant la Commission d'Examen

H. Aourag	Rapporteur	(Professeur, Université de Sidi Bel-Abbès)
V. E. Van Doren	Rapporteur	(Professeur, Université d'Anvers)
M. Certier	Directeur de Thèse	(Professeur, Université de Metz)
J. P. Gaspard	Examineur	(Professeur, Université de Liège)
E. Kartheuser	Examineur	(Professeur, Université de Liège)
J. P. Laurenti	Examineur	(Professeur, Université de Metz)

EXCLU DU PRET

*A mes parents,
A ma soeur et mes frères,
A mes nièces et mes neveux.*

A la mémoire de toutes les victimes de la terreur en Algérie.

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1999 124 S
Cote	S/M ₃ 99/43
Loc	Magasin

Avant propos

Je tiens à rendre un hommage respectueux et reconnaissant au Professeur Michel Certier qui m'a chaleureusement accueilli dans son équipe au sein du Laboratoire de Physique des Liquides et Interfaces, et avec qui j'ai pu réaliser ces travaux dont il a assuré la direction, dans les meilleures conditions qui soient.

Je tiens également à exprimer ma plus vive reconnaissance au Professeur Hafid Aourag de l'Université de Sidi Bel-Abbès qui a toujours éveillé en moi la joie de travailler et de connaître et pour le plaisir qu'il me fait d'accepter d'être rapporteur de cette thèse.

Je suis redevable au Professeur V. Van Doren de m'avoir témoigné sa confiance en acceptant de discuter le contenu de cette thèse et pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir bien voulu en être rapporteur.

J'exprime ma profonde gratitude aux Professeurs J. P. Gaspard et E. Kartheuser de l'Université de Liège qui ont gentiment accepté de juger ce travail et d'être membres du jury de soutenance.

Je remercie sincèrement le Professeur Jean Pierre Laurenti de l'Université de Metz, pour sa grande sympathie à mon égard et pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également le Professeur Jean-Georges Gasser, Directeur du Laboratoire de Physique des Liquides et Interfaces, de m'avoir toujours témoigné bienveillance et sympathie.

L'ensemble de ces travaux a été réalisé en étroite collaboration avec mon ami Mohammed Ferhat à qui je témoigne ma profonde reconnaissance.

Je remercie chaleureusement mes amis Mohammed Madjet et Olivier Pagès pour l'amabilité avec laquelle ils ont toujours accepté de me rendre service et pour leur soutien qui ne m'a jamais fait défaut.

En outre, je conserve un souvenir très agréable des discussions scientifiques passionnées avec mon amie Wassila Sekkal.

Que mes amis, Caroline L., Cécile C., Danielle F., Nassima B., Ali S., Fouad E. et Norrédine R., trouvent l'expression de ma profonde gratitude pour leur soutien durant toute la durée de réalisation de cette thèse. Et je ne saurais clore cet avant-propos sans exprimer ma reconnaissance à tout ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

I	Introduction	5
1	Aperçu sur les méthodes de calcul de la structure électronique	8
II	Techniques de calcul de premier principe	9
1.1	Théorie de la densité fonctionnelle	10
1.2	Solution des équations de Kohn-Sham à une seule particule . . .	12
1.3	Procédure de résolution des équations de Kohn Sham	13
III	Les pseudopotentiels et les ondes planes	15
1.4	Pourquoi les ondes planes ?	16
1.5	Les Pseudopotentiels	17
1.5.1	La construction de Phillips-Kleinman	17
1.5.2	Le pseudopotentiel à norme conservée	19
1.5.3	La norme conservée avec des ondes planes	22
1.5.4	La transformation de Kleinman Bylander	23
1.5.5	Les pseudopotentiels ultra-lisses (le formalisme)	24
1.5.6	Les pseudopotentiels ultra-lisses (la génération)	26
1.6	Problématique de l'énergie d'échange et de corrélation	27
1.6.1	Modèle de Hedin et Lundqvist	28
1.6.2	Modèle de Ceperley et Alder	28

1.6.3	Paramétrisation du modèle de Ceperley et Alder	29
IV	Méthode du pseudopotentiel empirique	31
V	Méthode des liaisons fortes (tight-binding)	34
VI	Calcul de la densité de charge électronique	36
2	L'ionicité et la pression de transition de phase structurale	42
VII	Le caractère ionique vu par la densité de charge électronique	43
2.1	Position du problème et aperçu historique	44
2.1.1	Modèle de Phillips	44
2.1.2	Modèle de Garcia et Cohen	45
2.2	Modèle proposé	46
2.2.1	Enoncé du modèle d'ionicité	46
2.2.2	L'idée	51
VIII	Corrélation entre la pression de transition structurale et l'ionicité	61
3	Etude des propriétés structurales et optiques d'une variété de composés IV-IV: SiC, SiSn et GeSn	70
IX	Introduction	71
X	Propriétés électroniques et structurales de SiC	73

XI	Propriétés optiques de SiSn et de GeSn	81
4	Etude des propriétés électroniques et structurales des composés III-V, II-VI et de leurs alliages	88
XII	Avant-propos	89
XIII	Propriétés de la structure électronique et du réseau de l'alliage semi- conducteur $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$	91
XIV	Propriétés électroniques et structurales de l'alliage semiconducteur $\text{C}_x(\text{BN})_{1-x}$	100
XV	Effets du désordre sur les propriétés électroniques et optiques dans $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$	111
5	Application des méthodes du pseudopotentiel et des liaisons fortes aux CuX (X=Cl, Br, I)	117
XVI	Préambule	118
XVII	Propriétés structurales de CuCl: une étude de premier principe	122
XVIII	Le caractère ionique vu par la densité de charge dans les halogénures cuivreux	127
XIX	Calcul des propriétés élastiques de CuCl	135
6	Etude de matériaux à comportements particuliers: Les borures	141

XX	Introduction	142
XXI	Propriétés électroniques et effets des hautes pressions sur BSb	144
6.1	Propriétés électroniques et structurales du BSb	145
6.2	L'effet des hautes pressions sur BSb	148
XXII	Effets de l'insertion d'impuretés légères de type hydrogène dans le BP	151
7	Vers un nouveau matériau à base d'azote : TiN	161
XXIII	Introduction	162
XXIV	Structure électronique	164
XXV	Densité de charge et facteur d'ionicté	168
8	Conclusion	172

Introduction

Cette thèse a été conçue dans le but de déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques d'une grande variété de semiconducteurs à liaisons tétraédriques, allant des plus covalents aux plus ioniques, des semiconducteurs de type IV-IV aux semiconducteurs de type I-VII.

Pour cela, nous avons utilisé un large éventail de méthodes de calcul, allant de l'empirique au premier principe en passant par le semi-empirique. Cette diversité de méthodes nous a permis d'optimiser des résultats relatifs à chaque propriété étudiée.

La puissance prédictive de ces théories permettant le calcul de la structure électronique est impressionnante et permet de répondre à des questions d'ordre général du type: Comment est assurée la cohésion d'un solide ? Où sont les électrons dans un solide ? Pourquoi existe-t-il des structures distinctes pour différents éléments? Pourquoi les solides se comportent-ils comme des isolants, des semi-métaux ou des métaux? Quelle est l'origine des propriétés optiques et électroniques des solides?

La notion d'ionicté est la grandeur fondamentale dans la compréhension de toutes les propriétés des semiconducteurs. Nous montrons, dans ce travail, que cette notion n'est pas essentiellement liée au nombre des électrons de valence présents dans chaque atome, mais aussi à la taille de l'atome lui même. L'exemple le plus édifiant est celui du SiC dans la série des semiconducteurs IV-IV. Bien que les deux atomes présentent le même nombre d'électrons de valence, l'ionicté est importante. Cette dernière notion a été étendue à l'ensemble de la famille $A^N B^{8-N}$ (N est le nombre des électrons de valence). Nous avons pu la corrélérer à la densité de charge à travers une relation empirique. Nous avons également utilisé cette notion pour la prédiction des transitions de phase structurales et des propriétés élastiques des semiconducteurs. Les résultats obtenus sont très encourageants.

Par ailleurs, nous étudions les propriétés structurales d'un ensemble de semiconducteurs dans le but de déterminer les coefficients de compressibilité et les paramètres d'équilibre ainsi que les transitions qui peuvent s'opérer d'une structure à une autre. Ceci sera réalisé grâce à des calculs de type pseudopotentiels *ab initio* en jouant, tantôt sur la valeur de l'énergie maximale tantôt sur la méthode de génération du pseudopotentiel.

Afin de modéliser le potentiel d'alliage pour un certain nombre de semiconducteurs, nous faisons appel à l'approximation du cristal virtuel (VCA). L'effet du désordre sera ainsi établi

et expliqué. Les résultats sont consolidés par des calculs de la structure de bande, des densités d'états ou de la fonction diélectrique.

En complément, nous étudierons le rôle de l'insertion d'une impureté légère de type hydrogène dans les sites vacants de la structure zinc blende de BP. Les résultats montrent qu'il est en général possible de changer, soit la directivité de la structure de bande, soit le passage d'un semiconducteur vers un semi-métal. Ce changement est le fondement de ce qu'on appelle l'ingénierie de la structure de bande.

Vous trouverez dans cette thèse un rappel sur les méthodes du pseudopotentiel empirique, *ab initio*, et des liaisons fortes (tight-binding), ainsi que le calcul de la densité de charge électronique. Ceci constitue le thème du premier chapitre.

Le chapitre 2 est basé sur l'étude de la liaison chimique dans les semiconducteurs. Nous établissons un nouveau modèle d'ionité. Une notion que nous avons pu utiliser pour la prédiction de la transition de phase structurale sous pression.

Le chapitre 3 concerne les semiconducteurs de type IV-IV. Nous étudions les propriétés électroniques et structurales de SiC ainsi que les propriétés optiques de SiSn et de GeSn.

Le chapitre 4 traite de la structure électronique et de l'effet du désordre dans les alliages IV-IV, III-V et II-VI: $C_x(BN)_{1-x}$, $(AlN)_x(SiC)_{1-x}$, $ZnSe_xTe_{1-x}$. Nous montrons, en effet, que de telles combinaisons peuvent donner lieu à de nouveaux matériaux potentiellement intéressants au plan des applications technologiques (gap, rigidité, constantes d'élasticité).

L'objet du chapitre 5 est le traitement de la problématique du niveau d du cuivre dans les composés I-VII (halogénures de cuivre). L'étude a été faite par 3 méthodes différentes: le pseudopotentiel empirique de type non local, le pseudopotentiel *ab initio* et par les liaisons fortes.

Le chapitre 6 se consacre aux propriétés électroniques et structurales de BSb, et à l'effet de l'insertion d'une impureté légère de type hydrogène dans le BP.

Le chapitre 7 concerne la prédiction des propriétés fondamentales d'un nouveau matériau à base d'azote: le TiN.

Nous discuterons dans la conclusion des objectifs et des résultats de cette thèse.

Chapitre 1

Aperçu sur les méthodes de calcul de la structure électronique

Techniques de calcul de premier principe

1.1 Théorie de la densité fonctionnelle

Les simulations de premier principe, utilisant la théorie de la densité fonctionnelle et en particulier l'approximation de la densité locale, se sont révélées fiables et facilement utilisables dans la théorie de la matière condensée.

La théorie de la matière condensée et la science des matériaux sont fondamentalement concernées par la compréhension et l'exploitation des propriétés de systèmes constitués par des électrons en interaction avec les noyaux atomiques.

Le développement de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et la démonstration de sa facilité d'utilisation ainsi que l'exactitude de l'approximation de la densité locale (LDA) constituent une importante découverte en physique de la matière condensée.

Il est important de noter que la DFT de Hohenberg et Kohn [1] avait prédit la LDA, qui fut développée et appliquée par Slater [3] et ses collaborateurs (voir Slater [4]). En dépit de cela, l'impact de la LDA sur la physique de l'état solide demeura limité jusqu'à la fin de 1970, lorsque beaucoup de calculs ont montré la faisabilité et l'exactitude de l'approche dans la détermination des propriétés des solides (Zunger et Freeman [5] et Moruzzi et al. [6]). Il existe à présent d'excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [7], Callaway et March [8], Dreizler et Provincia [9] Parr et Yang [10]).

La DFT et la LDA sont basées sur le théorème de Hohenberg et Kohn. Ces auteurs établissent que l'énergie totale E d'un système de spins non polarisés d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée rigoureusement comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique, ρ .

$$E = E[\rho] \tag{1.1}$$

Ils ont également montré que la vraie densité de l'état fondamental est la densité que minimise $E[\rho]$, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi des fonctionnelles de la densité de l'état fondamental. Malheureusement, le théorème de Hohenberg-Kohn ne donne aucune estimation de la forme de $E[\rho]$, l'utilité de la DFT dépendrait alors de la découverte d'approximations suffisamment exactes. Pour cela, la fonctionnelle inconnue, $E[\rho]$ est écrite comme étant l'énergie totale de Hartree plus une autre, fonctionnelle inconnue, appelée la fonctionnelle

de l'échange et de corrélation (XC), $E_{xc}[\rho]$.

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{ei}[\rho] + E_H[\rho] + E_{ii}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.2)$$

où $T_s[\rho]$ est l'énergie cinétique d'une seule particule, et $E_{ei}[\rho]$ l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons et le noyau. $E_{ii}[\rho]$ représente l'interaction entre noyaux, et $E_H[\rho]$ la composante de Hartree de l'énergie d'interaction électron-électron.

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} \quad (1.3)$$

Dans la LDA, $E_{xc}[\rho]$ est écrit sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3r \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (1.4)$$

où $\epsilon_{xc}(\rho)$ est approché par une fonction locale de la densité, qui reproduit habituellement l'énergie connue du gaz électronique dont la distribution est supposée uniforme.

Parmi les voies prometteuses de la LDA nous trouvons l'approximation du gradient généralisé (GGA). Dans cette approximation, une expression similaire à l'équation (1.4) est utilisée, mais avec $\epsilon_{xc}(\rho)$ remplacée par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient, $\epsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$. La logique voudrait qu'une meilleure description résulte de l'incorporation d'informations additionnelles contenues dans le gradient local (Langreth et Mehl [12], Becke [14], Perdew et al. [15] et les références incluses)

Kohn et Sham [2] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités de 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} . En particulier, ils ont montré que la densité exacte est donnée par la solution auto-cohérente d'une série d'équations de Schrödinger, connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham (KS), avec un potentiel dépendant de la densité :

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\varphi_i(r) = \epsilon_i\varphi_i(r) \quad (1.5)$$

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

$$\rho(r) = \sum_{occ} \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (1.6)$$

Les φ_i sont des orbitales à une particule, ϵ_i les valeurs propres correspondantes, T l'opérateur énergie cinétique, V_{ei} le potentiel coulombien dû au noyau, V_H le potentiel de Hartree et V_{xc} le potentiel d'échange et de corrélation.

V_H et V_{xc} dépendent de ρ

$$V_H = e^2 \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} \quad (1.7)$$

et

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho(r)} \quad (1.8)$$

Pour résoudre les équations (1.5) et (1.6), la densité doit être trouvée afin de décrire un potentiel effectif qui reproduira les orbitales une fois inséré dans l'équation de Schrödinger. Ainsi, pour résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs particules, en utilisant la DFT, nous réduisons le problème à une série d'équations à une particule avec une procédure auto-cohérente. En se basant sur la DFT, les équations de KS à une particule peuvent être résolues séparément dans une grille d'échantillonnage de points de haute symétrie de la zone de Brillouin, et les orbitales résultantes sont utilisées pour construire la densité de charge.

1.2 Solution des équations de Kohn-Sham à une seule particule

Les orbitales de KS peuvent être décrites par :

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (1.9)$$

où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ les coefficients du développement. L'énergie peut être écrite en utilisant les valeurs propres d'une seule particule afin d'éliminer la fonctionnelle inconnue, $T_s[\rho]$.

$$E[\rho] = E_{ii}[\rho] + \sum_{occ} \epsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int d^3r \rho(r) (V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r)) \quad (1.10)$$

où la sommation est prise sur toutes les orbitales occupées. ρ , V_H et V_{xc} sont donnés par les équations précédentes.

1.3 Procédure de résolution des équations de Kohn Sham

La résolution de ces équations se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure 1.1. On commence alors par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire : $(H - \epsilon_i S)C_i = 0$ (H étant la matrice Hamiltonienne, S la matrice de recouvrement). La nouvelle densité de charge ρ_{out} est ainsi 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 :

$$\rho(r) = \sum_{occ} \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (1.11)$$

$\varphi_i(r)$ étant donnée par l'équation (1.9).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (1.12)$$

i représente la i^{eme} itération, α est un paramètre de mixage. Pour des valeurs de α suffisamment petites, il y a convergence. Cependant, le rayon de convergence doit être petit, et le devient rapidement quand la taille de la cellule unitaire augmente, en particulier pour les systèmes métalliques. En conséquence, des efforts considérables ont été développés pour séparer des procédures de mixage plus sophistiquées, en utilisant les informations des itérations précédentes afin d'accélérer la convergence. La plus connue de ces méthodes est celle de Broyden (Broyden, [13]).

Celle-ci représente une approche hiérarchique de l'optimisation. La diagonalisation peut être

vue comme une optimisation; c'est l'étape du premier niveau de l'hierarchie. Le niveau suivant, qui peut être aussi considéré comme une optimisation (minimisation de la différence entre les densités d'entrée et celles de sortie) est la recherche d'une densité de charge auto-cohérente.

Les vecteurs propres exacts de l'Hamiltonien à une particule sont calculés (à partir de l'équation de Schrödinger), à chaque étape de l'itération auto-cohérente, incluant les précédentes itérations pour lesquelles la densité de charge est médiocre. Cependant, tout ceci n'a qu'un faible intérêt, les seuls vecteurs propres pertinents sont ceux pour lesquels la densité de charge est auto-cohérente. Dans les premières itérations, les vecteurs propres approximatifs peuvent bien servir. Les vecteurs propres et la densité de charge d'entrée doivent être vus comme des quantités indépendantes qui seront optimisées (nous rappelons qu'au minimum, les valeurs d'entrée et de sortie sont égales).

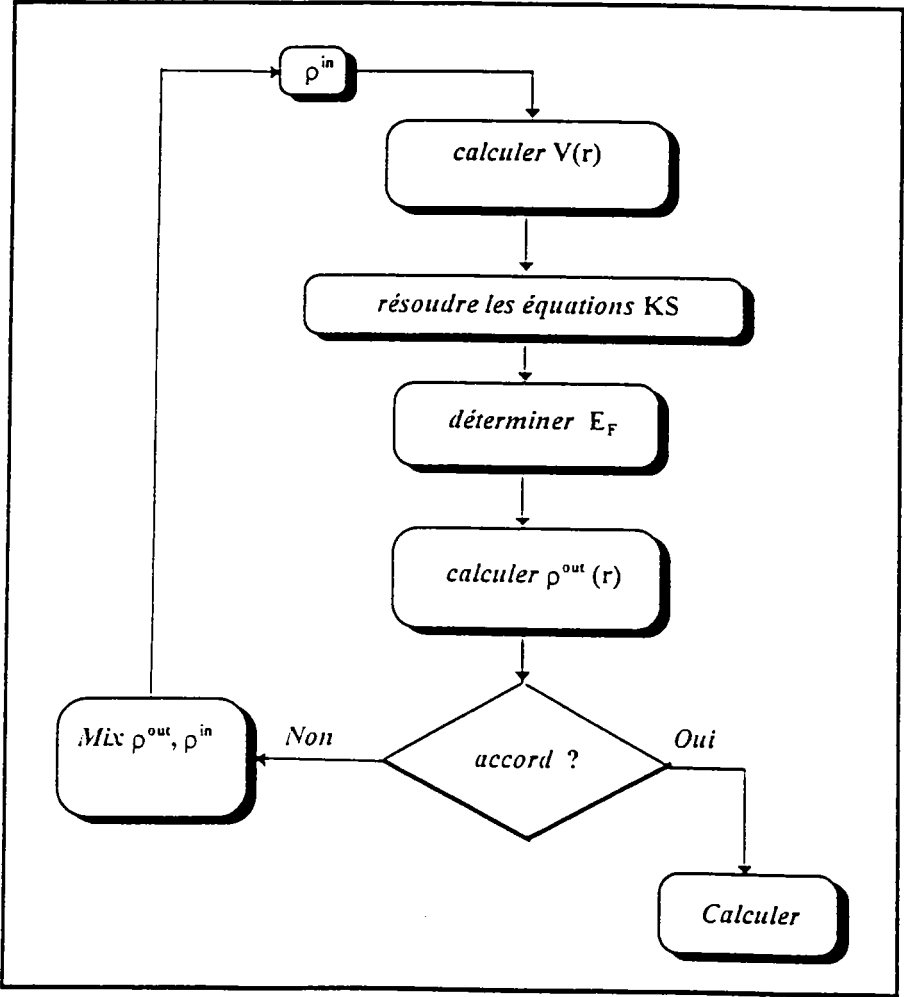


Figure 1.1: Diagramme bloc de la théorie de la densité fonctionnelle

Les pseudopotentiels et les ondes planes

Le lecteur trouvera un grand nombre d'articles sur le sujet et le détail de cette théorie. Nous recommandons particulièrement: Payne et al. [16] pour une revue sur la méthode Car Parinello et les méthodes dérivées, Pickett [17], Cohen [18], et l'article de Devreese et Van Camp [19] pour les méthodes des pseudopotentiels en général.

1.4 Pourquoi les ondes planes ?

Les ondes planes dans un cristal sont représentées par les fonctions d'ondes de Bloch qui satisfont aux conditions de périodicité du réseau direct. Elles sont de la forme :

$$\varphi_k(r + R_L) = e^{ik \cdot R_L} \varphi_k(r) \quad (1.13)$$

où R_L est un vecteur du réseau direct. La solution la plus générale est:

$$\varphi_k(r) = e^{ik \cdot r} \sum_G C_G(k) e^{iG \cdot r} \quad (1.14)$$

$$= e^{ik \cdot r} W(k, r) \quad (1.15)$$

où G sont les vecteurs du réseau réciproque.

Les ondes planes sont utilisées pour la description de l'électron presque libre (NFE). Cependant, les solides sont bâtis avec des électrons et des noyaux en interaction à travers un potentiel coulombien. Malgré cela, en se basant sur la théorie de Fermi des liquides (FLT), les excitations électroniques au voisinage de l'énergie de Fermi se comportent comme des quasi-particules indépendantes, avec des masses et des intensités normalisées, sans interaction aux faibles énergies. De cette façon, la FLT joue un rôle important pour le calcul des structures des bandes. Les potentiels de Hartree et celui d'échange et de corrélation représentent l'interaction d'un électron avec les autres électrons de valence et leur contribution est faible devant le potentiel coulombien.

Ceci permet aux fortes interactions avec les électrons du coeur et ceux du noyau de s'affronter. Dans la plupart des cas, les électrons du coeur sont très fortement liés, et ne répondent

pas effectivement aux mouvements des électrons de valence. Ainsi, ils peuvent être considérés comme étant essentiellement immobiles.

Ceci est l'essence même de l'approximation du pseudopotentiel: Le fort potentiel du coeur est remplacé par un pseudopotentiel, à partir duquel la fonction d'onde φ^{PS} de l'état fondamental représente toutes les fonctions d'onde des électrons de valence en dehors du rayon du coeur sélectionné. Pour plusieurs éléments, les pseudofonctions d'onde résultantes φ^{PS} sont tout à fait lisses et peuvent être bien représentées en utilisant uniquement quelques ondes planes G . Ainsi, les ondes planes deviennent une base simple et d'efficacité raisonnable pour les pseudofonctions d'onde, c'est ce qui est à l'origine de leur popularité.

Bien sûr, il y a un prix à payer. C'est le besoin de générer et d'utiliser un pseudopotentiel, plutôt que le potentiel cristallin réel. En fait, la complexité de la méthode est transférée à partir du calcul lui-même à la génération du pseudopotentiel. Par ailleurs, les états du coeur sont fixés dans une configuration atomique de référence. L'approximation du coeur figé, comme on la nomme, est généralement fiable, mais empêche l'extension de quelques éléments avec les états du coeur.

1.5 Les Pseudopotentiels

1.5.1 La construction de Phillips-Kleinman

L'approche du pseudopotentiel prend ses origines dans la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) (Herring [20]), dans laquelle les fonctions d'onde de valence sont développées en utilisant une base consistante d'ondes planes orthogonalisées avec les états du coeur φ_c .

$$\phi_{OPW}(k + G) = \phi_{PW}(K + G) - \sum_{\alpha c} \langle \varphi_c | \phi_{PW}(K + G) \rangle \varphi_c \quad (1.16)$$

où ϕ_{PW} est une onde plane, ϕ_{OPW} l'OPW correspondante, la somme est sur tous les états du coeur et des atomes, ainsi l'atome d'indice φ_c a été supprimé.

Un pseudopotentiel en relation avec ce qu'on vient d'écrire peut être construit de la façon suivante:

Considérons H comme étant l'Hamiltonien d'origine avec les fonctions d'onde du coeur et

de valence φ_c et φ_v .

Maintenant considérons les pseudo-états:

$$\varphi_v^{PS} = \varphi_v + \sum_{\alpha c} a_{vc} \varphi_c \quad (1.17)$$

avec $a_{vc} = \langle \varphi_c | \varphi_v^{PS} \rangle$.

Appliquons H, nous obtenons

$$H |\varphi_v^{PS}\rangle = \epsilon_v |\varphi_v\rangle + \sum_{\alpha c} a_{vc} |\varphi_c\rangle \quad (1.18)$$

$$= \epsilon_v |\varphi_v^{PS}\rangle + \sum_{\alpha c} a_{vc} (\epsilon_c - \epsilon_v) |\varphi_c\rangle \quad (1.19)$$

où ϵ_c et ϵ_v sont respectivement les valeurs propres de coeur et de valence. Ainsi, en utilisant la définition de a_{vc} ,

$$\left[H + \sum_{\alpha c} (\epsilon_v - \epsilon_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \right] \varphi_v^{PS} = \epsilon_v^{PS} \varphi_v^{PS} \quad (1.20)$$

les pseudo-états satisfont donc l'équation de Schrödinger avec la nouvelle forme du potentiel:

$$V^R = \sum_{\alpha c} (\epsilon_v - \epsilon_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \quad (1.21)$$

où V^R diffère du terme d'un potentiel normal du fait que c'est une énergie dépendante de ϵ_v . L'addition de V^R au potentiel original V, contenu dans l'Hamiltonien, produit le pseudopotentiel de Phillips-Kleinman (Phillips et Kleinman [21]) V^{PK} .

$$V^{PK} = V + V^R \quad (1.22)$$

A l'extérieur de la région du coeur, V^{PK} devient égal à V puisque les vecteurs d'onde du coeur disparaissent. Ainsi, il y a quelques valeurs de rayons r_c autour d'un atome pour lesquels la contribution de ce même atome à V^R est négligeable. De plus, la construction est linéaire en ce sens qu'il y a une contribution additive séparée et indépendante de la part de chaque

atome α . Ceci est important puisque la contribution répulsive est additive dans le coeur. Le pseudopotentiel est généralement plus faible que le potentiel d'origine, donnant une convergence satisfaisante du développement en ondes planes des pseudofonctions d'ondes.

1.5.2 Le pseudopotentiel à norme conservée

L'efficacité et la sophistication des pseudopotentiels se sont développées considérablement depuis la construction de Phillips-Kleinman. Cette évolution a été motivée en vue des buts suivants:

(1) Décrire les pseudo-fonctions d'ondes par un nombre fini d'ondes planes avec lesquelles la convergence peut être atteinte.

(2) Augmenter leur transférabilité (cela signifie qu'un pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée doit reproduire les autres avec exactitude).

(3) Reproduire par la pseudodensité de charge (la densité de charge construite en utilisant les pseudofonctions d'onde) la densité de charge de valence aussi exactement que possible. Le concept de la norme conservée (Topp et Hopfield [22], Starkloff et Joannopoulos, [23]) a permis la réconciliation du conflit de ces deux buts. Avec les pseudopotentiels à norme conservée, les pseudofonctions d'onde (et potentiel) sont construites de façon à être égales aux fonctions d'ondes de valence exactes (et potentiel) en dehors d'un certain rayon du coeur, r_c . A l'intérieur de r_c , les pseudofonctions d'onde diffèrent des vraies fonctions d'ondes, mais la norme est contrainte d'être la même. Ceci se traduit par :

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^{PS*}(r) \varphi^{PS}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r) \varphi(r) \quad (1.23)$$

où les fonctions d'onde se rapportent aux références atomiques et où la symétrie sphérique est imposée. Bien sûr, la fonction d'onde et la valeur propre sont différentes pour les différents moments l .

Une mesure de la transférabilité est conditionnée par les dérivées logarithmiques à r_c de tous les électrons et par les pseudofonctions d'onde, φ et φ^{PS} . L'égalité imposée pour $r \geq r_c$ assure que les dérivées logarithmiques à r_c sont aussi égales pour la configuration atomique d'origine :

$$\frac{1}{\varphi^{PS}(r_c, E)} \frac{d\varphi^{PS}(r_c, E)}{dr} = \frac{1}{\varphi(r_c, E)} \frac{d\varphi(r_c, E)}{dr} \quad (1.24)$$

La transférabilité est alors définie pour la rangée de l'énergie E pour laquelle l'équation précédente est prise. Cependant, en utilisant le théorème de Green (voir Shaw et Harrison, 1967 [11], pour plus de détails) nous avons,

$$\frac{-\partial}{\partial E} \frac{\partial}{\partial r} \ln \varphi(r_c, E) = \frac{1}{r_c^2 \varphi^*(r_c, E) \varphi(r_c, E)} \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r, E) \varphi(r, E) \quad (1.25)$$

Cette méthode a été établie par Hamann en 1979 [24] et affinée par Bachelet, Hamann et Schlüter (BHS) en 1982 [25]. Ces derniers calculent les pseudopotentiels exacts de tous les éléments du tableau périodique. En 1980, Kerker [26] présente une autre approche qui donne des pseudopotentiels de qualité comparable. Cette approche donne de simples représentations analytiques des pseudofonctions d'onde à l'intérieur du rayon r_c .

La méthode de calcul de BHS a été très efficace car elle a séparé les calculs *ab initio* de la génération des pseudopotentiels. La procédure de base de BHS utilisée pour la construction des pseudopotentiels à norme conservée est indiquée sur la figure 1.2 (non relativiste; voir BHS pour le cas relativiste).

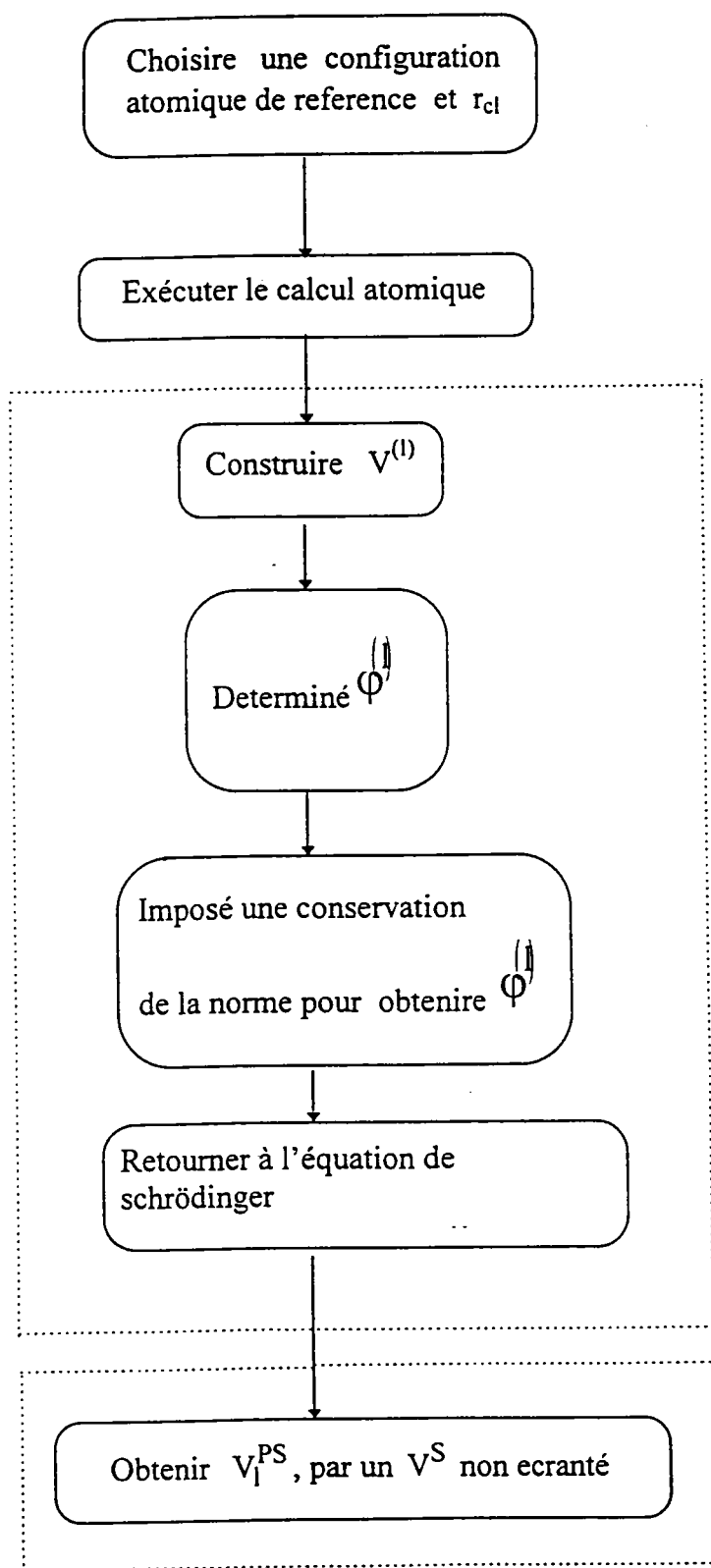


Figure 1.2: Procédure de BHS pour générer le pseudopotentiel à norme conservée.

L'exactitude, la transférabilité et l'efficacité du pseudopotentiel, V^{PS} , sont testés en comparant les calculs atomiques effectués par le pseudopotentiel et avec ceux utilisant l'ensemble des électrons dans plusieurs configurations.

Les relations de BHS et Kerker ont été modifiées pour améliorer les pseudopotentiels résultants, en termes de transférabilité et d'efficacité (Vanderbilt [27], Shirley et al.[28], Rappe et al. [29], Troullier et Martins [30], voir également Kresse et al. [31]). Fondamentalement, ces modifications exploitent la flexibilité du choix de la pseudofonction d'onde (et donc du bon pseudopotentiel) avec r_c .

1.5.3 La norme conservée avec des ondes planes

Le pseudopotentiel de type BHS [25] relatif à la forme semi-locale est décrit pour chaque valeur de l , par

$$V^{PS} = \sum_l V_l^{PS} \hat{P}_l \quad (1.26)$$

où $\hat{P}$ est l'opérateur de projection du moment angulaire et où la sommation est faite sur toutes les valeurs de l . Le potentiel V_l^{PS} converge rapidement quand l augmente, dans ce cas on peut l'écrire sous la forme suivante:

$$V^{PS} = V^{LOC}(r) + \sum_{l=0}^{l_{\max}} \tilde{V}_l^{PS} \hat{P}_l \quad (1.27)$$

où V^{LOC} est un potentiel local et $l_{\max}$ a typiquement pour valeur 1 ou 2. Les contributions des éléments matriciels des composantes semi-locales du pseudopotentiel sont:

$$\frac{1}{\Omega} \int dr e^{-i(k+G).r} V_l^{PS}(r) \hat{P}_l e^{i(k+G').r} = \frac{2l+1}{\Omega} 4\pi P_l(\cos \gamma) \int dr r^2 V_l^{PS}(r) J_l(|k+G|r) J_l(|k+G'|r) \quad (1.28)$$

où

$$\cos \gamma = \frac{(k+G).(k+G')}{|k+G| |k+G'|} \quad (1.29)$$

Les P_l sont les polynômes de Legendre. Pour des raisons de simplicité, l'origine est prise au centre des atomes (le facteur de structure est introduit si l'atome est déplacé de son origine). Les éléments matriciels ne dépendent pas seulement de la différence $G - G' = (k + G) - (k + G')$, mais aussi de l'énergie. Ainsi, pour n ondes planes, on aura $n(n+1)/2$ termes à calculer. Le nombre d'ondes planes est proportionnel au volume de la cellule et au nombre d'atomes pris séparément dans les éléments matriciels.

1.5.4 La transformation de Kleinman Bylander

En 1982, Kleinman et Bylander [32] ont surmonté la difficulté introduite par le calcul des ondes planes en développant une transformation qui permet de modifier la fonction locale V^k :

$$\sum_l V_l^{PS}(r) \hat{P}_l = V^k(r) + \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle \delta V_l(r) \langle Y_{lm}| \quad (1.30)$$

où l'opérateur de projection est exprimé sous la forme d'harmoniques sphériques et $\delta V = V^k + V_l^{PS}$. La non localité de V^{NL} est remplacée par un terme semi-local V^{SL} , tel que

$$V^{NL} = \sum_{lm} \frac{|\delta V_l \varphi_{lm}^{PS}\rangle \langle \varphi_{lm}^{PS} \delta V_l|}{\langle \varphi_{lm}^{PS} | \delta V_l | \varphi_{lm}^{PS} \rangle} \quad (1.31)$$

où φ_l^{PS} est la pseudofonction d'onde incluant la dépendance angulaire pour l'état de référence, avec le choix $V_l^{NL} |\varphi_l^{PS}\rangle = V_l^{SL} |\varphi_l^{PS}\rangle$

Avec cette forme, les éléments matriciels deviennent très simples à manipuler, car,

$$\langle G | V | G' \rangle = \sum_j \langle G | V_j \rangle \langle V_j | G' \rangle \quad (1.32)$$

et

$$V = \sum_j |V_j\rangle \langle V_j| \quad (1.33)$$

Grâce à cette forme de pseudopotentiel de KB, les éléments matriciels $\langle G | V_j \rangle$ sont rapidement calculés, ainsi le temps de calcul diminue rapidement pour évaluer les nombreuses d'intégrales.

1.5.5 Les pseudopotentiels ultra-lisses (le formalisme)

En 1990 Vanderbilt [33] (Laasonen et al. [34]) a proposé un nouveau concept de la norme conservée. Dans cette nouvelle approche, les pseudofonctions d'onde sont supposées être égales aux fonctions d'ondes de tous les électrons à l'extérieur de r_c comme pour les pseudopotentiels à norme conservée, mais à l'intérieur de r_c , elles sont le plus lisse possible. Afin de réaliser ceci, la contrainte de la conservation de la norme est supprimée. Quoique ceci introduise quelques complications, il est possible de diminuer l'énergie maximum des ondes planes (cutoff) utiles pour les calculs, en particulier une grande valeur de r_c peut être utilisée dans cette nouvelle approche. La complication qui en résulte est double. D'un côté, comme les pseudofonctions sont égales aux fonctions d'ondes de tous les électrons (ils ont donc la même norme) dans la région interstitielle, mais ne possèdent pas la même norme à l'intérieur de r_c , elles sont nécessairement non normalisées. Ceci introduit un recouvrement non trivial dans l'équation séculaire. D'un autre côté, la pseudodensité de charge n'est pas obtenue par le calcul de $\sum \varphi^* \varphi$ comme c'était le cas avec les pseudopotentiels à norme conservée. Ceci produit, en plus, une mauvaise densité de charge. Un terme plus grand a donc besoin d'être ajouté dans la région du coeur. Une autre conséquence, moins importante cependant est la relaxation de la norme conservée qui entraînera une moins grande transférabilité des pseudopotentiels.

Cependant, les pseudopotentiels de Vanderbilt ont été utilisés dans des calculs à grande échelle, pour lesquels le coût de génération des pseudopotentiels est négligeable comparé au coût du calcul total. Dans l'approche de Vanderbilt, l'énergie totale est donnée par:

$$E = \sum_{occ} \langle \varphi_j | T + V^{NL} | \varphi_j \rangle + \int d^3r V^L(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + E_{xc}[\rho] + E_{ii} \quad (1.34)$$

où T est l'opérateur énergie cinétique, V^L la composante locale du pseudopotentiel, V^{NL} la composante non locale du pseudopotentiel de Vanderbilt, et les φ_j les pseudo-fonctions d'ondes. La forme séparable non locale complète pour V^{NL} , est

$$V^{NL} = \sum_{mn} D_{nm}^{(0)} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (1.35)$$

où, pour la simplicité, seulement un atome est considéré. Le pseudopotentiel est caractérisé par les fonctions β_m , les coefficients $D_{nm}^{(0)}$ et la composante locale $V^L(r)$. La partie angulaire des β_m est représentée par des harmoniques sphériques. Les fonctions radiales du temps (typiquement 1 ou 2 sont utilisées pour chaque lm) disparaissent en dehors du coeur r_c .

Comme nous l'avons déjà signalé, la pseudodensité de charge est donnée par le carré des pseudo-fonctions d'onde plus une contribution à l'intérieur des sphères.

$$\rho(r) = \sum_{occ} \left[\varphi_j^*(r) \varphi_j(r) + \sum_{mn} Q_{nm}(r) \langle \varphi_j | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \varphi_j \rangle \right] \quad (1.36)$$

où les $Q_{nm}(r)$ sont les fonctions locales déterminées durant la génération du pseudopotentiel. Appliquons le principe variationnel aux trois équations précédentes, l'équation séculaire est

$$H |\varphi_j\rangle = \epsilon_j S |\varphi_j\rangle \quad (1.37)$$

avec

$$H = T + V_{xc}(r) + V_H(r) + V^L(r) + \sum_{mn} D_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (1.38)$$

et

$$S = 1 + \sum_{mn} q_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (1.39)$$

où 1 indique l'opérateur identité et

$$q_{nm} = \int_{\alpha} d^3r Q_{nm}(r) \quad (1.40)$$

est l'intégrale prise sur toute la sphère définie par r_c . Les D_{nm} sont les $D_{nm}^{(0)}$ avec un terme d'écran :

$$D_{nm} = D_{nm}^{(0)} + \int_{\alpha} V(r) Q_{nm}(r) \quad (1.41)$$

où V indique le potentiel local, donné par le pseudopotentiel local plus les potentiels

d'échange et de corrélation et celui de Hartree.

1.5.6 Les pseudopotentiels ultra-lisses (la génération)

L'approche de Vanderbilt [33] (Laasonen et al. [34]) pour générer des pseudopotentiels ultra-moux commence avec les calculs atomiques effectués pour tous les électrons dans une configuration de référence. Pour chaque moment angulaire, une base (typiquement de 1 à 3) d'énergies de référence, E_{lj} , est choisie engendrant la rangée sur laquelle les états de bande seront calculés. L'équation de Schrödinger radiale est alors résolue avec r_c à chaque E_{lj} , donnant des solutions $\varphi_{lmj}(r) = u_{lj}(r)Y_{lm}(r)$. Pour chaque $\{lmj\}$, une fonction d'onde lisse, $\phi_{lmj}(r) = \hat{u}_{lj}(r)Y_{lm}(r)$ est générée pour une contrainte fortement lissée à φ_{lmj} en r_c . De la même façon, un potentiel local lisse, V^L , qui raccorde le potentiel de tous les électrons à l'extérieur de r_c est déterminé. Par la suite les orbitales :

$$|\chi_{lmj}\rangle = [E_{lj} - T - V^L(r)] |\phi_{lmj}\rangle \quad (1.42)$$

sont construites. Comme, ϕ et V^L sont respectivement égaux à φ et au potentiel global en dehors de r_c , les φ satisfont l'équation de Schrödinger à E_{lj} . χ est nul à l'extérieur de r_c . A présent les $Q_{nm}(r)$ peuvent être construites puisque nous savons qu'elles doivent être prises en compte pour évaluer la différence entre la vraie densité de charge et $\phi^*\phi$.

$$Q_{nm}(r) = \varphi_n^*(r) \varphi_m(r) - \phi_n^*(r) \phi_m(r) \quad (1.43)$$

où n et m sont pris sur tous les $\{lmj\}$. En pratique, le lissage doit être appliqué aux Q_{nm} dans le but de faciliter l'utilisation du calcul des densités de charge. Si ceci est réalisé, le lissage est construit pour préserver les moments des Q_{nm} d'origine. De la même façon, nous pouvons construire le $|\beta_n\rangle$:

$$|\beta_n\rangle = \sum_m (B^{-1})_{mn} |\chi_m\rangle \quad (1.44)$$

avec $B_{nm} = \langle \phi_n | \chi_m \rangle$.

Les composantes résultantes du pseudopotentiel, V^L et D_{nm} , sont déterminées par l'identité,

$$\left[T + V + \sum_{nm} D_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \right] |\phi_n\rangle = E_n \left[1 + \sum_{nm} q_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \right] |\phi_n\rangle \quad (1.45)$$

qui sont retenues si

$$D_{nm} = B_{nm} + E_m q_{nm} \quad (1.46)$$

Une importante particularité de ce pseudopotentiel est le fait que comme les procédés d'itérations sont auto-cohérents, la contribution de l'augmentation de charge à l'intérieur de la sphère change avec les fonctions d'onde. Cette charge contribue au potentiel utilisé dans les équations de Kohn-Sham. Comme cette contribution est décrite comme étant une partie du pseudopotentiel, on peut estimer que le pseudopotentiel se développe durant le calcul. Dans tous les cas, l'évolution de l'augmentation de la charge et sa contribution au potentiel permettent de grandes valeurs de r_c (donnant des pseudopotentiels très lisses) qui seront utilisées dans la construction de Vanderbilt, sans sacrifier l'exactitude du calcul.

1.6 Problématique de l'énergie d'échange et de corrélation

La difficulté dans le calcul du pseudopotentiel réside dans le choix du terme d'échange et de corrélation, il reflète la complexité du système à N corps aux multiples interactions entre les électrons. De ce fait, plusieurs approches ont été formulées, dont nous décrivons les plus usuelles.

Pour le terme d'échange et de corrélation, on définit un potentiel V_{xc} :

$$V_{xc}(r, n) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} = \epsilon_{xc}(r, n) + \int dr' n(r') \frac{\delta \epsilon_{xc}(r', n)}{\delta n(r)} \quad (1.47)$$

La densité en r est homogène, la densité locale est définie par:

$$\epsilon_{xc}(r, n) \longrightarrow \epsilon_{xc}^{LD}(n(r))$$

où $\epsilon_{xc}^{LD}(n)$ est une fonction simple de n . L'équation précédente devient:

$$V_{xc}^{LD}(n) = \epsilon_{xc}^{LD}(n) + n \frac{d\epsilon_{xc}^{LD}(n)}{dn} \quad (1.48)$$

1.6.1 Modèle de Hedin et Lundqvist

Une des approximations les plus utilisées est celle de Hedin et Lundqvist [35] . Dans ce modèle, les termes d'échange et de corrélation sont déterminés séparément. Le terme d'échange est défini par:

$$\epsilon_x^{LD}(r_x) = \frac{-3e^2}{4\pi}(3\pi^2n)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} \quad (1.49)$$

où r_s est le paramètre du gaz d'électrons vérifiant la condition:

$$\frac{4\pi}{3}(r_s a_B)^3 = \frac{1}{n} \quad (1.50)$$

et le terme du potentiel d'échange devient:

$$V_x^{LD}(r_s) = \epsilon_x^{LD}(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\epsilon_x^{LD}(r_s)}{dr} = \frac{4}{3}\epsilon_x^{LD}(r_s) \quad (1.51)$$

L'énergie de corrélation résultante a la forme:

$$\epsilon_c^{HL}(r_s) = -\frac{Ce^2}{2} \left[(1+x^3) \log(1+\frac{1}{x}) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (1.52)$$

avec $C=0.045$, $x=\frac{r_s}{A}$ et $A=21$.

Le potentiel de corrélation est:

$$V_c^{HL} = \epsilon_c^{HL}(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\epsilon_c^{HL}(r_s)}{dr_s} = -\frac{Ce^2}{2} \log(1+\frac{1}{x}) \quad (1.53)$$

1.6.2 Modèle de Ceperley et Alder

Des résultats remarquables ont été obtenus pour un gaz d'électrons par Ceperley et Alder [36] qui utilisèrent la technique de Monte-Carlo quantique. Cette énergie de corrélation a été adaptée par Vosko, Wik et Nusair [37] sous la forme:

$$\epsilon_c^{VWN}(r_s) = \frac{Ae^2}{2} \left\{ \log\left(\frac{y^2}{Y(y)}\right) + \frac{2b}{Q} \tan^{-1}\left(\frac{Q}{2y+b}\right) \right\} \quad (1.54)$$

$$-\frac{by_0}{Y(y_0)} \left[\log \left[\frac{(y-y_0)^2}{Y(y_0)} \right] + \frac{2(b+2y_0)}{Q} \text{Tan}^{-1} \left(\frac{Q}{2y+b} \right) \right] \quad (1.55)$$

où $y=r_s^{1/2}$, $Y(y)=y^2 + by + c$, $Q=(4c-b^2)^{1/2}$, $y_0=-0.10498$, $b=3.72744$, $c=12.93532$ et $A=0.062181$

Le potentiel correspondant est:

$$V_c^{VWN}(r_s) = \epsilon_c^{VWN}(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\epsilon_c^{VWX}(r_s)}{dr_s} \quad (1.56)$$

avec

$$r_s \frac{d\epsilon_c^{VWN}(r_s)}{dr_s} = A \frac{e^2}{2} \frac{e(y-y_0) - by_0y}{(y-y_0)(y^2 + by + c)} \quad (1.57)$$

Dans la forme de VWN le choix des valeurs de r_s est : 10, 20, 50. Le calcul est très précis avec une marge d'erreur de 0.05 mRy. L'approche de Wigner [38], améliorée par Pine [39], tout aussi précise, est stipulée comme suit:

$$\epsilon_c^W(r_s) = -e^2 \frac{W_1}{r_s + W_2} \quad (1.58)$$

$$V_c^W(r_s) = -e^2 W_1 \frac{(2/3)r_s + W_2}{(r_s + W_2)^2} \quad (1.59)$$

où $W_1=0.88$ et $W_2=7.79$.

1.6.3 Paramétrisation du modèle de Ceperley et Alder

Le modèle de Ceperley et Alder [36] n'étant pas utilisable dans les calculs dans sa forme primitive, la paramétrisation de l'énergie d'échange et de corrélation de Perdew et Zunger [40] de ce modèle a permis son exploitation quasi-directe dans les calculs de l'énergie totale dans la LDA. Cette paramétrisation s'établit comme suit:

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (1.60)$$

où l'énergie d'échange est donnée par:

$$E_x = -\frac{0.4581652}{r_s} \quad (1.61)$$

et l'énergie de corrélation par:

$$E_c = \frac{-0.1432}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad \text{pour } r_s \geq 1 \quad (1.62)$$

$$= -0.048 + (0.0311 + 0.002r_s) \ln(r_s) - 0.0116r_s \quad \text{pour } r_s < 1 \quad (1.63)$$

r_s est le terme relatif à la densité

$$n(r) = \left(\frac{4\pi}{3} r_s^3\right)^{-1} \quad (1.64)$$

et où le potentiel d'échange et de corrélation doit vérifier la relation suivante:

$$V_{xc}[n(r)] = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} = \frac{\partial [n(r) \epsilon_{xc}(r)]}{\partial n(r)} = E_{xc} - \frac{r_s}{3} \frac{dE_{xc}}{dr_s} \quad (1.65)$$

Le modèle de Ceperley et Alder, paramétrisé par Perdew et Zunger, offre des avantages sur les autres approches pour les raisons suivantes:

- (i) Les résultats de Ceperley et Alder sont basés sur un échantillonnage stochastique d'une solution exacte de l'interaction d'un gaz d'électrons.
- (ii) Leurs résultats interpolés par Perdew et Zunger sont acceptables dans la limite des faibles et des fortes densités.
- (iii) Une extension à la prise en compte de la polarisation des spins est possible.

Méthode du pseudopotentiel empirique

Nous allons brièvement décrire cette méthode pour les semiconducteurs et les semi-métaux. Notons qu'elle peut être aussi utilisée pour les isolants et les métaux.

Les facteurs de forme $V(G)$ obtenus, soit à partir des fonctions d'ondes atomiques, soit en ajustant les données optiques des atomes, sont considérés comme approximatifs. Ces facteurs de forme sont alors utilisés dans l'équation de Schrödinger, qui est résolue pour la structure de bande $E(K)$. Lorsque la structure de bande est obtenue, elle peut être utilisée pour le calcul de la réflectivité optique $R(\omega)$. La courbe $R(\omega)$ possède généralement une structure correspondant à la bande interdite dans $E(K)$. Le $R(\omega)$ calculé peut être comparé au $R(\omega)$ expérimental et on en déduit les $V(G)$ exacts et par suite les vrais pseudopotentiels. On peut alors, en utilisant les fonctions d'onde, calculer ainsi la densité de charge électronique.

La figure 1.3 montre le diagramme logique de cette méthode.

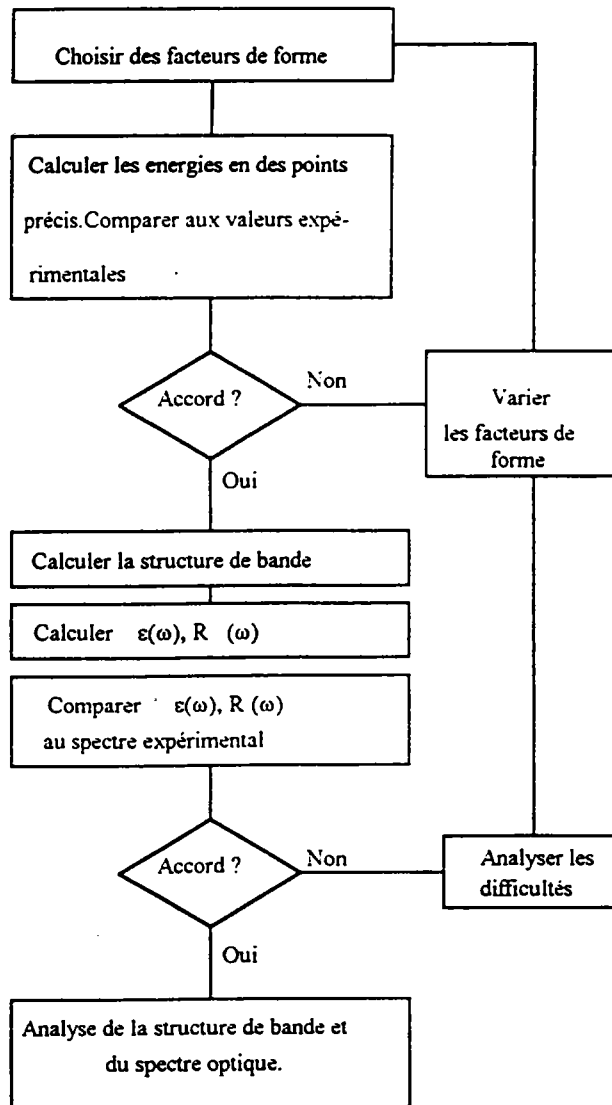


Figure 1.3: Diagramme logique de la méthode des pseudopotentiels empiriques

Méthode des liaisons fortes

(tight-binding)

L'approximation des liaisons fortes est une technique semi-empirique. Elle permet le calcul des structures de bande et utilise des paramètres de l'énergie atomique et un développement des fonctions d'onde électronique sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO). Dans cette méthode LCAO, le problème de base est de trouver les éléments de la matrice de l'Hamiltonien entre les différents états de base, comme dans l'article original de Slater et Koster [41]. Les éléments de matrice peuvent alors être écrits entre les fonctions de base s, p, d, en considérant toutes les interactions possibles.

Nous avons utilisé (voir notre travail sur les propriétés élastiques de CuCl) un Hamiltonien de tight-binding dans une structure zinc-blende, similaire à celui utilisé par Ren et al. [42]. Dans ce travail, nous avons négligé l'effet de l'interaction spin-orbite. Pour une base de fonctions quasi-atomiques localisées dans la cellule unitaire en R_i , $|n, b, k\rangle$, les états sont du type de Bloch :

$$|n, \vec{b}, \vec{k}\rangle = N^{-1/2} \sum_{i,b} \exp \left[j \left(\vec{k} \vec{R}_i + \vec{k} \vec{v}_b \right) \right] |n, \vec{b}, \vec{R}_i\rangle \quad (1.66)$$

Ici, le nombre quantique n est pris sur les orbitales s, p_x , p_y , p_z , d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{y^2-z^2}$, $d_{3z^2-r^2}$. L'indice b désigne le site a (pour l'anion) ou c (pour le cation). Les positions de l'anion sont R_i , les positions du cation sont $R_i + v_i$, δ désigne le symbole de Kronecker.

Nous avons,

$$v_b = \delta_{c,b}(a_L/4)(111),$$

avec a_L , le pas du réseau. L'équation de Schrödinger pour la fonction de Bloch $|\vec{k}, \lambda\rangle$ est,

$$\left[H - \varepsilon(\vec{k}, \lambda) \right] |\vec{k}, \lambda\rangle = 0 \quad (1.67)$$

ou pour la base:

$$\sum_{m,b'} \left\{ \langle n, \vec{b}, \vec{k} | H | m, \vec{b}', \vec{k} \rangle - \varepsilon(k, \lambda) \delta_{n,m} \delta_{b,b'} \right\} \langle m, \vec{b}', \vec{k} | \vec{k}, \lambda \rangle = 0 \quad (1.68)$$

L'Hamiltonien résultant (13×13) dans une base des états fortement liés du vecteur d'onde $\vec{k}$ est donné dans la référence [42].

Calcul de la densité de charge électronique

La fonction d'onde d'un électron de valence dans un cristal n'est pas une entité observable mais elle permet d'obtenir des résultats, i. e. des grandeurs physique observables. En effet le carré de son module est interprété comme la densité de probabilité de trouver l'électron dans une région de l'espace cristallin : c'est la densité de charge électronique.

Ce concept de probabilité de présence de l'électron a été envisagé pour la première fois dans l'étude de la molécule d'hydrogène: Il a été constaté que la distribution de charge électronique 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.

Par ailleurs, la périodicité d'un cristal conduit à une fonction d'onde dépendant à la fois des bandes d'énergie et du vecteur d'onde de Bloch. C'est à partir de ces considérations que la densité de charge devient un moyen pratique et judicieux pour l'interprétation et l'analyse d'un nombre considérable de propriétés des matériaux.

La compréhension des propriétés des solides, de l'origine de leurs structures et de leurs liaisons est due principalement à la connaissance des énergies et des fonctions d'ondes de l'électron. Ceci revient à déterminer les valeurs propres et les vecteurs propres de l'équation de Schrödinger,

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.69)$$

La valeur propre (ou énergie) de cette équation, conduit à la théorie de bande électronique à partir de laquelle on obtient les états énergétiques $E(k)$ d'un électron dans le solide comme des fonctions des vecteurs d'ondes électroniques k . Les courbes de $E(k)$ informent sur la réponse des solides aux champs électriques et magnétiques, ainsi qu'à d'autres excitations externes dans la gamme de fréquences du domaine optique. Quant au vecteur propre, il correspond à la fonction d'onde électronique.

La densité électronique est définie comme suit :

$$\rho(r) = 2 \sum_{n,k} |\Psi_{n,k}(r)|^2 \quad (1.70)$$

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

La densité de charge est $e.\rho(r)$, où e est la charge de l'électron. Les résultats du calcul de la densité de charge peuvent être obtenus selon différentes directions et plans cristallographiques. Dans le cas des matériaux $A^N B^{8-N}$ qui cristallisent généralement dans une structure de type zinc-blende (figure 1.4), la densité de charge est mieux représentée:

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

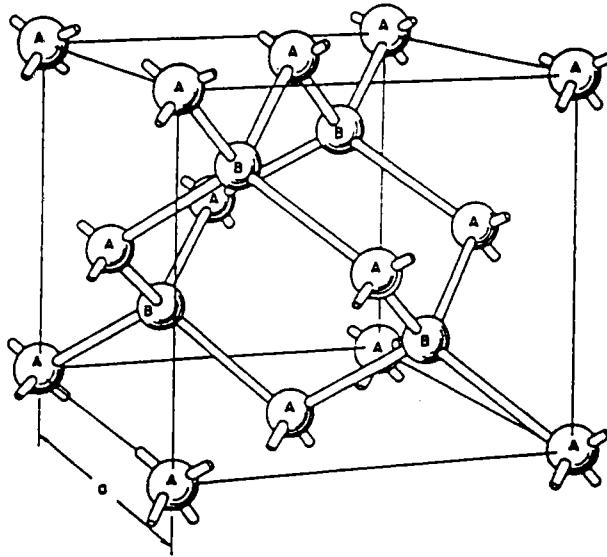


Figure 1.4: Structure cristalline d'un semiconducteur de type zincblende.

Soit selon le plan $(1\bar{1}0)$ qui contient les deux atomes dans des cellules adjacentes (figure 1.5). Suivant ces deux directions, nous aurons le maximum d'informations sur la nature de la liaison.

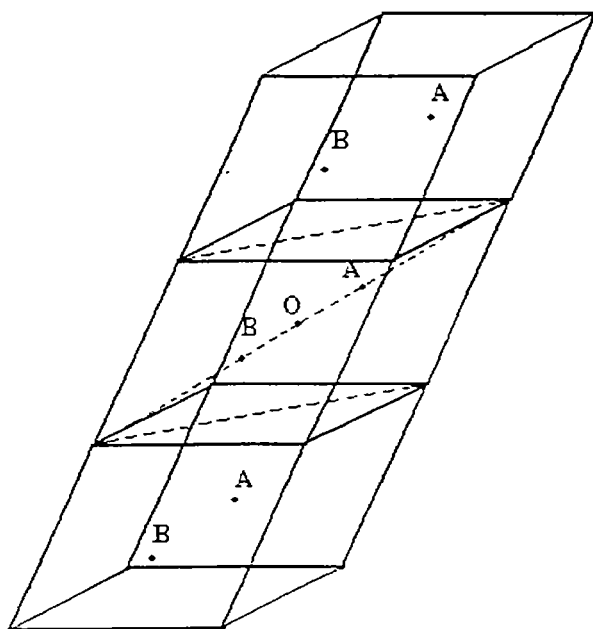


Figure 1.5: Présentation de trois cellules primitives (la plus petite unité pour la structure C. F. C.) montrant les positions des atomes A et B, le plan $(1\bar{1}0)$ ainsi que la direction $\langle 111 \rangle$.

Les structures de bandes énergétiques des semiconducteurs $A^N B^{8-N}$ sont, pour la plupart, connues en détail, principalement à partir des calculs effectués par la méthode du pseudopotentiel [43]. La densité de charge des électrons de valence, correspondant à la distribution spatiale des électrons est l'une des informations importantes des états de valence. Les composantes de Fourier de la densité de charge sont directement liées aux facteurs de structure obtenus par diffraction des rayons X. La densité de charge est aussi une exploration de la qualité des fonctions d'ondes et des potentiels utilisés dans le calcul des bandes énergétiques.

Yang et Coppens [45] ont calculé la densité de charge électronique de valence de Si en utilisant des valeurs expérimentales très précises des facteurs de structure. Les densités de charge résultantes montrent une distribution covalente des électrons de valence. Le contour de la liaison montre une forte concentration au centre de la liaison Si-Si. Chelikowsky et Cohen [44] ont utilisé la méthode du pseudopotentiel pour la détermination de la densité de charge de valence de Si, qu'ils ont comparée aux résultats expérimentaux de Yang et Coppens. Le maximum de la valeur de la densité de charge se situe au centre de la liaison, ce qui est en

accord avec les résultats de ces derniers. L'approche du pseudopotentiel de Walter et Cohen [46] donne aussi des résultats similaires. Ces densités de charge théoriques montrent une distribution sphérique approchée des électrons de valence autour du centre de la liaison. Néanmoins, la différence reste considérable entre le contour théorique et expérimental. Afin de construire la densité de charge expérimentale, Yang et Coppens utilisent un grand nombre de facteurs de structure, ce qui donne l'allongement de la forme de la liaison.

Dans le but d'étudier théoriquement la contribution de ces facteurs de structure à la forme de la liaison, il est nécessaire de calculer la vraie fonction d'onde de valence à partir de la pseudofonction d'onde qui doit être elle même obtenue avec exactitude. Dans la théorie du pseudopotentiel la vraie densité de charge $\rho(r)$ est donnée par l'équation (2.70), en utilisant la fonction orthogonalisée des fonctions du coeur Ψ_{ck} :

$$\Psi_{nk}(r) = N_{nk} \left[\Phi_{nk}(r) - \sum_c \langle \Psi_{ck} | \Psi_{nk} \rangle \Psi_{ck}(r) \right] \quad (1.71)$$

où N_{nk} est la constante de normalisation. L'approximation sur Ψ_{ck} est considérée comme étant la somme de Bloch des orbitales ioniques du coeur. La pseudofonction d'onde Φ_{nk} est développée en termes de fonctions d'ondes planes comme suit:

$$\Phi_{nk} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_{nk}(r) e^{i(k+G).r} \quad (1.72)$$

où G est le vecteur du réseau réciproque, et Ω le volume cristallin. Les coefficients C_{nk} sont obtenus à partir du calcul de bande énergétique. La transformé de Fourier $\rho(G)$ de la densité électronique est donnée par:

$$\rho(G) = \frac{1}{\Omega} \int \rho(r) e^{-iGr} d^3r \quad (1.73)$$

$\rho(G)$ peut être remplacée par:

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (1.74)$$

Après construction de la fonction $\rho(r)$ à partir de l'équation (1.70), la densité de charge peut être calculée pour l'ensemble des électrons de valence, ou bien pour chaque bande n d'un état

k . La sommation sur tous les états de bande renseigne sur la contribution globale de la densité de charge à la liaison chimique, celle correspondant à l'un des états de bande nous informe sur la contribution de cette seule bande à la liaison.

Comme il existe une infinité de vecteurs k qui constituent la première zone de Brillouin, il est alors difficile d'effectuer la sommation sur les différents points de cette zone. Grâce à la méthode de Monté Carlo [47], qui est une méthode statistique générant des points aléatoires, ce problème peut être résolu avec un maximum d'exactitude. Cependant, la méthode de Monté Carlo n'est pas très pratique car elle demande beaucoup de temps pour effectuer les calculs, néanmoins elle reste une bonne référence.

On pourrait montrer que l'exactitude du calcul de $\rho(r)$ peut être assurée en utilisant seulement un petit nombre de points dans l'espace des k . Ces points peuvent être choisis de manière prescrite, et la densité de charge qui leur est associée doit être une moyenne spécifique réduisant le travail et le temps de calcul utiles. En faisant appel à la théorie des groupes, plusieurs méthodes d'approximation ont été proposées dans ce domaine, nous utiliserons celles de Chadi et Cohen [48], Baldereschi [49], et Monkhorst Pack [50].

Chapitre 2

L'ionicité et la pression de transition de phase structurale

Le caractère ionique vu par la densité de charge électronique

2.1 Position du problème et aperçu historique

Les concepts empiriques, comme l'électronégativité et l'ionicté, sont d'une importance extrême pour l'étude et la compréhension des propriétés de base des molécules et des solides. Cependant l'un des problèmes posé pour définir l'ionicté d'une liaison est la difficulté de transformer un concept qualitatif ou verbal en une formule mathématique quantitative. Pour résoudre ce problème, plusieurs méthodes ont vu le jour [51], et chacune d'elle inclue quelques approximations.

L'étude que nous abordons dans ce chapitre concerne la définition de la liaison chimique dans les semiconducteurs $A^N B^{8-N}$ à partir de la densité de charge électronique afin d'établir une nouvelle échelle d'ionicté qui sera comparée avec les autres échelles connues.

L'ionicté est définie comme étant la fraction f_i du caractère ionique ou hétéropolaire dans la liaison, comparée à la fraction f_c du caractère covalent ou homopolaire.

Par définition, ces fractions satisfont la relation:

$$f_c + f_i = 1 \quad (2.1)$$

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

2.1.1 Modèle de Phillips

Afin de définir le facteur f_i , de nombreux modèles ont été proposés. Coulson [52] a utilisé une représentation de l'ionicté basée sur les orbitales atomiques. Plus tard, en 1960, Pauling [53] a établi une définition basée sur des enthalpies de formation empirique. Ce même modèle a été amélioré en 1968 en se rapportant à l'électronégativité des éléments. En 1973, Phillips [54] a introduit un modèle diélectrique de la liaison chimique dans les cristaux $A^N B^{8-N}$, basé sur deux paramètres: les gaps homopolaire (E_h) et hétéropolaire (C). Le gap total associé à la liaison cristalline est alors de la forme:

$$E_g = E_h + iC \quad (2.2)$$

le facteur d'ionicté étant évalué de la façon suivante:

$$f_i = \left(\frac{C^2}{E_g^2} \right) \quad (2.3)$$

Plus tard, en 1987 Christensen et al. [55] ont appliqué les calculs auto-cohérents avec l'approximation de la densité locale à une formulation analogue à celle de Phillips pour définir l'ionicté.

2.1.2 Modèle de Garcia et Cohen

Garcia et Cohen (1993) [56], quant à eux, ont utilisé pour leur définition de l'ionicté la symétrie de la densité de charge dans les semiconducteurs. Sur un même profil de densité de charge ρ , ils suggèrent la décomposition de celle-ci en une partie symétrique ρ_s et une partie antisymétrique ρ_A .

$$\rho_s = 1/2[\rho(r) + \rho(-r)] \quad (2.4)$$

et

$$\rho_A = 1/2[\rho(r) - \rho(-r)] \quad (2.5)$$

Le facteur d'ionicté est alors défini comme suit:

$$f_i = \sqrt{\frac{S_A}{S_S}} \quad (2.6)$$

où

$$S_S = \frac{1}{\sigma} \int_{\sigma} \rho_s^2(r) dr \quad (2.7)$$

et

$$S_A = \frac{1}{\sigma} \int_{\sigma} \rho_A^2(r) dr \quad (2.8)$$

L'intégration est prise sur tout le volume de la maille élémentaire. Les valeurs de f_i calculées par ce modèle, de même que celles calculées à partir du modèle de Christensen et al. [55], présentent beaucoup de divergence avec celui de Phillips.

2.2 Modèle proposé

2.2.1 Enoncé du modèle d'ionicté

Notre étude est consacrée aux semiconducteurs de type $A^N B^{8-N}$ (N est le nombre des électrons de valence) qui cristallisent dans une structure diamant ($N=4$), ou zinc-blende ($N=1,2,3$). Ce sont donc les familles IV-IV, III-V, II-VI et I-VII. Leur structure est composée de deux réseaux c.f.c. décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube (figure 1.4) avec une translation de $a\sqrt{3}/4$ (a est le paramètre cristallin) selon cette diagonale. La base est formée de deux atomes identiques, situés aux positions $(0,0,0)$ et $(1/4,1/4,1/4)$.

Dans un premier temps, nous avons calculé la densité de charge pour la somme des quatre bandes de valence en utilisant l'approximation de Chadi et Cohen [48]. Les facteurs de forme utilisés, ainsi que les paramètres du réseau des matériaux étudiés sont présentés dans le tableau 1. Les figures 2.1, 2.2, et 2.3 montrent l'allure de cette densité de charge pour la somme des quatre bandes de valence, suivant la direction $\langle 111 \rangle$ et selon le plan $(1\bar{1}0)$ pour un échantillonnage de composés différents (Si, GaAs, ZnS), i.e. un IV-IV, III-V et un II-VI. Le cas des I-VII sera traité à part. Ces figures montrent, notamment suivant la direction $\langle 111 \rangle$, que la densité de charge est concentrée de façon symétrique au milieu de la liaison pour un semiconducteur purement covalent tel Si, légèrement décalée vers l'anion pour un autre partiellement covalent tel GaAs, et concentrée près de celui-ci pour un semiconducteur fortement ionique tel ZnS. Donc, plus la densité de charge est localisée près du site anionique, plus le caractère ionique est marqué. Il est à noter que la plus grande contribution ionique provient de la première bande de valence pour tous les semiconducteurs étudiés (voir figure 2.4 pour le cas de GaAs). La deuxième bande participe nettement moins à la liaison ionique, la troisième et la quatrième bande ayant des contributions de plus en plus faibles.

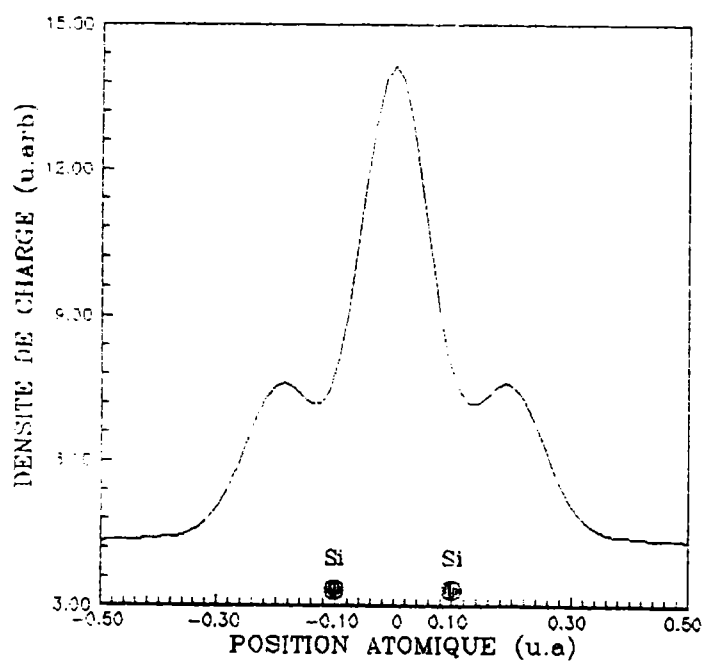
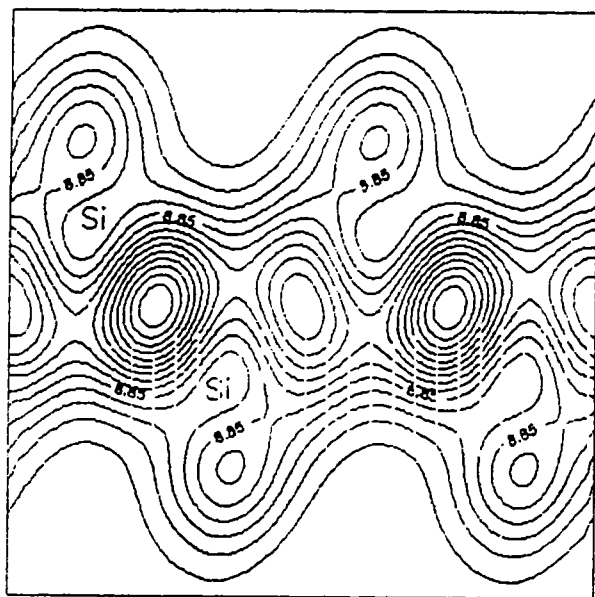


Figure 2.1: Densité de charge de Si calculée à partir de la somme des quatre bandes de valence aux points spéciaux de Chadi et Cohen; dans le plan $(1\bar{1}0)$ et le long de la direction $\langle 111 \rangle$.

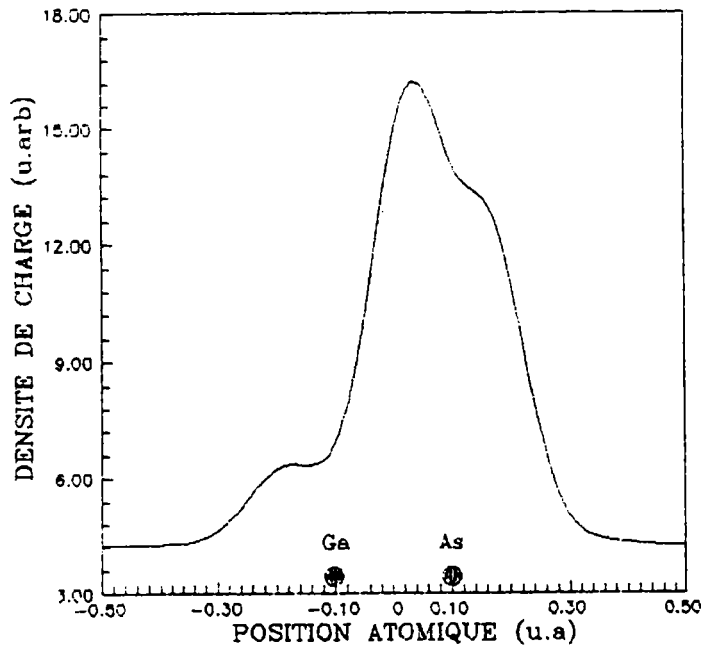
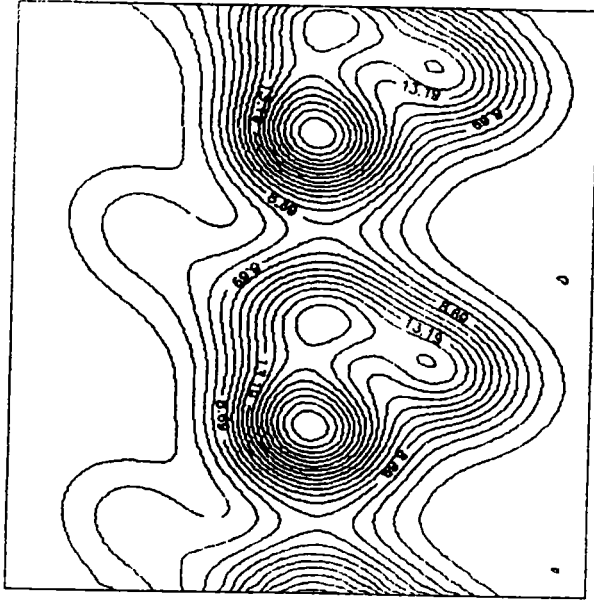


Figure 2.2: Densité de charge de GaAs calculée pour la somme des quatre bandes de valence aux points spéciaux de Chadi et Cohen; dans le plan $(1\bar{1}0)$ et le long de la direction $\langle 111 \rangle$.

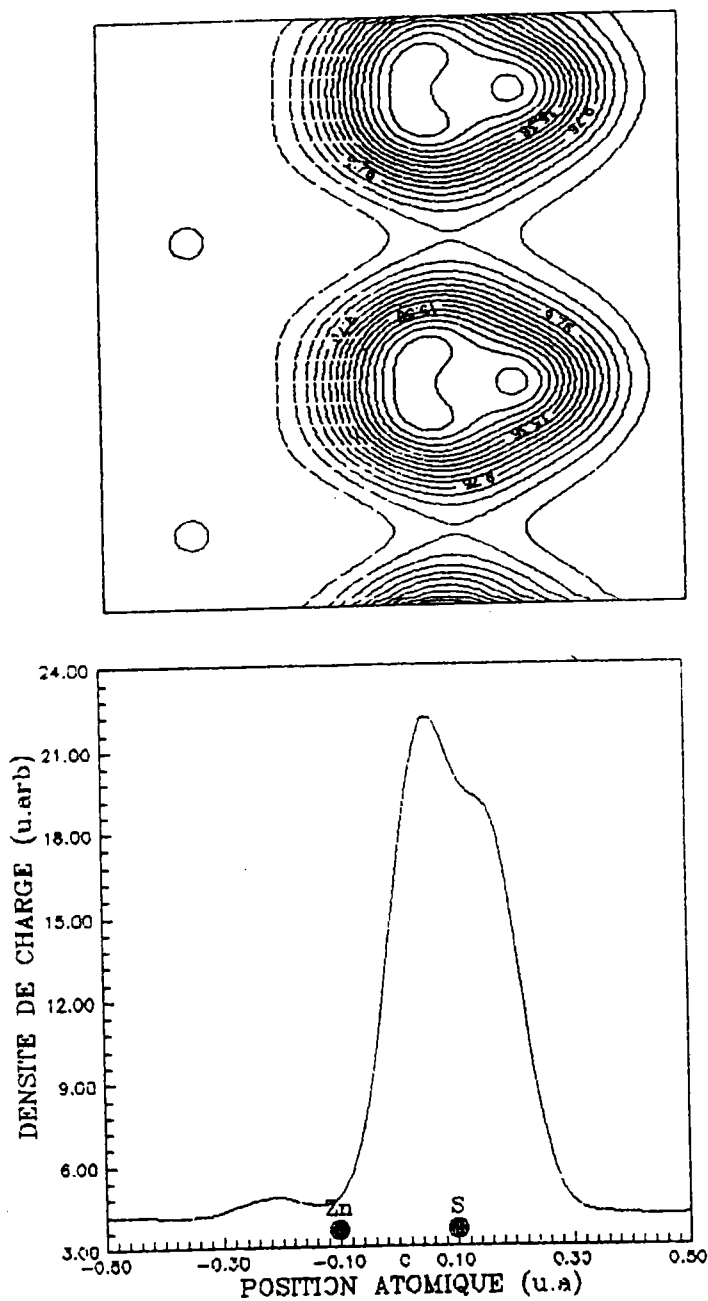


Figure 2.3: Densité de charge de ZnS calculée pour la somme des quatre bandes de valence aux points spéciaux de Chadi et Cohen; dans le plan $(1\bar{1}0)$ et le long de la direction $\langle 111 \rangle$.

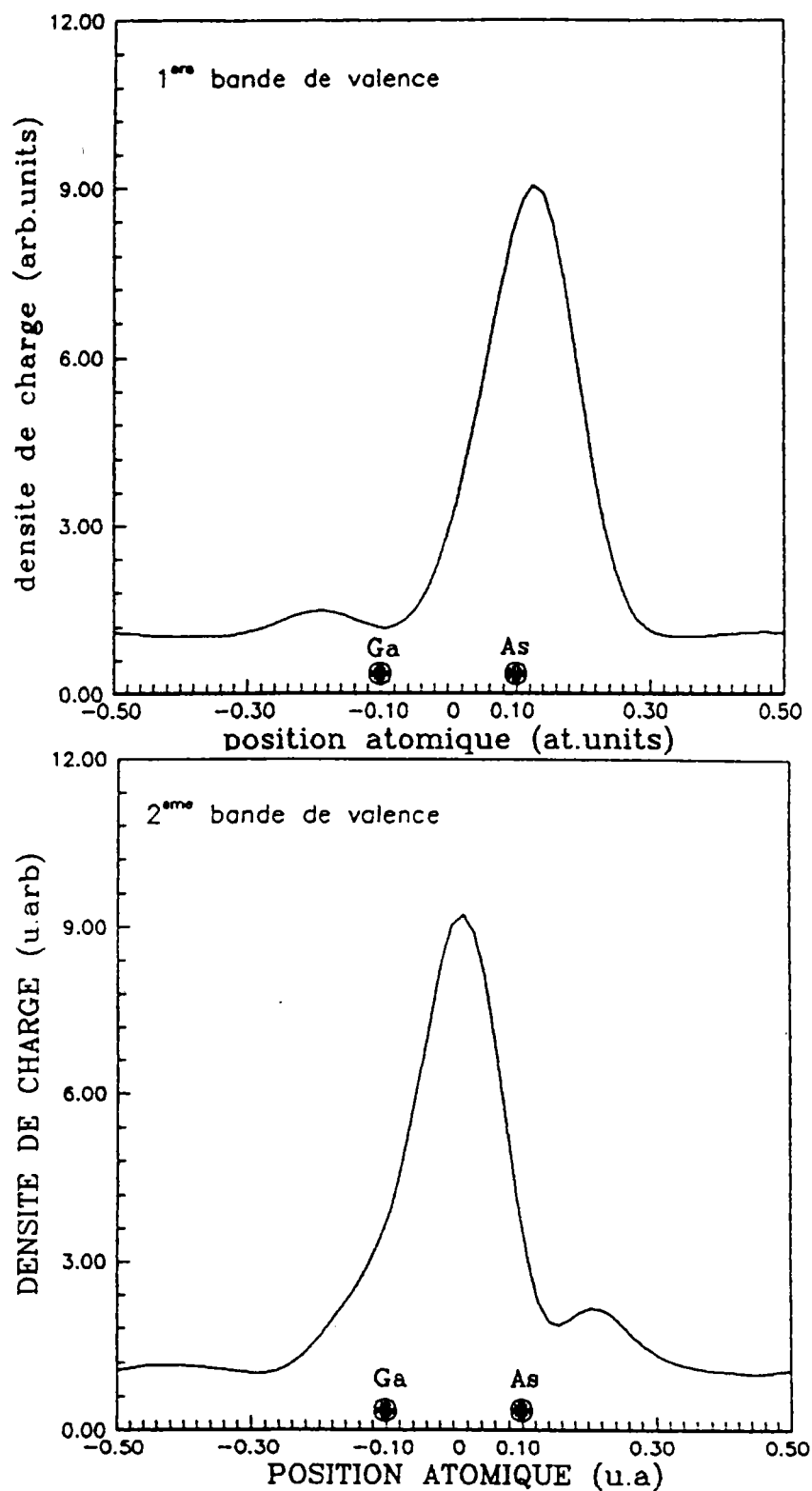


Figure 2.4: Densité de charge de GaAs calculée pour la première et la deuxième bande de valence aux points spéciaux de Chadi et Cohen; le long de la direction $\langle 111 \rangle$.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure qu'il est possible de déduire directement la nature de la liaison en se référant uniquement à la densité de charge et à sa concentration suivant la direction $\langle 111 \rangle$. La question sera de savoir comment transformer l'allure qualitative du profil de la densité de charge en une formule mathématique capable de donner avec exactitude la valeur de la contribution ionique pour chaque matériau.

2.2.2 L'idée

Comme nous l'avons déjà signalé, la densité de charge est concentrée au milieu de la liaison pour un semiconducteur purement covalent (figure 1 de l'article ci-après [57]), l'aire de la densité de charge du côté de l'anion (S_A) est exactement égale à celle du côté du cation (S_C), soit

$$S_A = S_C \implies f_i = 0$$

Par contre, pour un semiconducteur totalement ionique, toute la densité de charge sera du côté de l'anion de sorte que l'aire de cette région sera maximale, alors que celle du côté cation sera nulle,

$$S_C = 0 \implies f_i = 1$$

On s'attend alors à ce que la première surface (S_A) soit le double de la seconde (S_C) pour une ionicité moyenne,

$$S_A = 2S_C \implies f_i = 0.5$$

Compte tenu de cette remarque, le facteur d'ionicité peut être formulé comme suit,

$$f_i = \left(\frac{S_A}{S_A + \lambda S_C} \right)^\lambda \quad (2.9)$$

où λ est 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.

Les résultats trouvés [57]-[58] sont indiqués dans le tableau 2 de l'article [57], comparés aux valeurs calculées avec les autres échelles d'ionicité.

En conclusion, la distribution de charge électronique répond aux questions concernant l'origine des structures et des liaisons dans les solides. Les résultats obtenus à partir du modèle empirique que nous venons d'établir, pour le caractère ionique, sont en bon accord avec ceux donnés par les autres modèles. Notre échelle se rapproche le plus de celle de Phillips (figure 2

de l'article [57]), mais lorsque les résultats sont différents, notre échelle est alors plus proche de celle de Christensen ou de celle de Garcia.

Notre modèle présente toutefois un gros avantage qui est celui de sa simplicité, car la détermination de l'ionicté se fait directement à partir du calcul de la densité de charge électronique. En effet, l'ionicté dépend essentiellement de l'emplacement des charges, il est donc plus naturel de la calculer à partir de la densité de charge électronique que du gap ou d'autres paramètres physiques comme dans le modèle de Phillips par exemple.

Ce qui est certain, c'est qu'il n'existe pas de modèle universel. Cependant le nôtre, par sa simplicité et par sa facilité d'utilisation, nous a permis dans tous les cas d'obtenir un facteur d'ionicté acceptable. Son originalité réside dans le fait qu'il ne fait appel qu'au profil de la densité de charge suivant la direction $\langle 111 \rangle$.

phys. stat. sol. (b) **185**, 163 (1994)

Subject classification: 71.20 and 71.45; S5; S7.1; S8.1

*Computational Materials Science Laboratory, Department of Physics,
University of Sidi-Bel-Abbes¹⁾ (a),
Laboratoire d'Optique, Institut de Physique, Université d'Oran Es-Sénia²⁾ (b), and
Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences, Université de Bourgogne, Dijon³⁾ (c)*

Correlation between the Ionicity Character and the Charge Density in Semiconductors

By

A. ZAOUÏ, (a), M. FERHAT (b), B. KHELIFA (b), J. P. DUFOUR (c), and H. AOURAG (a)

Using the electronic charge densities obtained by the empirical pseudopotential method for tetrahedrally bonded semiconductors, an ionicity scale is established that is in good agreement with the Phillips ionicity scale.

1. Introduction

One of the standard concepts in solid state theory is the ionicity of the bond, this has been inherited from structure chemistry, where quantum theory has provided it with a partial interpretation. However, detailed calculations on covalent and ionic bonds have not reached the same degree of a priori completeness as can be attained in the case of metallic properties. One of the problems in defining the ionicity of a bond is the difficulty of transforming a qualitative or verbal concept into a quantitative, mathematical formula. Every definition involves some assumptions, and who can say which assumptions are more valid than others. However, many detailed calculations exist on both crystal and polyatomic molecules which are simple enough to helpfully make use of some model Hamiltonians or other restrictive assumptions and whose reliability depends on semi-empirical parameters. Phillips' [1] stimulating assumption concerning the relationship of the macroscopic characteristics of a covalent crystal (dielectric constant, structure) and the microscopic ones (band gap, covalent and atomic charge densities) is based essentially on the isotropic model of a covalent semiconductor, whereas Christensen et al. [2] performed self-consistent calculations but used model potentials which were derived from a realistic GaAs potential where additional external potentials were added to the anion and cation sites. In this way the ionicity was gradually changed, and from the theoretical charge transfers a mapping on the Phillips scale was obtained. These models achieve considerable success in unifying distinct properties. However, in general the ionicities found by Christensen tend to be somewhat larger than those of Phillips. Garcia and Cohen [3] achieved the mapping of the ionicity scale by an unambiguous procedure based on the measure of the asymmetry of the first principle valence charge distribution [4]. As for the Christensen scale, their results were somewhat larger than those of the Phillips scale.

¹⁾ Sidi-Bel-Abbes 22000, Algeria.

²⁾ Es-Sénia 31100, Algeria.

³⁾ Mirande BP 138, F-21004 Dijon Cédex, France.

In this paper, following the idea of Garcia and Cohen [3] based on the measure of the asymmetry of the total valence charge density, we have established a new empirical formula for the calculation of the ionicity f_i of a specific class of materials. The theory yields a formula with three attractive features. Only the pseudopotential form factors are required as input, the computation of f_i itself is trivial and the accuracy of the results reaches that of ab initio calculations. The latter option is attractive since it allows the consideration of hypothetical structures and the simulation of experimental conditions that are difficult to achieve in the laboratory, e.g. very high pressures.

2. Results

To achieve a scaling relation for f_i of $A^N B^{8-N}$ compound semiconductors, we have used the pseudopotential method for determining suitable charge densities. In our pseudopotential approach we have adjusted the pseudopotential form factors by a nonlinear least-squares method described elsewhere [5 to 7], in which all the parameters are simultaneously optimized under a definite criterion of minimizing the root-mean-square deviation. Optical, UPS, and XPS data are used [8 to 15]. Table 1 gives the adjusted pseudopotential form factors. An important observation for studying f_i is that the charge densities are completely different in going from Si to ZnS through GaAs (Fig. 1). Hence, the charge densities are predominantly dependent on f_i . Going along a row starting from the homopolar semiconductors, i.e. studying the sequence of IV-IV, III-V, to II-VI compounds, the ionicity increases. This well-known trend also follows from the quantitative density calculations. The bond charge

Table 1

The adjusted symmetric and antisymmetric form factors for some semiconductor compounds (in Ry), the lattice constants are given in at. units

com- pound	lattice constant	V_s [3]	V_s [8]	V_s [11]	V_A [3]	V_A [4]	V_A [11]
AlSb	11.5857	-0.20198	0.02	0.065836	0.039658	0.04	-0.009021
GaSb	11.5668	-0.198866	0.005	0.048558	0.052258	0.03	0
AlAs	10.699	-0.236869	0.02542	0.07099	0.061632	0.0625	-0.0075
AlP	10.3009	-0.210	0.040	0.080	0.13	0.08	0.015
GaAs	10.68852	-0.240326	0.0126	0.060392	0.067306	0.05	0.01
InSb	12.23525	-0.2	-0.01	0.044	0.044	0.03	0.015
GaP	10.30051	-0.228235	0.03	0.076489	0.107601	0.07	0.02
InAs	11.4156	-0.2313	0	0.055937	0.057972	0.05	0.03
InP	11.07541	-0.235	0	0.053	0.080	0.060	0.030
SiC	8.22150	-0.419	0.101	0.118	0.001	0.08	0.051
BP	8.5773	-0.373	-0.08	0.099	0.01	0.023	0.034
BN	6.83330	-0.585	0.155	0.07	0.265	0.32	-0.05
AlN	8.2593	-0.310	0.011	0.07	0.28	0.275	-0.01
GaN	8.4861	-0.34	0.018	0.07	0.27	0.243	0.04
ZnTe	11.4723	-0.22	0	0.05	0.13	0.1	0.01
ZnS	10.2249	-0.257891	0.03	0.074164	0.207435	0.14	0.04
ZnSe	10.67851	-0.218	0.029	0.064	0.139	0.062	0.016
HgTe	12.19051	-0.262	-0.035	0.05	0.1	0.042	0.02
CdS	11.021	-0.24	0.03	0.04	0.23	0.13	0.05
CdSe	11.4324	-0.23	0.01	0.01	0.19	0.12	0.05
CdTe	12.11491	-0.2	0	0.04	0.15	0.09	0.04

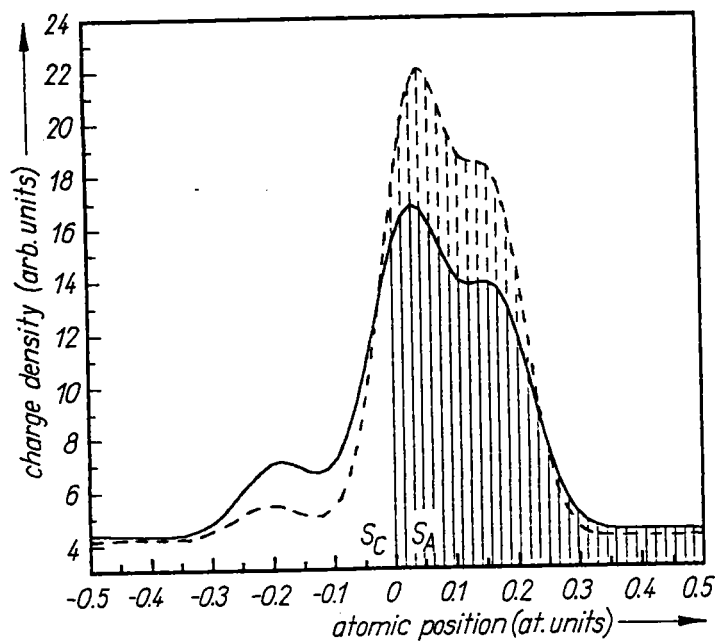


Fig. 1. The total valence charge densities along $\langle 111 \rangle$ direction for GaAs (solid line) and ZnS (dashed line) calculated using the two-point scheme of Chadi and Cohen [16]

Table 2

The calculated ionicity values compared with those of Phillips [1], Christensen et al. [2], and Garcia and Cohen [3]

compounds	f_i (calculated)	f_i [1]	f_i [2]	f_i [3]
C	0	0	0	0
Si	0	0	0	0
Ge	0	0	0	0
Sn	0	0	0	0
BP	0.120	0.006	0.001	0.085
SiC	0.140	0.177	0.394	0.475
AlSb	0.245	0.250	0.163	0.230
BN	0.462	0.256	0.383	0.484
GaSb	0.264	0.261	0.108	0.169
AlAs	0.292	0.274	0.367	0.375
AlP	0.403	0.307	0.421	0.425
GaAs	0.312	0.310	0.310	0.316
InSb	0.301	0.321	0.303	0.294
GaP	0.377	0.327	0.361	0.371
InAs	0.357	0.357	0.553	0.450
InP	0.405	0.421	0.534	0.506
AlN	0.573	0.449		0.794
GaN	0.584	0.500		0.780
ZnTe	0.684	0.609	0.560	
ZnS	0.677	0.623	0.764	0.673
ZnSe	0.639	0.630	0.740	0.597
HgTe	0.653	0.650	0.740	
CdS	0.729	0.685	0.794	
CdSe	0.737	0.699	0.841	
CdTe	0.713	0.717	0.739	

maximum, which in Si is located halfway between the atoms, moves gradually towards the anion site (As, S). The large differences in the charge density near the cation and the anion sites in (GaAs, ZnS) has led us to consider the following model. The basis of our model is that the total area under the valence charge density is divided into two parts with respect to the bond centre. S_C is the area of the cation side and S_A the area of the anion side, as seen in Fig. 1. The charge density is calculated using the two-point scheme of Chadi and Cohen [16] through the formula

$$\rho(r) = 2 \sum_n \sum_k |\psi_{nk}(r)|^2, \quad (1)$$

where n is the band index ($n = 1$ to 4), k the wave vector, and ψ_{nk} the electronic wave function.

Using these values, the above argument gives the empirical results

$$f_i = [S_A / (S_A + \lambda S_C)]^\lambda,$$

λ is a parameter separating the strongly ionic elements from the weakly ionic ones. Thus $\lambda = -1$ for elemental and III-V compound semiconductors and $\lambda = 1$ for II-VI semiconductors.

The calculated ionicity values compared with those of Phillips [1], Christensen et al. [2], and Garcia and Cohen [3] are given in Table 2. The results in Table 2 show that the ionicities calculated in our model exhibit the same chemical trends as those found in the values derived from the Phillips theory or those of Christensen et al. [2] and Garcia and Cohen [3].

We may conclude that the present ionicities calculated in a different way than the definition of Phillips are in good agreement with the empirical ionicity values as seen in Fig. 2. The

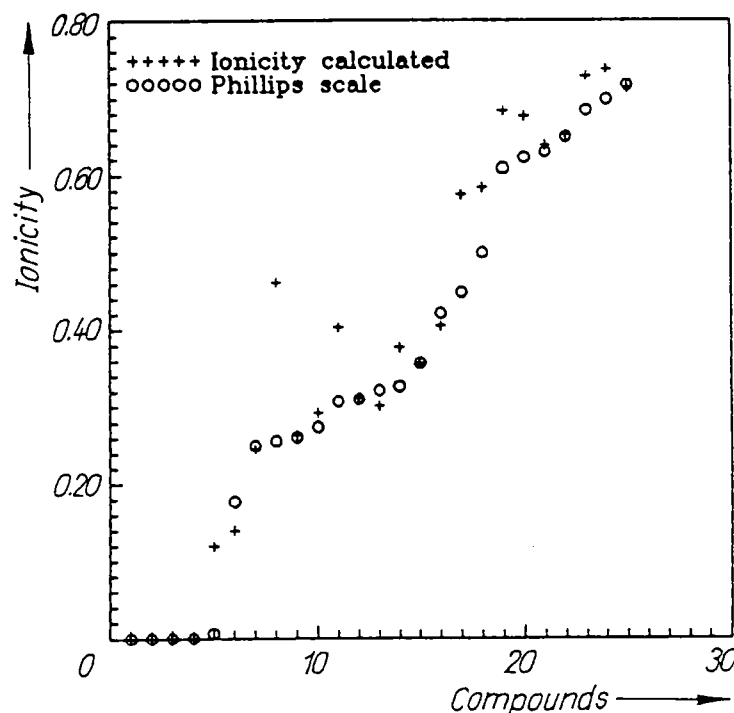


Fig. 2. The Phillips scale and our calculated ionicity scale for different semiconductor compounds (cf. Table 2)

results of our calculation are more accurate than those of Christensen et al. and Garcia and Cohen.

The investigation of the chemical trends of solid state properties appears to be an extremely useful part of modern materials research, especially when one tries to gain some information about the many interesting properties of binary compounds under pressure. Therefore, it

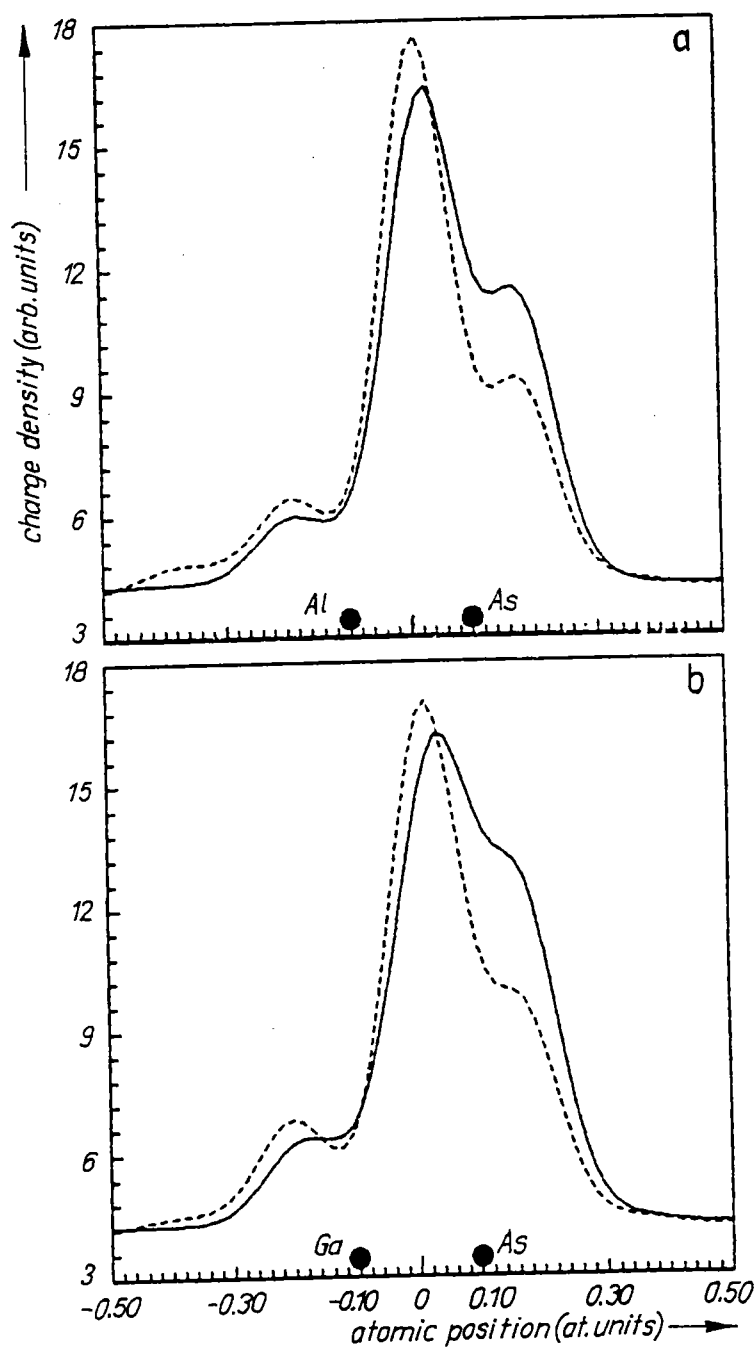


Fig. 3. a) The total valence charge densities along the $\langle 111 \rangle$ direction for a) AlAs (solid line: 0 Pa, dashed line: 125×10^8 Pa) and b) GaAs (solid line: 0 Pa, dashed line: 180×10^8 Pa)

Table 3

The ionicity values at different pressures, up to the transition pressure, along with the experimental transition pressure to the β -Sn phase

compound	f_i (at $p = 0$ Pa)	f_i (at $p = 30 \times 10^8$ Pa)	f_i (at $p = P_t$)	P_t (10^8 Pa)	P_t (10^8 Pa) exp.
GaAs	0.312	0.267	0.163	180	160 to 190 [17]
AlAs	0.292	0.241	0.159	125	120 [17]
AlSb	0.245	0.222 (at 60×10^8 Pa)	0.191	90	83 [17]

seems more fundamental to relate the high-pressure behaviour of the compounds to the type of bond between the nearest atoms by controlling the evolution of the bond character with pressure in terms of pseudocharge densities of the occupied valence bands. Thus, it is necessary to provide a real picture of the pressure-induced structural phase transitions in semiconductors from the fourfold coordinated crystal structure (zincblende) to the sixfold coordinated one. The separation between crystal structures with coordination number $N = 4$ and those with $N = 6$ is determined by the competition between the covalent sp^3 bonding and the electrostatic interaction, which in its simplest form can be represented as an ionic Madelung interaction. It was one of the successes of the dielectric theory established by Phillips [1] that it gave the possibility to ascribe, in a systematic manner, an ionicity value f_i to each compound. A specific critical value ($f_i = 0.785$) was found to provide a complete separation between the $N = 4$ and $N = 6$ structures, and a systematic classification of the structural phase transitions with pressure can be derived for each compound according to the Phillips ionicity scale.

In order to test the validity of our model, as stated in the Introduction, we have calculated the variation of the ionic character under pressure for GaAs, AlAs, and AlSb. For these three compounds, as pressure is applied, the volume decreases, and the transition to the β -Sn phase occurs at relatively low pressure.

The charge densities at different pressures for AlAs and GaAs are displayed in Fig. 3. Using our empirical formula we have calculated the ionicity values for the above three semiconductors for different pressures up to the critical transition pressure. The results are given in Table 3. We notice that the ionic character decreases as the pressure is increased, and at some critical pressure the ionic character starts to increase (P_t in Table 3). The critical pressure found in our calculations, which separates the increase and the decrease of the ionicity, is surprisingly of the same order as the experimental transition pressure (as seen in Table 3). Therefore, we may conclude that the sudden variation of the ionic character is an indication of a structural phase transition. In conclusion, the empirical model obtained for the ionicity gives results which are in good agreement with the results of other scales, and that the application of pressure demonstrates the validity of our model to predict some other physical properties of such compounds.

References

- [1] J. C. PHILLIPS, *Bonds and Bands in Semiconductors*, Academic Press, New York 1973.
- [2] N. E. CHRISTENSEN, 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. GARCIA and M. L. COHEN, *Phys. Rev. B* **47**, 4221 (1993).

- [5] T. KOBAYASI and H. NARA, Bull. Coll. Sci. Tohoku Univ. **2**, 7 (1993).
- [6] H. AOURAG, M. DRIZ, B. KHELIFA, H. NARA, and T. KOBAYASI, Mater. Chem. Phys. **36**, 77 (1993).
- [7] B. SOUDINI, H. AOURAG, N. AMRANE, M. GAMOUDI, and B. KHELIFA, Comp. Mater. Sci. **1**, 373 (1993).
- [8] L. LEY, S. KOWALCZYK, and R. A. POLLAK, Phys. Rev. Letters **29**, 1088 (1972).
- [9] R. A. POLLAK, L. LEY, and S. KOWALCZYK, Phys. Rev. Letters **29**, 1103 (1972).
- [10] L. LEY, R. A. POLLAK, and F. R. McFEELY, Phys. Rev. B **9**, 600 (1974).
- [11] W. D. GROBMAN and D. E. EASTMAN, Phys. Rev. Letters **29**, 1508 (1972).
- [12] D. E. EASTMAN, W. D. GROBMAN, and J. L. FREEOUF, Phys. Rev. B **9**, 3488 (1974).
- [13] D. E. ASPNES, Phys. Rev. Letters **28**, 913 (1972).
- [14] D. E. ASPNES and J. E. ROWE, Phys. Rev. B **7**, 887 (1973).
- [15] D. E. ASPNES and A. A. STUDNA, Phys. Rev. B **7**, 4605 (1973).
- [16] D. J. CHADI and M. L. COHEN, Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973).
- [17] A. L. RUOFF and M. A. BAUBLITZ, JR., in: Physics of Solids under Pressure, Ed. J. S. SCHILLING and R. N. SHELTON, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1981.

(Received March 30, 1994)

Corrélation entre la pression de transition structurale et l'ionicté

Etablir un nouveau modèle d'ionicté a été, certes, un résultat très encourageant. Cependant, une fois établi, la question que le lecteur pourrait éventuellement se poser est, quelle est l'utilité d'un nouveau modèle, quoique simple et naturel ?.

Ce chapitre répond, en effet, à cette question en élargissant le champ d'intérêt de la notion d'ionicté. Nous allons étudier l'évolution du caractère de la liaison chimique sous l'effet d'une pression hydrostatique.

La différence entre les structures cristallines ayant un nombre de coordination $N_c=4$ et celles avec $N_c=6$, est déterminée à partir de la prépondérance de l'un des deux : le caractère covalent présent dans les liaisons à hybridation sp^3 ; et, l'interaction électrostatique qui peut être représentée dans sa forme la plus simple, comme une interaction ionique de type Madelung.

L'un des succès de la théorie diélectrique élaborée par Phillips et Van Vachten a été d'attribuer d'une manière systématique, une valeur du facteur d'ionicté f_i pour chaque composé et de fixer une valeur spécifique critique qui permet la séparation entre les structures de coordination $N_c=4$ avec celles ayant une coordination $N_c=6$. Bien sûr, ceci implique directement l'état de stabilité de la structure cristalline qui provient évidemment de l'analyse des transitions de phase structurales induites par l'effet des pressions. L'effet de la variation de pression va donc influencer la nature de la structure cristalline des composés considérés. La liaison covalente dans les semiconducteurs est caractérisée par une accumulation de charges bien localisées au centre de la liaison, entre les sites atomiques réels du cation et de l'anion.

L'application d'une pression hydrostatique sur un cristal, va automatiquement produire une variation de volume donc une variation des paramètres du réseau cristallin qui aboutira à une transformation de la nature de la liaison cristalline.

Nous montrons ainsi que la pression de transition structurale, habituellement prédite par un calcul classique de l'énergie totale, peut être facilement déterminée à partir du comportement de l'ionicté sous une pression hydrostatique. L'étude a été réalisée sur un ensemble de matériaux III-V : AlAs, AlP, AlSb [59], GaP, GaAs, InP, InAs [60].

L'article qui suit montre la possibilité de généraliser cette approche pour tous les composés III-V. Nous utiliserons cette même approche pour confirmer la prédiction de la transition de phase structurale dans le cas du BSb.

Pour les composés purement covalents tels que C, Si, Ge et Sn, leurs facteurs d'ionicté

étant nuls initialement, il est possible de contourner le problème en faisant un alliage des deux parents initialement covalents. Il faudrait avoir la pression de transition structurale pour différentes concentrations (pour une concentration $x \neq 0$, la valeur de l'ionicté est non nulle), et enfin faire une interpolation de la courbe afin d'arriver à la valeur de la transition relative à chacun des composés parents.

Par conséquent, nous pensons qu'il est possible d'adapter l'approche que nous proposons à l'ensemble des matériaux $A^N B^{8-N}$, avec le seul problème qu'elle ne prédit qu'une seule phase à la fois.

PII S0038–1098(96)00116–0

ON THE HIGH PRESSURE STRUCTURAL PHASE TRANSITION AND THE CHEMICAL BONDING
IN III–V COMPOUNDSA. Zaoui,^a M. Certier,^a M. Ferhat^b and B. Khelifa^b^aUniversité de Metz, Institut de Physique-Electronique Chimie, Laboratoire d'Optoélectronique et de
Microélectronique, F-57078 Metz Cedex 3, France^bUniversité d'Oran Es-Sénia, Laboratoire d'Optique, 31100 Es-Sénia, Algérie

(Received 22 November 1995; accepted 31 January 1996 by J. Joffrin)

We present an analysis of the ionicity factor as a function of hydrostatic pressure for GaP, GaAs, InP and InAs. This factor has been calculated by means of our recent model. We show that the structural phase transition, habitually predicted by a classical calculation of the total energy, can be easily seen from the behaviour of the bonding character. The results are compared with the experimental data with reasonable agreement. Copyright © 1996 Elsevier Science Ltd

Keywords: A. semiconductors, D. phase transitions.

1. INTRODUCTION

The compounds with a total of eight valence electrons encompass some of the most technologically important materials, especially the tetrahedrally bonded semiconductors. These materials belong to those which have been widely studied in solid-state physics [1, 2] both experimentally as well as theoretically. Systematic theoretical studies of the electronic structures, optical properties and charge distributions have been reported elsewhere [3–6].

One of the most remarkable aspects of tetrahedrally coordinated structures is their low density. Therefore, it is not surprising that these $A^N B^{8-N}$ semiconductors can be transformed under pressure to structures with higher density. These higher density structures are either an insulating structure of the NaCl type, or a metallic one of the white Sn type. These two structures are approximately six-fold coordinated and both are about 20% more dense than the tetrahedral one.

In this field, the development of the diamond anvil cell [7] and its inherent ruby fluorescence monometer [8] has given a new impetus to studies of the electronic and vibronic states of semiconductors under very high hydrostatic pressure [9, 10].

On the other hand, the mechanism of the compositional transition from the coordination

number $N_c = 4$ to $N_c = 6$ is well demonstrated by the use of a computational method based on total energy calculations [11–14]. A semiquantitative phase diagram has been deduced for different crystal structures for each compound as a function of decreasing volume (Fig. 1). For the tetrahedrally bonded semiconductors such as GaP, GaAs, InP and InAs, the zinc-blende structure (ZB) has the lowest minimum total energy, it is the most stable phase of these compounds at ambient pressure. As pressure is applied, the volume decreases and the transition to the β -Sn (or NaCl) phase occurs at relatively low pressure.

The investigation of chemical trends in solid state properties appears thus as an extremely useful part of new materials research. This is especially interesting when one tries to gain some information about the many properties of the group of binary compounds under pressure. Therefore, it seems more fundamental to relate the high pressure behaviour of the compounds to the type of bonds between the nearest atoms. By controlling the evolution with pressure of the bond character in terms of pseudocharge densities of the occupied valence bands, we can attempt to link the effect of high pressure to the ionicity character. This provides a real picture of the pressure-induced structural phase transitions from the fourfold-coordinated crystal structure (ZB) to the sixfold-one.

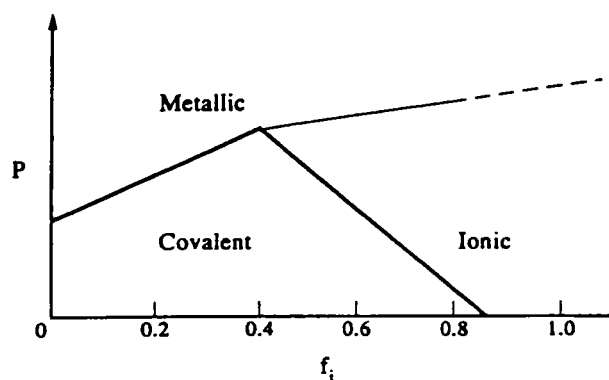


Fig. 1. Schematic thermochemical phase diagram [1] (P vs f_i), showing the covalent, ionic and metallic structures.

In this context, we have previously shown [15, 16] that the structural changes induced by hydrostatic pressure can be investigated using only the behaviour of the ionicity character. We have used [15] this process for testing the validity of our model of ionicity. We have also [16] successfully developed this new approach for predicting the structural phase transition for the Al compounds.

The aim of this paper is to extend this method for calculating the phase transition from the zinc-blende structure ($N_c = 4$) to the insulating rocksalt structure of NaCl ($N_c = 6$) or into a white-Sn like structure ($N_c = 6$) for other III-V compounds (GaP, GaAs, InP and InAs).

2. CALCULATIONS

The charge densities $\rho_{nk}(r)$ are computed on the basis of the empirical pseudopotential method (EPM). The summation on the band index n is from 1 to 4 because we are interested in the contribution of all bands, and for the k -point we have taken the

two-point scheme of Chadi and Cohen [17] which represents the average of all points of the Brillouin zone.

The pseudopotential form factors are found using a nonlinear least-squares method [18], in which all the parameters are simultaneously optimized under a definite criterion of minimizing the root-mean-square deviation. Optical, UPS and XPS data are used. In Table 1, we give the adjusted pseudopotential form factors for both ambient pressure and the transition one.

We evaluate the ionicity factor f_i from our model [15], which is based on the fact that the total area under the valence charge density is divided into two parts with respect to the bond centre,

$$f_i = [S_A / (S_A + \lambda S_C)]^\lambda,$$

where S_A and S_C are, respectively, the area of the anion and cation side, λ is a parameter separating ionic elements from the weakly ionic ones. $\lambda = -1$ for group IV, III-V and $\lambda = +1$ for II-VI and I-VII.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The separation between crystal structures with coordination number ($N_c = 4$) and those with ($N_c = 6$) is determined by the competition between the covalent sp^3 bonding and the electrostatic interaction, which in its simplest form can be represented as an ionic Madelung interaction. It was one of the successes of the dielectric theory established by Phillips and Van-Vechten [1] that it was made possible to ascribe, in a systematic manner, an ionicity value f_i to each compound. This ionic character obeys the equation $f_i + f_c = 1$, where f_c is the covalent character. In addition, a specific critical value $f_i = 0.785$ was found to provide a complete separation between $N_c = 4$ and

Table 1. The adjusted symmetric and antisymmetric form factors (in Rydberg), and the lattice constant a_0 (in atomic units) at $P = 0$ and at $P = P_t$ for GaP, GaAs, InP and InAs

	Pressure	a_0	$V_s(3)$	$V_s(8)$	$V_s(11)$	$V_a(3)$	$V_a(4)$	$V_a(11)$
GaP	0	10.300	-0.2282	0.03	0.07649	0.1076	0.07	0.02
	P_t	9.7612	-0.1902	0.00802	0.16848	0.10935	0.07	0.02
GaAs	0	10.659	-0.23	0.01	0.06	0.07	0.05	0.01
	P_t	10.075	-0.2585	0.0126	0.11335	0.0096	0.05	0.0302
InP	0	11.075	-0.2318	0.01	0.05432	0.08166	0.05	0.01
	P_t	10.681	-0.2540	0.01	0.08354	0.02127	0.05	0.011
InAs	0	11.415	-0.2501	0.0	0.06426	0.03815	0.05	0.0436
	P_t	10.978	-0.2472	0.0	0.10001	0.02690	0.05	0.077

$N_c = 6$ structures and a systematic classification with pressure is derived for each compound according to the Phillips ionicity scale (Fig. 1).

At zero pressure (normal volume), the covalent semiconductors are fourfold coordinated. The reason that the density is so low is that nearest neighbours are bound together through overlapping hybridized orbitals. In these compounds, these orbitals are the well known sp^3 hybrids with tetrahedral direction. In terms of the charge distribution, this is consistent with the delocalization of the charge in the covalent bond. Therefore, these covalent compounds can be transformed either through chemical shifts or under

pressure into a denser structure, which may be ionic or metallic. Thus, from this point of view, these compounds are not far away from either a metallic structure or an ionic one. Thermodynamically, these three structures are separated by the first-order phase transition, but microscopically the interactions which are responsible for the phase transition may be the same ones which are responsible for the chemical trends within the covalent structures themselves. This transformation can be reached by decreasing the lattice volume of these compounds. From analyzing the variations of the valence pseudocharge densities with pressure on the basis on the bonding

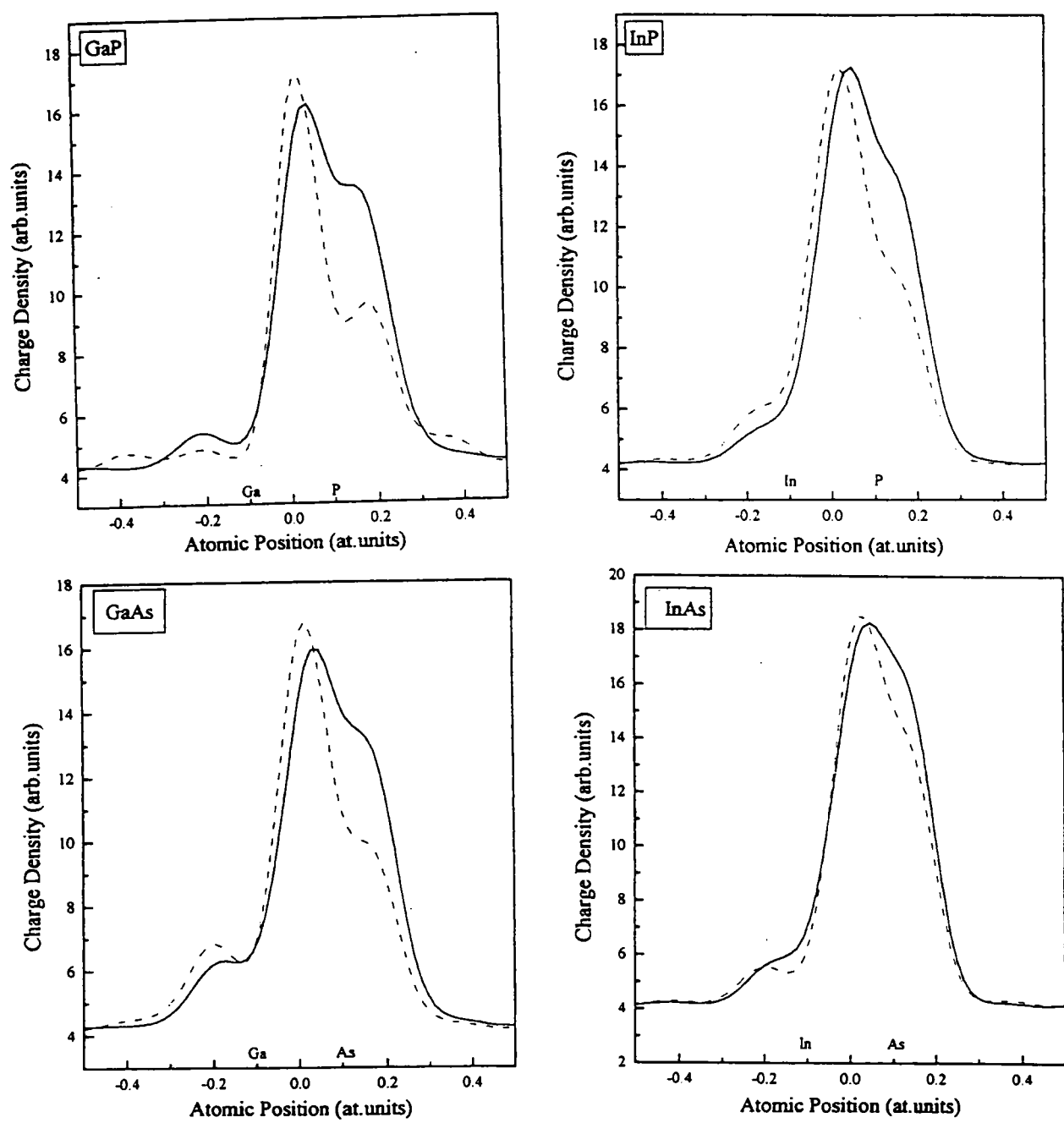


Fig. 2. The total valence charge densities along the $\langle 111 \rangle$ direction at $P = 0$ kbar (solid lines), and at $P = P_i$ (dashed lines): (a) GaP, (b) GaAs, (c) InP and (d) InAs.

properties, one can deduce the mechanism of the compositional transition $N_c = 4 \rightarrow N_c = 6$. Consequently we can establish at least the first-order phase transformation as a result of the change of the nature of the binding energy.

We present in Figs 2, 3 and 4, the results of our calculated electron distribution at ambient and high pressure transition (all the results are displayed along the $\langle 111 \rangle$ direction and in the $(1, -1, 0)$ plane).

We remark that the covalent bonding character is still strong at the transition volume. The reason why covalent bonding is still strong can be

understood by energy considerations. The relative stability of the diamond phase against the β -phase before the transition results of the covalent electronic contribution to the total energy. This contribution favours the diamond phase more than the one which compensates the Ewald contribution favouring the β -Sn phase. The transition occurs when the Ewald contribution dominates over the covalent electronic contribution. As pressure is applied the volume decreases and the strong sp^3 covalent bonding, which characterizes this covalent structure at normal pressure, is destroyed, resulting in a n

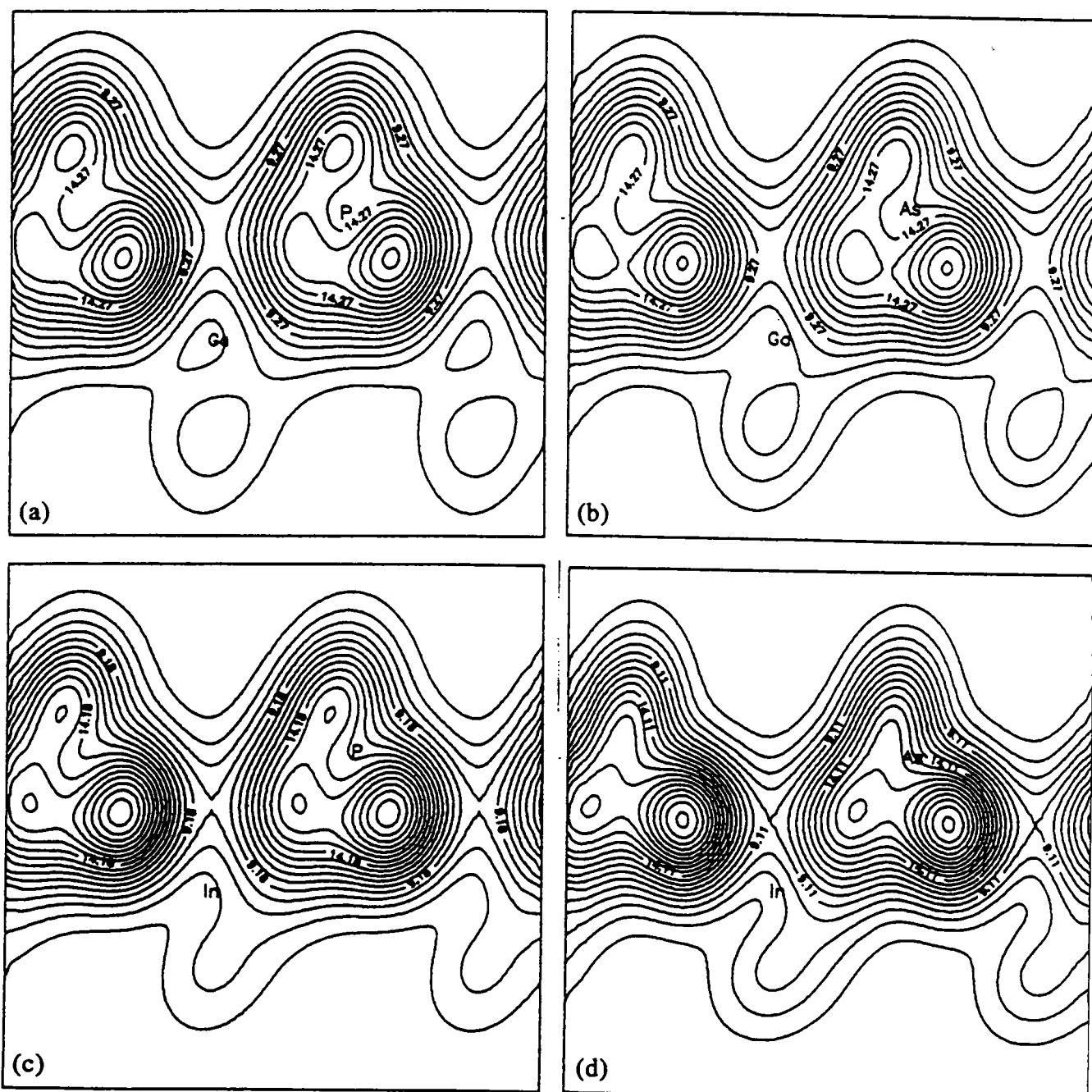


Fig. 3. The total valence charge densities in $(1, -1, 0)$ plane at $P = 0$ kbar: (a) GaP, (b) GaAs, (c) InP and (d) InAs.

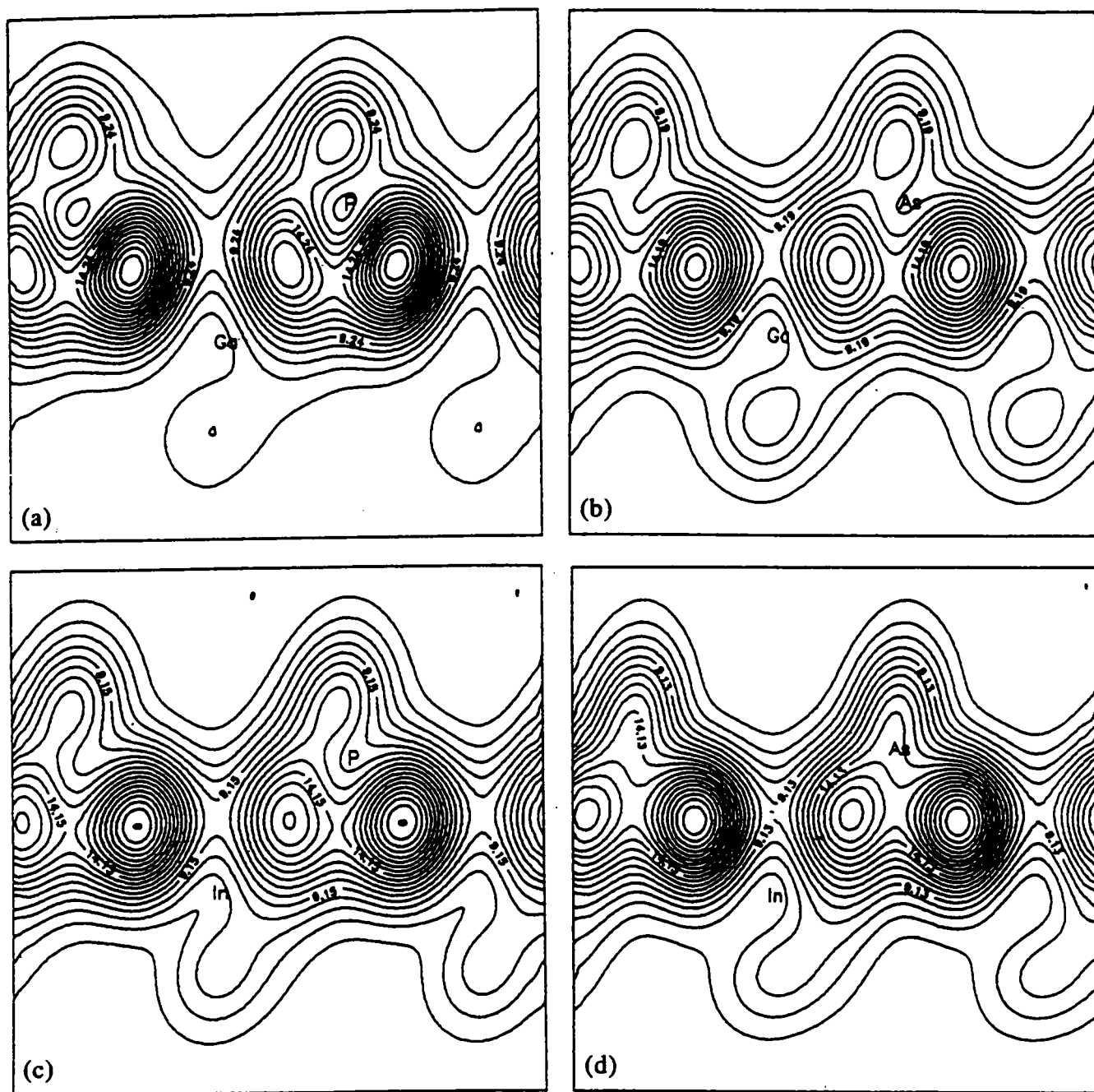


Fig. 4. The total valence charge densities in (1, -1, 0) plane at $P = P_c$: (a) GaP, (b) GaAs, (c) InP and (d) InAs.

structure. From our point of view, this discrepancy at very high pressure is an immediate consequence of the difference in the corresponding ionicities.

The effect of hydrostatic pressure is to transform these compounds from fourfold coordinated structure to a denser structure which is the β -Sn metallic or NaCl phase. These transformations belong to the Phillips classification, which corresponds to the category with $f_i < 0.35$ for the first transformation.

In Table 2 we compare the calculated transitions pressure values with theoretical and experimental ones. We notice a good agreement. The critical pressure is the value which separates the decrease and the

increase of the ionicity value. The decreasing of this factor under pressure is also confirmed by the fact that the charge density (Figs 2, 3 and 4) moves gradually towards the bond centre.

The zinc-blende structure is considered an invariant in our ground approach. The ionicity decreases as pressure increases until a critical value characterized by a random behaviour (Table 2). We explain this phenomenon by the fact that a new atomic arrangement is more appropriate than the zinc-blende structure. As a consequence, a fluctuation of the ionicity factor appears. Our critical values of pressure are of the same order as the experimental

Table 2. The ionicity values corresponding to the normal and the transition pressure (in 10⁸ Pa) to β-Sn (C compounds) and NaCl phase (in compounds). The latter are compared to the experimental and theoretical on

	f_i at $P = 0$	f_i at $P = P_t$	f_i at $P = P_t + 1 \times 10^8$ Pa	P_t (10 ⁸ Pa) calc.	P_t (10 ⁸ Pa) exp.	P_t (10 ⁸ Pa) theor.
GaP	0.377	0.3011	0.3017	201	200–240 ^{b,c}	217 ^a
GaAs	0.312	0.159	0.161	179	160–190 ^{b,c,e}	160 ^a
InP	0.405	0.2163	0.2164	100	105–110 ^d	128 ^a
InAs	0.357	0.3169	0.3173	91	70–84 ^{c,f,g}	84 ^a

^aRef. [19], ^bRef. [20], ^cRef. [21], ^dRef. [22], ^eRef. [23], ^fRef. [24], ^gRef. [25].

ones. The relative error is about 1 kbar, corresponding to the step used. Throughout the data of Table 2 our assumptions are confirmed. Therefore, we may conclude that the sudden variation of the ionic character is an indication of the structural phase transition.

On the other hand, we notice that the critical value may also be explained on the basis of the Phillips ionicity model [1]. The transition pressure is directly linked, in this case, to a derivate of the ionicity vs the pressure.

$$f_i = C^2/(E_h^2 + C^2),$$

where C is the ionic (heteropolar) energy gap and E_h is the covalent (homopolar) energy gap, df_i/dp gives

$$df_i/dp = [2CE_h^2/(E_h^4)][dC/dp - (C/E_h)dE_h/dp].$$

In this analysis, the pressure induced transition (P_t) should be considered as the result of a competition between the more rapid decrease of the ionic gap C than the decrease of the covalent gap E_h . P_t is then determined when $dC/dp = (C/E_h) dE_h/dp$.

In conclusion, we have presented a method characterized by its simplicity and its easy use for the calculation of the structural phase transition. This work confirms its validity for the III–V compounds. We hope that it will be very useful for the prediction of new phase transformations for other compounds.

REFERENCES

- Phillips, J.C., *Bonds and Bands in Semiconductors*. Academic Press, New York 1973.
- Harrison, W.A., *Electronic Structure and the Properties of Solids*. Freeman, San Francisco 1980.
- Chelikowsky, J.R., and Cohen, M.C., *Phys. Rev.* **B14**, 1976, 556.

- Wang C.S. and Klein, B.M., *Phys. Rev.* **B21**, 1981, 3393.
- Willardson, R.K. and Beer A.C., (Ed.), *Semiconductors and Semimetals*, Vols 1, 2, and Academic Press, New York 1966.
- Madelung, O. and Meyerhoffer, D., *Physics III–V Compounds*. Wiley, New York 1964.
- Barnett, J.D. Block S. and Piermarini, G.J., *R. Sci. Instrum.* **1**, 1973, 44.
- Hake, S. Syassen K. and Holzapfel, W., *R. Sci. Instrum.* **45**, 1974, 1548.
- Müller, H. Trommer R. and Cardona, M., *Ph. Rev.* **B21**, 1980, 4879.
- Vēs, S. Glützel, D. Overhof, H. and Cardon M., *Phys. Rev.* **B24**, 1981, 3073.
- Zhang, S. and Cohen, M.L., *Phys. Rev.* **B30**, 1987, 7604.
- Soma, T. and Kagaya, H.M., *Solid State Commun.* **50**, 1984, 1011.
- Chelikowsky, J.R., *Phys. Rev.* **B34**, 1986, 529.
- Vohra, Y.K. Weir, S.T. and Ruoff, A., *Phys. Rev.* **B31**, 1985, 7344.
- Zaoui, A. Ferhat, M. Khelifa, B. Dufour, J. and Aourag, H., *Phys. Status Solidi (b)* **128**, 1994, 163.
- Zaoui, A. Bouhafs, B. Ferhat, M., and Aourag H., *Phys. Status Solidi (b)* **189**, 1995, K5.
- Chadi, D.J. and Cohen, M. L., *Phys. Rev.* **B28**, 1973, 5744.
- Ferhat, M. Zaoui, A. Khelifa B. and Aourag H., *Solid State Commun.* **91**, 1994, 407.
- Zhang, S.B. and Cohen, M.L., *Phys. Rev.* **B36**, 1987, 7604.
- Yu, S.C. Spain I.L. and Skelton, E.J., *Solid State Commun.* **25**, 1978, 49.
- Weinstein, B.A., *Proc. 18th Int. Conf. Phys. Semicond.*, Stockholm 1986 (unpublished).
- Munomura, S. and Drickamer, H.G., *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1962, 451.
- Ruoff A.L. and Baubhtz, M.A., *J. Appl. Phys.* **53**, 1982, 6179.
- Vohra, Y.K. Weir, S.T. and Ruoff, A.L., *Phys. Rev.* **B31**, 1985, 7344.
- Spain, I.L. Hu, J.Z. Menoni, C.S. and Black, J. *Phys.* **C8**, 1984, 407.

Chapitre 3

Etude des propriétés structurales et optiques d'une variété de composés IV-IV: SiC, SiSn et GeSn

Introduction

Les propriétés structurales des éléments du groupe IV, C, Si, Ge et Sn ont été souvent étudiées tant sur le plan expérimental que théorique. Les propriétés de ces éléments présentent une diversité extraordinaire. Le carbone diamant (C) est le plus rigide de tous. Toutefois, celui-ci présente un caractère isolant. Le Si et le Ge, grâce à leur simplicité et à leur importance technologique occupent un rôle principal en tant que prototypes en physique des semiconducteurs.

Ces matériaux à structure tétraédrique cristallisent dans la structure diamant. Les quatre électrons de valence constituent des atomes adjacents de manière covalente et produisent des états liants et antiliants. Le potentiel cristallin produit une répulsion entre ces deux états. Les états liants sont plus faibles énergétiquement et forment les bandes de valence, alors que les états antiliants forment les bandes de conduction. Dans Ge et Si, un petit gap de ($\lesssim 2$ eV) existe entre ces états liants et antiliants, les deux matériaux sont alors semiconducteurs. Pour l'étain gris (Sn), il y a recouvrement des états liants et antiliants: le matériau est un semi-métal.

On peut donc espérer que la combinaison de ces éléments, en alliage [61]-[62]-[63] ou en proportion stoechiométrique [64], donnera naissance à de nouveaux matériaux avec des propriétés intéressantes, tant sur le plan mécanique que sur le plan électronique.

Nous envisageons alors deux études indépendantes et dont la finalité est distincte selon l'intérêt primordial que présente chaque composé.

Une première étude sera consacrée aux propriétés électronique et structurale de SiC [65], basée sur la méthode du pseudopotentiel *ab initio*.

Une seconde étude portera sur les propriétés optiques de SiSn et GeSn [64], basée sur la méthode du pseudopotentiel empirique (EPM).

Propriétés électroniques et structurales de SiC

Le carbure de silicium (SiC) est un matériau à grand gap qui a la possibilité de garder ses propriétés semiconductrices aux hautes températures, une faculté que la plupart des semiconducteurs à petit gap n'ont pas. L'utilisation de ce composé dans la fabrication de nouveaux dispositifs électroniques repose sur ses caractéristiques physiques : son inertie chimique, un point de fusion et une dureté qui lui permet de résister à des températures élevées ainsi qu'aux radiations et à tout environnement agressif.

Beaucoup de travaux ont été réalisés sur les semiconducteurs de la colonne IV, ce qui n'est pas le cas des composés IV-IV. Cependant dans les dernières années, un certain nombre de calculs par les méthodes du pseudopotentiel et de liaisons fortes [66]-[71] ont été faits pour étudier les propriétés fondamentales du SiC.

La présente étude étend ces investigations en exploitant la variation de la charge effective transversale et le caractère ionique de SiC sous pression. La charge effective transversale mesure la polarisation macroscopique [73]. Cette quantité est donc reliée à l'ionicité de la liaison du matériau.

Les calculs que nous développons ont été établis sur la base de l'approximation de la densité locale (LDA) avec la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), en utilisant la méthode du pseudopotentiel.

Les potentiels et les fonctions d'onde sont représentés dans une base d'ondes planes avec une énergie maximum de 55 Ry, les équations matricielles résultantes sont résolues en utilisant une technique de diagonalisation itérative [74]. Nous utilisons une forme de Ceperly et Alder [36] de l'approximation de la densité locale (LDA) paramétrisée par Perdew et Zunger [40]. Les équations de Kohn-Sham ont été résolues en utilisant la technique de minimisation de l'énergie totale du gradient conjugué de Teter, Payne et Allan [74]. L'interaction spin-orbite, qu'on aurait pu ajouter, a été négligée du fait qu'elle nécessite une durée de calcul plus élevée avec un effet faible. Les pseudopotentiels de Si et de C ont été générés en utilisant la méthode de Kerker [26] dans une forme de Kleinman-Bylander [32]. Nous incorporons également les corrections d'échange et de corrélation non linéaires du coeur introduites par Louie, Froyen et Cohen, qui améliorent la transférabilité du pseudopotentiel. L'intégration sur la première zone de Brillouin a été faite en utilisant un échantillonnage d'une maille régulière de Monkhorst et Pack [50] de 4x4x4 pour toutes les pressions considérées. La charge effective transverse a été calculée en

utilisant une approche de perturbation de Baroni et al. [98]-[99].

Nous avons pu calculer pour 3C-SiC (SiC dans une structure zinc-blende), le pas du réseau a_0 à l'équilibre, le module de rigidité B_0 ainsi que sa dérivée B_0' en ajustant l'équation d'état de Vinet [100].

La figure 3.1 montre la variation de l'énergie totale avec le volume. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.1 et comparés avec les résultats des autres calculs. Les légères différences observées sont dues aux différentes formes du potentiel d'échange et de corrélation. Des travaux récents donnent un module de rigidité de 2.25 Mbar. Le travail expérimental récent de Yoshida et al. [89] sur SiC donne 0.95 Mbar. L'application des pressions hydrostatiques élevées sur ce matériau donne un B_0 relativement important (2.6 ± 0.09 Mbar) et une faible valeur de B_0' (2.9 ± 0.3). L'analyse de notre calcul de B_0 et B_0' s'accorde avec ces résultats.

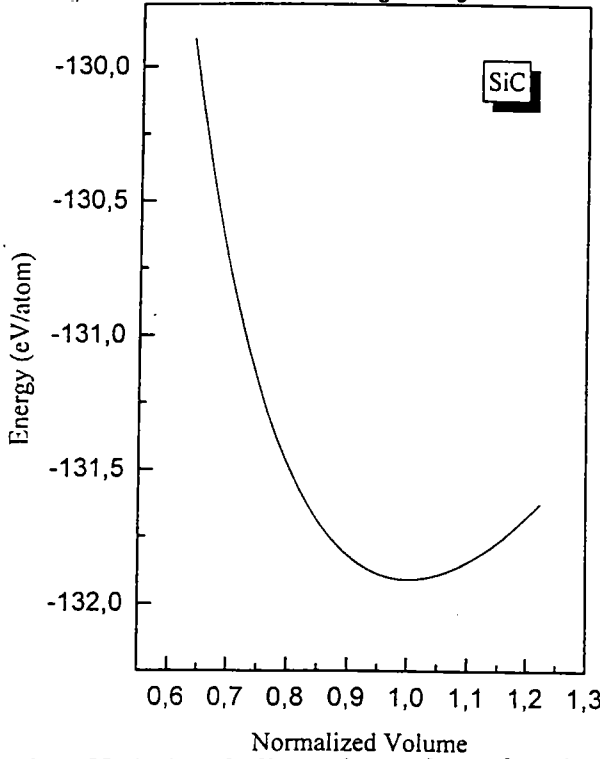


Figure 3.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la phase zinc-blende du SiC.

Pour un ensemble de systèmes, Si, C, et SiC, nous définissons la fonction d'excès,

$$\Delta F_{SiC} = F_{SiC} - (1/2)/(F_{Si} + F_C) \quad (3.1)$$

qui mesure la déviation d'une propriété physique F , (F = énergie de liaison, ou pas du réseau a_0 , ou module de rigidité B_0) de SiC par rapport à celle du Si et du C.

	$a(\text{\AA})$	$B_0(\text{Mbar})$	B'_0
Théorie	4.361[67],4.315[68],	2.12[67],2.23 [68],	3.7[67],3.8[68]
	4.345[70],4.36[69],	2.22[70],2.10[69],	3.88[70],3.71[69],
	4.318[98],4.326[99]	2.34[98],2.49[99],	3.159[98],2.10[99],
	4.411[100],4.283[75]	3.08[100],2.236[75],	3.77[75]
	4.36[76],4.36[77],4.33[78]	2.12[76],2.19 [77],2.22[78]	
Expérimental	4.36[79]	2.24[80],	4.1[83],
		2.234[81],	4.0[84],
		2.25[?],	4.3[85],
		2.27[83],	2.9[86]
		2.48[84],	
		2.24[85],	
		2.6[86]	
Présent travail	4.315	2.35	2.4

Tableau 3.1: Propriétés statiques à l'équilibre du SiC: paramètre du réseau à l'équilibre a , module de rigidité B_0 et sa dérivée B'_0 .

Le paramètre du réseau ($F=a$) du SiC est plus petit de 0.15 Å que la moyenne de celle du Si et de C , ce qui est en bon accord avec la valeur mesurée du Δ_{SiC} qui est de -0.14 Å [90]. Cette réduction du pas du réseau est une exception à la loi de Vegard et résulte du transfert de charge de l'atome de Si à l'atome de C qui provient du fort potentiel 2p du C où la liaison Si-C est formée contrairement à la liaison Si-Ge.

Ceci est évident à partir de la densité de charge calculée (figure 2). Nous pouvons alors

remarquer que la direction de transfert de charge mandatée par les électronégativités atomiques ($Si \rightarrow C$) coïncide avec l'augmentation de la cohésion (le diamant ayant une plus grande énergie de cohésion que le Si). La valeur de B_0 pour SiC est également inférieure de 35% à la valeur moyenne de celle du C et du Si. Cependant la liaison Si-C est plus stable que la liaison moyenne Si-Si et C-C. L'enthalpie de formation du SiC est de -0.35 eV par atome et cette valeur est en bon accord avec la chaleur de formation mesurée [90] qui est de -0.33 eV par atome. Donc, la phase zinc-blende du SiC est thermodynamiquement stable dans une certaine gamme de température et de composition ce qui résulte de la réduction de la structure et de la redistribution de charges stabilisantes. Situation opposée à celle de SiGe dans la structure zinc-blende, où $\Delta H > 0$ rend le système instable.

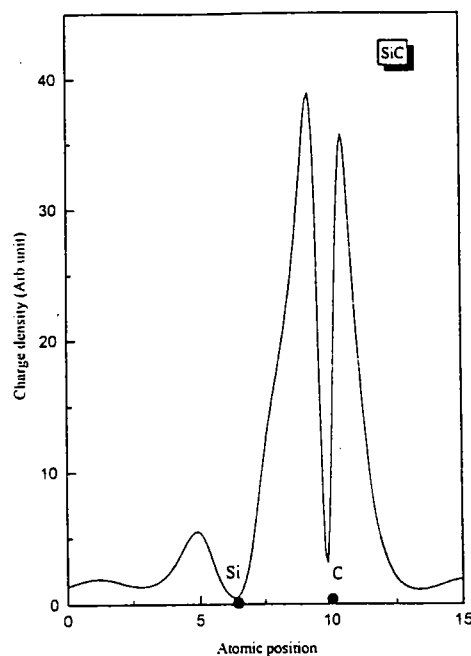


Figure 3.2 (a): Densité de charge de valence de SiC le long de la direction [111].

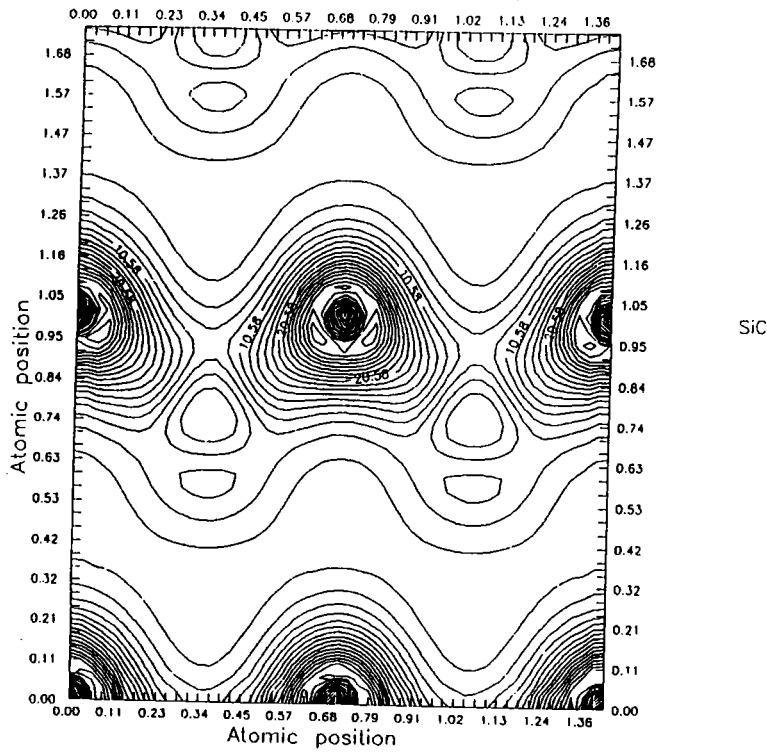


Figure 3.2 (b): Densité de charge de valence, dans le plan $(1\bar{1}0)$.

Les charges effectives transverses ont été calculées en utilisant un ensemble de 28 points k dans la zone réduite, correspondant à un échantillonnage de points k de 12×12 . A ce niveau de convergence, la loi de somme acoustique est satisfaite avec une erreur de seulement 0.8 %. Dans le tableau 3.2, nous comparons la charge effective à l'équilibre obtenue dans cette étude avec les autres calculs et les données expérimentales. Nos calculs sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux.

	e_T^*	$\partial e_T^* / \partial p$
Théorie	2.72[70], 2.701[69]	-2.85[70],
	2.73[88], 2.81[89],	-2.1[69],
	1.90[90], 2.01[91]	-14.1[88],
	2.719[75], 2.72[94]	2.87[91], -10.3[94]
Expérience	2.697[93], 2.69[79]	-5.4[79]
Présent travail	2.7	-2.7

Tableau 3.2: Valeurs calculées et expérimentales de la charge effective transversale et sa dérivée par rapport à la pression.

Nous notons que le signe positif de e_T^* dans SiC et la charge négative correspondante dans l'atome C, sont en accord avec la grande électronégativité de C comparée à celle de Si. Par conséquent, le phonon induit par absorption infrarouge, proportionnel à e_T^* doit être plus important pour les modes vibrationnels locaux du C et du Si, comparativement à l'absorption infrarouge des composés SiGe et SnGe.

La figure 3.3 montre la variation de e_T^* en fonction de la pression pour SiC. e_T^* décroît de façon linéaire avec la pression. Cette variation de pression est qualitativement différente en comparaison avec celle des composés III-V pour lesquels, en plus du signe opposé, la pente est aussi plus petite. Comme e_T^* est un moyen de mesure de l'ionicté ($e_T^* = 0$ pour Si), nous pouvons conclure que la valeur de f_i augmente avec la pression dans le cas de SiC. L'ionicté de SiC déduite de l'échelle de Phillips a une valeur faible, alors que les résultats de la charge effective transverse montrent que cette valeur doit être considérablement plus élevée.

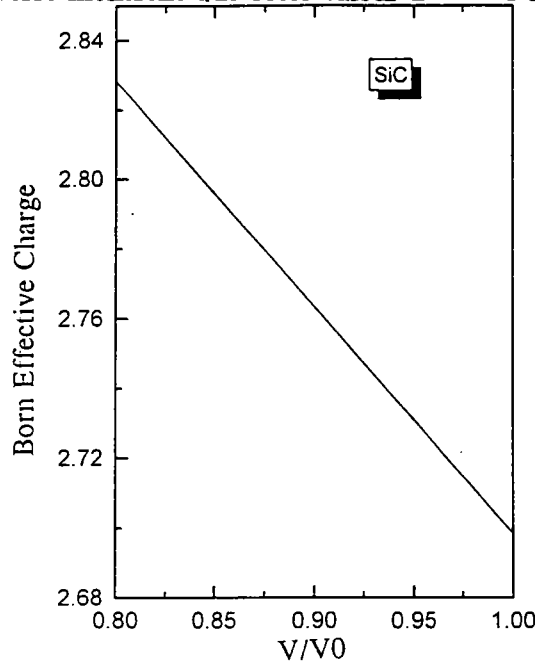


Figure 3.3: Variation de la charge effective transverse de SiC en fonction du volume.

En effet, la densité de charge représentée sur la figure 3.2, montre que l'un des électrons de valence est accumulé dans la région de C. Cet écoulement de charge est possible car C est démunie d'états p dans le coeur, i. e., il n'y a aucune exigence d'orthogonalité qui empêcherait les états p de valence de s'accumuler près du noyau. Ces électrons s'écoulent facilement de Si à C et le composé devient plus ionique. Suivant notre approche [57], nous avons calculé f_i pour SiC. Les résultats (table 3.3) montrent que l'ionicté calculée avec notre modèle est en bon

En effet, la densité de charge représentée sur la figure 3.2, montre que l'un des électrons de valence est accumulé dans la région de C. Cet écoulement de charge est possible car C est démunie d'états p dans le coeur, i. e., il n'y a aucune exigence d'orthogonalité qui empêcherait les états p de valence de s'accumuler près du noyau. Ces électrons s'écoulent facilement de Si à C et le composé devient plus ionique. Suivant notre approche [57], nous avons calculé f_i pour SiC. Les résultats (table 3.3) montrent que l'ionicté calculée avec notre modèle est en bon accord avec les résultats des autres calculs. La dérivée de l'ionicté par rapport à la pression est positive, ce qui indique une possibilité d'évolution certaine de la structure blende à une structure de type NaCl sous pression. Le calcul de l'énergie totale du SiC s'accorde bien avec cette supposition.

En conclusion, nous venons de présenter une analyse détaillée des propriétés fondamentales du SiC en fonction de la variation de son volume. Les résultats donnent le pas du réseau à l'équilibre, le module de rigidité et sa dérivée, en bon accord avec les valeurs mesurées ainsi qu'avec d'autres calculs de premier principe. Les accords sont également satisfaisants pour le calcul de la charge effective transverse et du facteur d'ionicté.

	f_i	$\partial f_i / \partial V$
Théorie	0.177 [96]	-0.114[97]
	0.14 [54]	
	0.394 [97]	
	0.475 [57]	
	0.471 [92]	
	0.475 [78]	
Présent travail	0.364	-0.032

Tableau 3.3: Valeurs calculées du facteur d'ionicté et sa dérivée par rapport à la pression.

Propriétés optiques de SiSn et de GeSn



ELSEVIER

Infrared Physics & Technology 37 (1996) 483–488

INFRARED PHYSICS
& TECHNOLOGY

Optical properties of SiSn and GeSn

A. Zaoui ^a, M. Ferhat ^a, M. Certier ^b, B. Khelifa ^a, H. Aourag ^a

^a *Laboratoire d'Optique, Institut de Physique, Université d'Oran Es-Sénia, 31100 Es-Sénia, Algeria*

^b *I.U.T. Mesures Physiques, 8 Rue Marconi, Technopole 2000, 57078 Metz Cedex 3, France*

Received 4 April 1995; revised manuscript received 24 July 1995

Abstract

The purpose of this study is to understand the trends in optical properties of group-IV materials, especially SiSn and GeSn. Here we attempt to provide a theoretical base for further studies of these materials in zinc-blende structures. There is no experimental data for the optical properties. Nevertheless, an analysis of the theoretical structure can be useful.

1. Introduction

Theoretical efforts for predicting group-IV materials (that are likely to have direct gaps) have been concentrated in two areas. The first is the investigation of materials where cubic symmetry is broken and the zone-edge states are folded back to the center of the zone as in the models of porous silicon [1], and SiGe superlattices [2]. The second area focuses on predicting properties of IV–IV alloys with a diamond structure [3–5]. SnGe in the zinc-blende structure is the second centrosymmetric group-IV compound for which the spin splittings have been investigated. Earlier [6] calculations for another noncentrosymmetric IV–IV compound, namely SiGe, were presented.

The band structure of SnGe in the zinc-blende structure has been calculated using the scalar-relativistic linear-muffin-tin-orbital method in conjunction with the density-functional scheme [7]. On the other hand, the effects of expansion of the lattice on band-edge levels and the charge density in SiSn have been studied [8] by a self-consistent approach. Recently the band structure and the charge density of these materials (SiSn and GeSn) have been studied

[9] using the empirical pseudo-potential approach (EPM).

The goal of this study is to obtain fairly good estimates of the density of states and imaginary part of the dielectric function.

In determining the density of states and the dielectric function, Gilat and Raubenheimer [10] divided the k -space into cubes with equal volume and described the phonon dispersion relation within the cubes by a linear interpolation expression for which the density of states can be evaluated analytically. They use for the interpolation the values of $\varepsilon(k)$ and $\vec{\text{grad}}\varepsilon(k)$ at the centre of the cubes. We use this approach as modified by Brust [11,12].

2. Calculation

The electron band structure was calculated using the empirical pseudo-potential method which has been discussed extensively elsewhere [13]. Since this method requires experimental information as input to fix the form factors, recent experimental advances in the techniques [14] have proved to be quite valuable.

Let us define our empirical pseudo-potential parameters (EPP) of a semiconductor as a superposition of the pseudo-atomic potential of the form $V(r) = V_L(r) + V_{NL}(r)$, where V_L and V_{NL} are local and nonlocal parts, respectively. In this calculation we have omitted the nonlocal part.

We regard the Fourier components of $V_L(r)$ as the EPP local parameters.

We determine the EPP parameters by the nonlinear least squares method, in which all parameters are simultaneously optimized under a defined criterion of minimising the root-mean square (r.m.s.) deviation. The experimental electronic band structure at normal and under pressure data are used.

Our nonlinear least squares method requires that the r.m.s. deviation of the calculated level spacings (LS) from the experimental ones defined by

$$\delta = \left(\sum_{(i,j)}^m (\Delta E^{(i,j)})^2 / (m - N) \right)^{1/2}$$

should be minimum,

$$\Delta E^{(i,j)} = \Delta E_{\text{exp}}^{(i,j)} - \Delta E_{\text{calc}}^{(i,j)},$$

where $\Delta E_{\text{exp}}^{(i,j)}$ and $\Delta E_{\text{calc}}^{(i,j)}$ are the observed and

calculated LSs between the i th state at the wave vector $k = k_i$ and the j th at $k = k_j$, respectively, in the m chosen pairs (i, j) . N is the number of EPP parameters. The calculated energies given by solving the EPP secular equation depend nonlinearly on the EPP parameters. The starting values of the parameters are improved step by step by iterations until δ is minimized. Let us denote the parameters by P_u ($u = 1, 2, \dots, N$) and write as $P_u(n + 1) = P_u(n) + \Delta P_u$, where $P_u(n)$ is the value of the n th iteration. These corrections ΔP_u are determined simultaneously by solving a system of linear equations,

$$\begin{aligned} \sum_{u=1}^N \left(\sum_{(i,j)}^m (Q_u^i - Q_u^j)(Q_{u'}^i - Q_{u'}^j) \right) \Delta P_u \\ = \sum_{(i,j)}^m (\Delta E_{\text{exp}}^{(i,j)} - \Delta E_{\text{calc}}^{(i,j)}(n))(Q_{u'}^i - Q_{u'}^j), \\ u' = (1, 2, \dots, N), \end{aligned} \tag{1}$$

where $\Delta E_{\text{calc}}^{(i,j)}(n)$ is the value at the n th iteration. Q_u is given by

$$Q_u^j = \sum_{q,q'} (C_q^i(k_i))^* (\partial H(k_i) / \partial P_u)_{qq'} C_{q'}^j(k_j).$$

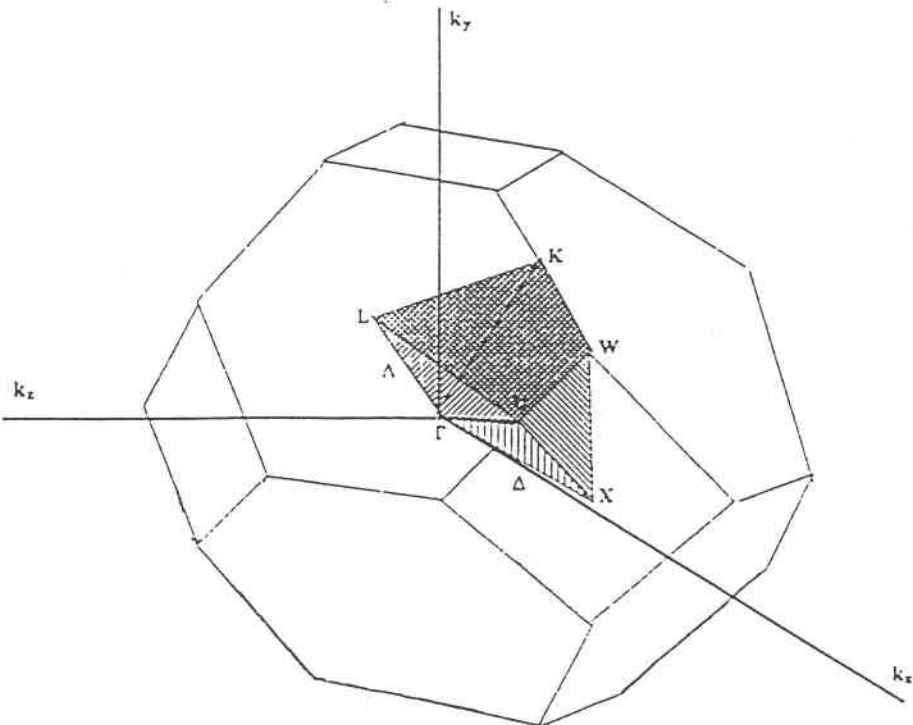


Fig. 1. Brillouin zone and the reduced zone (shaded region).

$H(k_i)$ is the pseudo-Hamiltonian matrix at $K = K_i$ in the plane wave representation, and the i th pseudo-wave function at $k = k_i$ is expanded as

$$\Psi_{ki}(r) = \sum_q C_q^i(k_i) \exp[i(k_i + k_q)r],$$

k_q being the reciprocal lattice vector. Eq. (1) shows that all parameters are determined automatically in an interdependent way.

The imaginary part of the dielectric constant can be written as

$$\varepsilon_2(k) = \frac{4\pi^2 e^2}{3m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{\text{BZ}} \frac{2 dk}{(2\pi)^3} |eM_{c,v}(k)|^2 \times \delta(E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega).$$

The subscripts c and v refer to the conduction and valence bands, respectively, and the integral extends over the Brillouin zone (BZ). $|M|^2$ is a dipole matrix element connecting the bands. This equation neglects lifetime broadening effects such as those resulting from phonon and impurity scattering. Calculations based on this equation are in good agreement with experimental results [15].

If we ignore the matrix element in the integral and the factor $4\pi^2 e^2 / 3m^2 \omega^2$, then the contribution from a given pair of bands to $\varepsilon_2(\omega)$ is simply

$$j_{c,v}(\omega) = \int_{\text{BZ}} \frac{2 dk}{(2\pi)^2} \delta(E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega) d^3k.$$

This latter quantity is the joint density of states for the two bands indexed by c and v.

For evaluating the equation of $\varepsilon_2(\omega)$, we use the method of Gilat and Raubenheimer [10], and modified by Brust [11,12] as mentioned above. The integration is based on a Monte Carlo method.

We represent the bands at 12000 random points (we call this set of points Sp) in the reduced zone (1/48) of the Brillouin zone (Fig. 1). Using these points we can calculate the integral in the equation of $\varepsilon_2(\omega)$. The calculation of the dielectric function is based on the knowledge of the energies and matrix elements at these points. These values will be calculated by an interpolation method which can be generated as follows. First make a quadratic interpolation using standard formulas for the one-dimensional

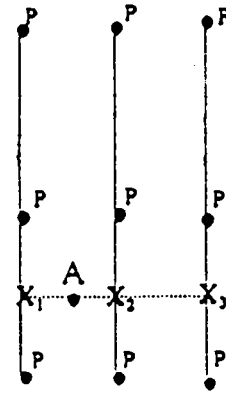


Fig. 2. Schematic diagram for the algebraic interpolation procedure.

problem along the solid lines to get a value at X_1 , X_2 and X_3 (Fig. 2), then use the values generated at X_1 , X_2 and X_3 along the dotted line to get the value at A. In three dimensions the process involves 27 points neighboring A and one extra step. The point A may lie near the boundary of the small region in which we are working. In this case some of the points P of Fig. 2 may not be included in the set Sp. There are three ways this can happen:

(i) The point P lies inside the first BZ but outside the shaded region of Fig. 1. In Ref. [11] this region was defined by the conditions

$$k_x \geq k_y \geq k_z \geq 0. \quad (2)$$

Hence, if a point lies outside the region we simply reorder the values of k_x , k_y , k_z so as to satisfy condition (2).

(ii) The point P may lie outside the UXW boundary of the BZ. In this case it is necessary to use the reflection symmetry of the plane to get an equivalent point in the shaded wedge.

(iii) The point can lie just outside the boundary plane LUWK. Since this plane is defined by the equation

$$(k_x + k_y + k_z) = \frac{3}{2}(2\pi/a),$$

a point which lies just outside of the plane will be given by

$$(k_x + k_y + k_z)a/2\pi = \frac{3}{2} + \Delta.$$

To get a corresponding point inside the wedge, construct the quantity

$$\left(\frac{2\pi}{a} - k_z, \frac{2\pi}{a} - k_y, \frac{2\pi}{a} - k_x \right).$$

Table 1
The adjusted symmetric and antisymmetric form factors $V_L(G^2)$ (in Ryd) for SiSn and GeSn. The lattice constants (a_0) are given in atomic units

	a_0	$V_s(3)$	$V_s(8)$	$V_s(11)$	$V_a(3)$	$V_a(4)$	$V_a(11)$
SiSn	11.079	−0.3038	0.0974	0.00113	0.08082	−0.0508	0.07283
GeSn	11.5293	−0.3185	0.08913	−0.0157	0.06616	−0.0591	0.05596

This corresponds to reordering to get k_x, k_y, k_z , then inverting to get $-k_z, -k_y$ and $-k_x$, and finally adding the reciprocal lattice vector $(2\pi/a, 2\pi/a, 2\pi/a)$. Therefore, the resulting point will be equivalent to the initial one, and will be inside the wedge since

$$(k'_x + k'_y + k'_z)a/2\pi = \frac{3}{2} - \Delta.$$

The density of states is defined as the number of levels allowed in an energy band. It can be written as

$$N(E) = \sum_n j_n(E),$$

where n is the band index and

$$j_n = \int_{\text{BZ}} \frac{2}{(2\pi)^2} \delta(E - E_n(k)) d^3k.$$

This equation is similar to the equation used for our calculation of the joint density of states (interbands). This will be helpful for the evaluation of the imaginary part of the dielectric function under the replacement of $E_n(k)$ by $E_{cv}(K)$.

3. Results and discussion

In Table 1, we list the form factors and the lattice parameters used in this calculation. In Table 2, we give the energy gaps calculated for these two compounds (SiSn and GeSn).

Figs. 3 and 4 show, respectively, the variation of the imaginary part of the dielectric function and the density of states with energy for SiSn and GeSn

which has been calculated in an interval of 20 eV. As one can see, we have obtained an acceptable width of the valence band and energy gap. The resulting band structures of SiSn and GeSn are displayed in Fig. 5.

The total density of states is an excellent guide to generalise the results found for the band structure. We should note that for SiSn (Fig. 4), the lower valence band is near −8 to −13.3 eV and originates from anion s states; whereas for GeSn it is near −7.7 to −10.6 eV. The essential contribution gives the orbital sp and pd, one has a width of 7.3 eV for GeSn and 7.2 for SiSn. In the case of GeSn the contribution of the pd orbital is more important, because Ge and Sn have a d state, which increases the atomic volume. The screening is in this case very important and has a direct effect on the band gap as we can see in Fig. 3. So, for these reasons the energy gap is more important for SiSn than GeSn (since Si does not have a d state). The next group of valence bands is at −7.3 to −3.9 eV for GeSn and at −7.2 to −4.0 eV for SiSn, and originates from mixing cation s states (Si and Ge) and anion p states (Sn). Here the orbitals of low pairs give the essential contribution. Finally, the group of upper valence bands originates mainly from the anion p and d states and to a lower extent from cation p states (SiSn) or p and d states (GeSn). While for lower conduction bands the situation is the opposite. Next we comment on the origin of the highest valence and the lowest conduction levels. The essential contribution gives antibonding states of vertical bonds. As for the lowest conduction level, it originates from p states. On the other hand, we notice that the density of states of valence bands is separated for SiSn by a gap of 0.8 eV, and for GeSn by a very weak gap. The first part has an important peak corresponding to the valence bands (2, 3 and 4) and a width of 7.2 eV for SiSn (7.3 for GeSn).

Table 2
The energy gaps (in eV) for SiSn and GeSn

	$\Gamma_{15v} - \Gamma_{1c}$	$\Gamma_{15v} - X_{1c}$	$\Gamma_{15v} - L_{1c}$
SiSn	1.14	1.21	0.91
GeSn	0.063	1.36	0.56

The second part with a low peak corresponding to the first valence band has a width of 3.3 for SiSn (2.9 eV for GeSn).

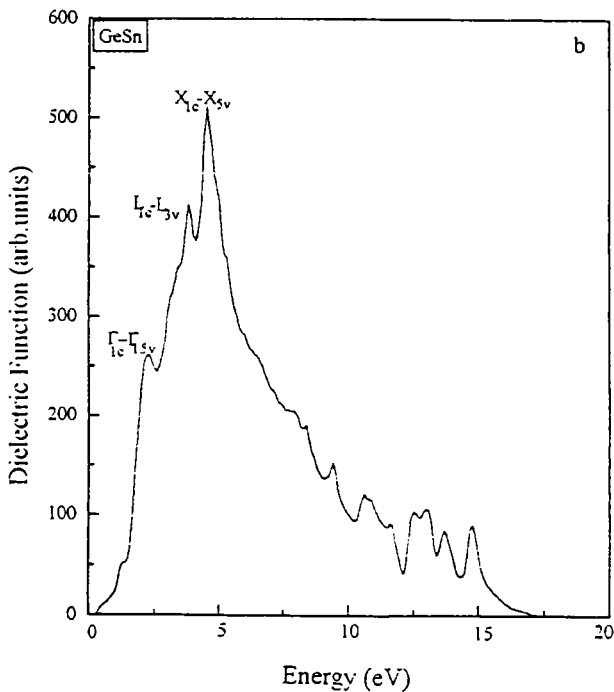
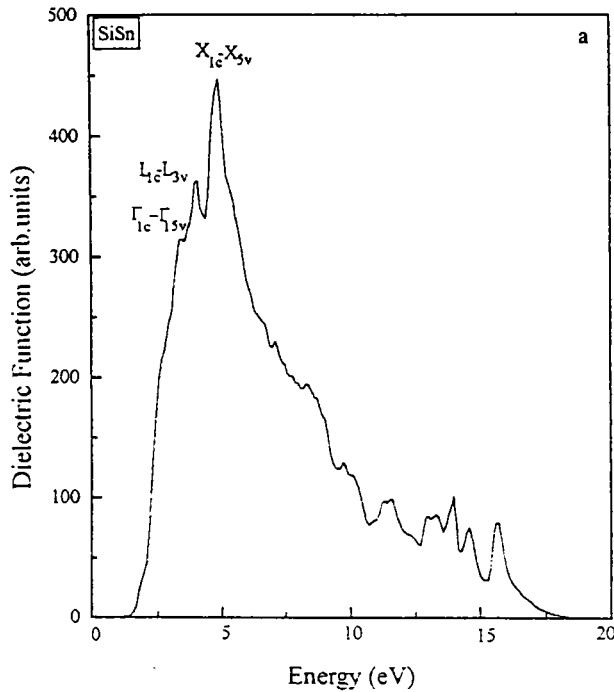


Fig. 3. Variation of the imaginary part of the dielectric function with energy for SiSn (a), and GeSn (b).

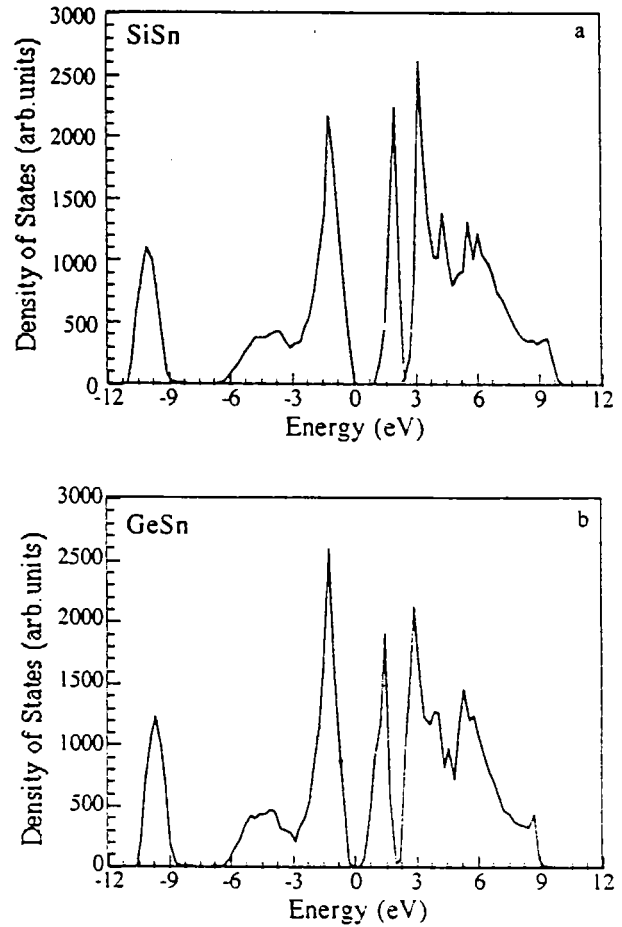


Fig. 4. Density of states of SiSn (a) and GeSn (b).

Valence and conduction bands are separated by a direct energy gap of 1.14 eV for SiSn (0.063 for GeSn). The conduction band presents two important peaks. The first has a width of 1.46 eV for SiSn (2 eV for GeSn) corresponding to the first conduction band, the second has a width more important (7.4 eV for SiSn and 7.73 eV for GeSn) which corresponds to the other conduction bands.

The imaginary part of the dielectric function is shown in Fig. 3. The direct transition is observed at 1.14 eV for SiSn and 0.063 eV for GeSn. This $\Gamma_{lc}-\Gamma_{sv}$ splitting gives the threshold for direct optical transitions. Beyond this point, the curve increases rapidly, because the number of points contributing towards $\epsilon_2(E)$ increases abruptly. This is caused by transitions between the fourth valence and the first conduction band (Figs. 3 and 5). Another critical point (c_p) of type M_0 with energy 3.4 eV for SiSn (2.25 for GeSn) can be associated to the $L_{lc}-L_{sv}$,

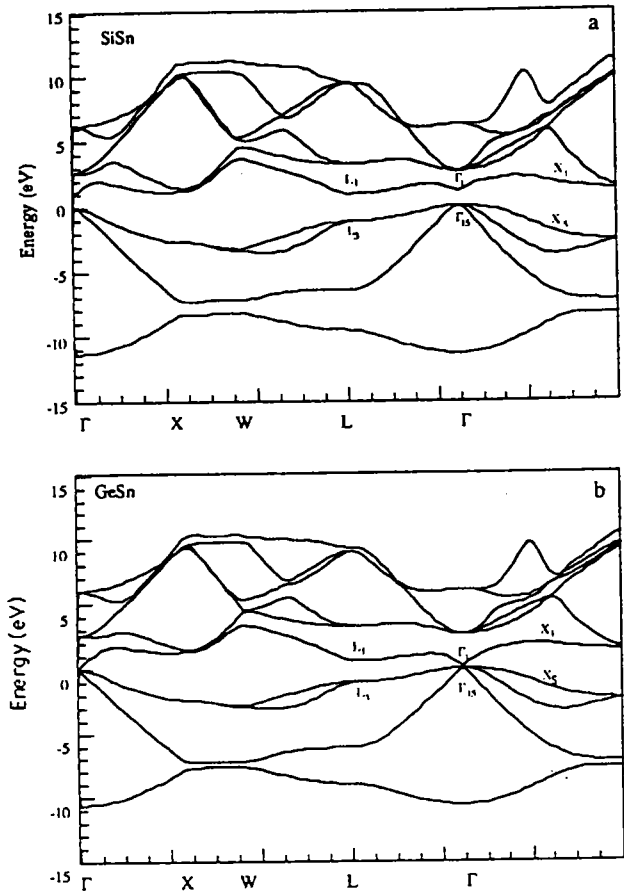


Fig. 5. Band structure of SiSn (a) and GeSn (b).

and with the X point when we have the transition $X_{1c}-X_{5v}$ (3.9 eV for SiSn and 3.8 eV for GeSn). We see also an inflexion of the curve which is caused by the existence of a point of type M_1 . The elbow observed near 2.5 eV for GeSn and 3.6 eV for SiSn is due to the singularities M_1 and M_0 . Another elbow is observed near 4 eV for GeSn and 4.4 eV for SiSn which is of the same type as the previous one. The central peak (at 4.8 for SiSn and 4.5 for GeSn) has a predominant effect of volume. Beyond this principal peak, we observe the decreasing of the curve which is due to the transition between the fourth valence band and the second conduction band.

In summary, the curves of the density of states and the imaginary part of the dielectric function present the same aspect for both compounds SiSn and GeSn.

In conclusion, the present study is a prediction of the optical properties of SiSn and GeSn, since there were no experimental data for these materials as mentioned before. We hope that this contribution will be useful for a future research for this type of materials.

References

[1] S.B. Zhang and A. Zunger, unpublished;
A.J. Read, R.J. Needs, K.J. Nash, L.T. Canham, P.D.J. Calcott and A. Qteish. *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 1232;
F. Buda, Kohanoff and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 1272.
[2] M.S. Hybertsen and M. Schüter. *Phys. Rev B* 36 (1987) 9683;
S. Froyen, D.M. Wood and A. Zunger. *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 6893.
[3] H.M. Manasevit, I.S. Gergis and A.B. Jones. *Appl. Phys. Lett.* 41 (1982) 464.
[4] K.A. Mäder, A. Baldereschi and H. von Känel. *Solid State Commun.* 69 (1989) 1123.
[5] M. Ferhat, A. Zaoui, B. Khelifa and H. Aourag, *Solid State Commun.* 91 (1994) 407.
[6] U. Schmid, N.E. Christensen and M. Cardona. *Phys. Rev. B* 41 (1990) 5919.
[7] T. Brudevoll, D.S. Citrin, N.E. Christensen and M. Cardona. *Phys. Rev. B* 48 (1993) 17128.
[8] J.L. Corkill and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 10, 304.
[9] Na. Amrane, S. Aït Abderrahmane and H. Aourag, in press.
[10] G. Gilat and L.J. Raubenheimer, *Phys. Rev.* 144 (1966) 390.
[11] D. Brust, *Phys. Rev. A* 134 (1964) 1337.
[12] D. Brust, *Phys. Rev. A* 139 (1965) 489.
[13] J.C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116 (1959) 287.
[14] W.D. Grobman and D.E. Eastman. *Phys. Rev. Lett.* 29 (1972) 1508.
[15] M.L. Cohen and V. Heine. *Solid State Phys.* 24 (1970) 37.

Chapitre 4

Etude des propriétés électroniques et structurales des composés III-V, II-VI et de leurs alliages

Avant-propos

Les composés III-V et II-VI, cristallisent dans la structure zinc-blende. L'absence de la symétrie d'inversion les différencie des semiconducteurs IV-IV. Les propriétés les plus remarquables de la structure électronique sont l'éclatement de certains états au point X de la zone de Brillouin et la longueur énergétique de la distance X-W. Le point X_1 dans les IV-IV s'éclate en X_1 et X_3 . Pour le GaAs, par exemple, nous notons que la bande de valence la plus basse en X est X_1 , un fait qui signifie que les fonctions d'onde sont de type s autour de l'atome As (principalement 4s de As avec un certain mélange des états 4p du Ga). Le fait que la seconde bande de valence ait une symétrie X_3 signifie que les fonctions d'onde sont de type p autour de l'atome As. Cette situation est commune à tous les semiconducteurs III-V et II-VI; l'éclatement X_1 - X_3 du niveau de valence X_1 des IV-IV est une conséquence directe de l'ionicté du matériaux, et peut être utilisé comme un moyen de mesure de cette quantité.

Nos études préalables [101], [103], [104] ont été consacrées aux propriétés électroniques de certaines variétés de matériaux III-V, en se basant sur la méthode du pseudopotentiel empirique (EPM) ou la méthode de la tight-binding empirique associée à l'approximation du cristal virtuel (VCA). Ces travaux ont concerné le contrôle de leurs structures électroniques (gaps,) sous l'effet de contraintes (pression hydrostatique [101], température [104], la réalisation d'alliages [103]-[106] et/ou d'hétérostructures [105]).

Nous nous sommes intéressés par la suite à une nouvelle classe de matériaux, à savoir les nitrures (composés à base d'azote GaN, AlN et BN), que nous avons d'ores et déjà étudiés par la méthode des liaisons fortes empirique [102].

On se propose dans cette partie d'étudier les combinaisons d'alliages suivants: (IV)-(III-V), (III-V)-(IV-IV), (III-V)-(III-V) et (II-VI)-(II-VI). Nous utiliserons la méthode du pseudopotentiel empirique associée à l'approximation du cristal virtuel (VCA) pour $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ [109], $\text{C}_x(\text{BN})_{1-x}$ [107]-[108], $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ [110].

**Propriétés de la structure
électronique et du réseau de l'alliage
semiconducteur $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$**

phys. stat. sol. (b) **205**, 587 (1998)

Subject classification: 71.20.Nr; 62.20.Fe; 71.15.Hx; S6; S7.14

Lattice and Electronic Structure Properties of $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ Semiconducting Alloy

A. ZAOUÏ¹⁾, M. CERTIER, M. FERHAT, O. PAGÈS, and H. AOURAG²⁾

*Universite de Metz, L S O M, 8, rue Marconi, Technopole 2000,
F-57078 Metz Cedex 3, France*

(Received August 7, 1997; in revised form November 20, 1997)

The band-gap bowing in zincblende $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ is studied by means of the empirical pseudopotential method (EPM) coupled with the virtual crystal approximation (VCA) which takes into account the compositional disorder as an effective potential. The results obtained within the VCA show that the bowing parameter is not so important, whereas the adding of the compositional disorder to the VCA clearly shows that the bowing is rather important in such material. Calculations of the charge densities have shown how the bands behave as the composition changes and this is highly linked to the ionicity character. The variations of the bulk modulus, the force constants and the elastic constants with the alloy concentration are also established. The computational results agree well with available theoretical and experimental data.

1. Introduction

Recently, there has been increasing interest in wide-band-gap semiconductors. There are several motivations for this interest. Wide band gaps are required for high-temperature and electro-optical applications in the short-wavelength range of the visible spectrum and the near uv. The II–VI compounds, such as the selenides and tellurides of zinc and cadmium, which have been the principal candidates for such applications in the past, have notable doping problems. Consequently, a number of alternative materials are being considered: SiC, diamond, AlN, GaN, etc. It is too early to predict whether the electrical properties of these materials will prove to be more tractable than those of the II–VI compounds. Whether or not that is the case, these wide-band-gap semiconductors form an interesting class of materials in themselves, and that clearly justifies their study.

In this work, we are interested in the study of $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ by treating them with the empirical pseudopotential method (EPM). The silicon carbide (SiC) and aluminium nitride (AlN) have a combination of interesting physical properties such as high temperature stability, high thermal conductivity, high elastic stiffness, and varying electrical properties from semiconducting to insulating. AlN, together with the other group III nitrides, is being intensely investigated for possible electronic, opto-electronic, and electronic packaging applications [1 to 4].

Wide-band-gap solid solutions based on SiC are promising materials for solid-state electronics. Among them, the solid solution $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ has been studied in greatest

¹⁾ Corresponding author: e-mail: zaoui@ipc.univ-metz.fr

²⁾ Present address: Computational Materials Science Laboratory, Physics Department, University of Sidi Bel-Abbes, 22000, Algeria.

detail. It was grown with continuous variation of the lattice constant and band gap (from 2.417 to 4.9 eV) in the entire range of concentrations [5 to 9]. It has also been shown that this solid solution, in contrast to pure AlN, can possess both n- and p-type conductivity [10,11]. These results, and also the recent progress in the technology of the synthesis of $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ will make it possible to produce in the near future violet and ultraviolet light-emitting diodes and lasers based on this solid solution.

The band structure of $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ alloys has been studied theoretically by Lambrecht and Segall [12] using the cluster expansion method combined with LDA-LMTO-ASA calculations of zincblende derived structures with specific cation and anion ordering in a pseudobinary model.

In the present study, we calculated the band structure of the solid solution $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ with the crystal structure of zincblende. The calculation is based on the pseudopotential method using the virtual-crystal approximation. We present also the results of the combined EPM with bond orbital model of Harisson [13] for the trends in elastic constants as the function of composition x .

2. Method

The smooth variation with composition x of the lattice parameter $a(x)$ and the optical band gap $E_g(x)$ of isostructural, isovalent semiconductor alloys $[\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}]$ has long formed the basis for their extensive use in semiconductor technologies, which often require a and E_g intermediate between those of pure binary compounds AC and BC. Whereas $a(x)$ often can be estimated accurately from a linear interpolation $a(x) = xa_{\text{AC}} + (1-x)a_{\text{BC}}$ between the lattice parameters a_{AC} and a_{BC} of the constituents (Vegard's rule), the optical band gaps of alloys show quadratic nonlinearities [14 to 20].

$$E_g(x) = [x\varepsilon_{\text{AC}} + (1-x)\varepsilon_{\text{BC}}] - bx(1-x). \quad (1)$$

The parameter b reflects this optical bowing.

The adjustable parameters are the symmetric $V_s(G)$ and antisymmetric $V_a(G)$ form factors of SiC and AlN listed in Table 1 (detailed calculations are reported elsewhere [21,22]).

The alloy potential is calculated within the virtual crystal approach (VCA), where we add a compositional disorder as an effective periodic potential:

$$V_{\text{alloy}} = V_{\text{VCA}} + V_{\text{dis}}. \quad (2)$$

$$V_{\text{VCA}} = (1-x) \frac{\Omega_{\text{A}}}{\Omega_{\text{alloy}}} V_{\text{A}} + x \frac{\Omega_{\text{B}}}{\Omega_{\text{alloy}}} V_{\text{B}}, \quad (3)$$

where Ω_{A} , Ω_{B} and Ω_{alloy} are the volumes of the pure semiconductors A, B and their alloys, respectively.

Table 1

The calculated symmetric and antisymmetric form factors (in Ry), and their lattice constants (in at. units) for AlN and SiC

	a_0	$V_s(3)$	$V_s(5)$	$V_s(11)$	$V_a(3)$	$V_a(4)$	$V_a(11)$
AlN	8.269	-0.3284	-0.0374	0.2341	0.2311	0.2311	-0.0101
SiC	8.221	-0.428	0.1017	0.1108	0.001	0.08	0.0277

By adding this effective disorder potential to the virtual crystal potential, we have the final expression for the potential [23]:

$$V_{\text{dis}}(\mathbf{r}) = -p \sqrt{x(1-x)} \left(\frac{\Omega_A}{\Omega_{\text{alloy}}} V_A(\mathbf{r}) - \frac{\Omega_{AC}}{\Omega_{\text{alloy}}} V_B(\mathbf{r}) \right), \quad (4)$$

where the disorder parameter p simulates the disorder effect, which is treated in our calculations as an adjustable parameter. This parameter cannot arbitrarily be varied when a particular choice of experimental band-bowing parameter is used. For example, p can be varied only in a very narrow region to get a reasonable fit to experimental data.

The calculation was performed over different positions, by varying p until agreement was achieved with the values of the bowing parameter determined from experiment and other theoretical calculations.

We calculate the ionicity factor by means of our model [24]. This parameter will be useful to derive the polarity, the bulk modulus and the elastic constants when using a combination of the EPM with the BOM. A description of this procedure can be found in [25].

3. Computational Results

Previous calculations of $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ indicate that there is very little mutual solubility up to the decomposition or melting temperatures, suggesting that the solid solutions are metastable. Experimental data are available for the wurtzite, or 2H, polytype of the alloys [26,27]. There is a transition from the indirect gap $\Gamma_6^v - K_2^c$ in SiC to direct gap $\Gamma_1^v - \Gamma_1^c$ in AlN at $x \approx 0.75$. The indirect gap varies from 3.3 to 7.2 eV with a bowing parameter of 5.2 eV. The direct gap varies from 4.6 to 6.3 eV with a bowing parameter of 4.4 eV.

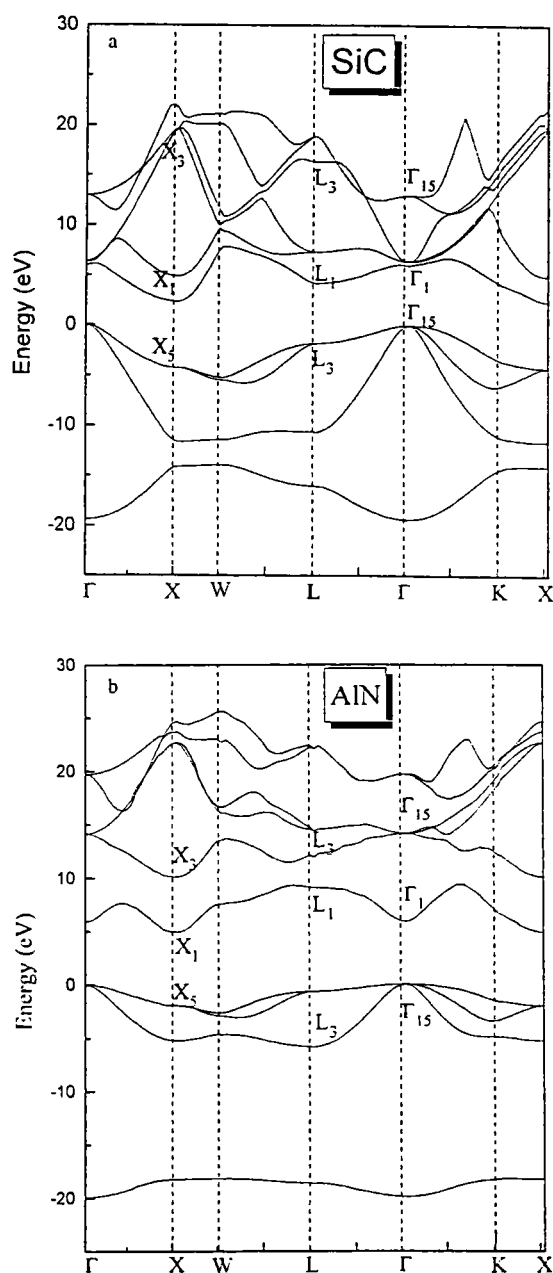


Fig. 1. Band structure of zincblende a) SiC and b) AlN

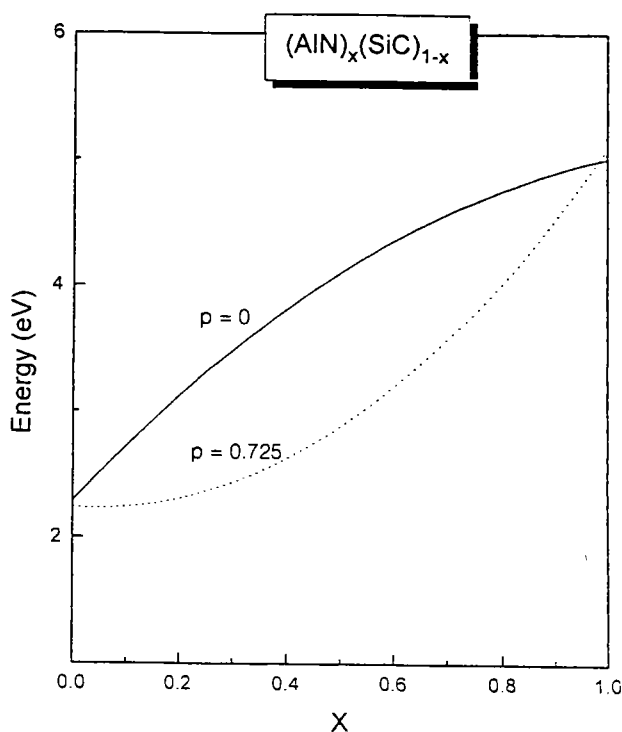


Fig. 2. Calculated of the minimum band gap plotted as a function of alloy concentration x for $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$.

For the zincblende structure, the band gap is indirect ($\Gamma_{15}^V - X_1^C$) over the full concentration range and varies from 2.417 to (4.9 ± 0.2) eV. The former is the experimental value for 3C-SiC at zero temperature [28] and the latter is the calculated value including an estimated gap correction for zincblende AlN. The downward bowing is (3.1 ± 0.3) eV.

Fig. 1 shows the band structures of zincblende SiC and AlN. Fig. 2 displays the indirect band gap versus alloy composition.

The results show that without disorder ($p = 0$), the EPM approach within the VCA does not produce the true band gap bowing. In adding the disorder potential, with tuning parameter p , a good agreement with the experimental curve is achieved for the value of $p = 0.725$. Table 2 gives an overview of the band gap and bowing parameters.

The variation of the energy at the principal symmetry points is shown in Fig. 3. The indirect gap remains indirect from 2.38 to 4.92 eV, while the crossing between the direct gap $\Gamma_{15}^V \rightarrow \Gamma_1^C$ and $\Gamma_{15}^V \rightarrow L_1^C$ occurs at $x \approx 0.72$.

In order to have a better understanding of the physical mechanism behind the calculated band gap trends, we give in Fig. 4 the results of the calculation of the total valence charge densities in the two points scheme of Chadi and Cohen [29] for different concentrations. It is well known that the ionicity character is highly dependent on the total valence charge densities. We have calculated the variation of this parameter using our model (for more details see [24]). A nonlinear variation of ionicity character is noticed (see equation in Table 3) for alloys $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$. This result indicates that, for a certain concentration, the alloy exhibits a larger ionicity character than their end point parents. This result confirms the overall trends observed for the charge densities.

Table 2

Band gaps ($\Gamma \rightarrow X$) and bowing coefficients (in eV) in $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ alloys

	$E_g(0)$	$E_g(1)$	b
$(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$	2.38 ^a). 2.4 ^b)	4.92 ^a). 4.90 ^b)	3.12 ^a). 3.1 ^b)

^a) This work, ^b) [12].

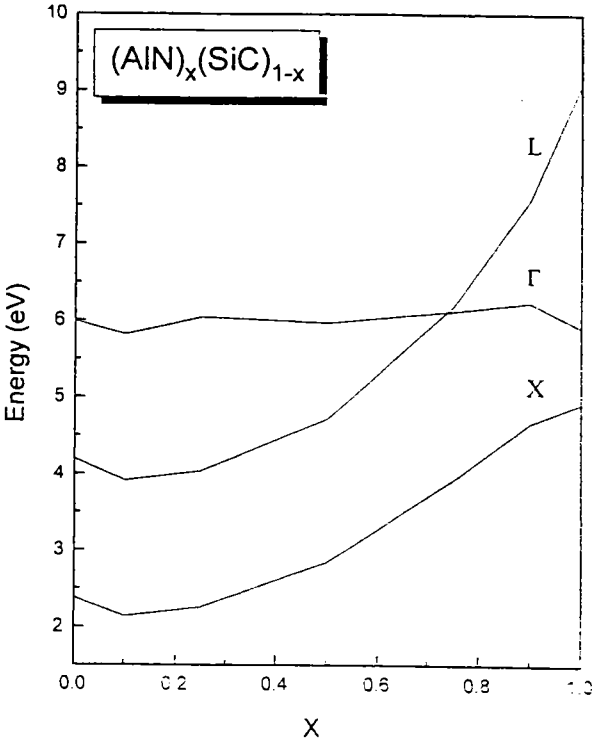


Fig. 3. Composition dependence of the energy at the principal symmetry points for $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ (VCA improved)

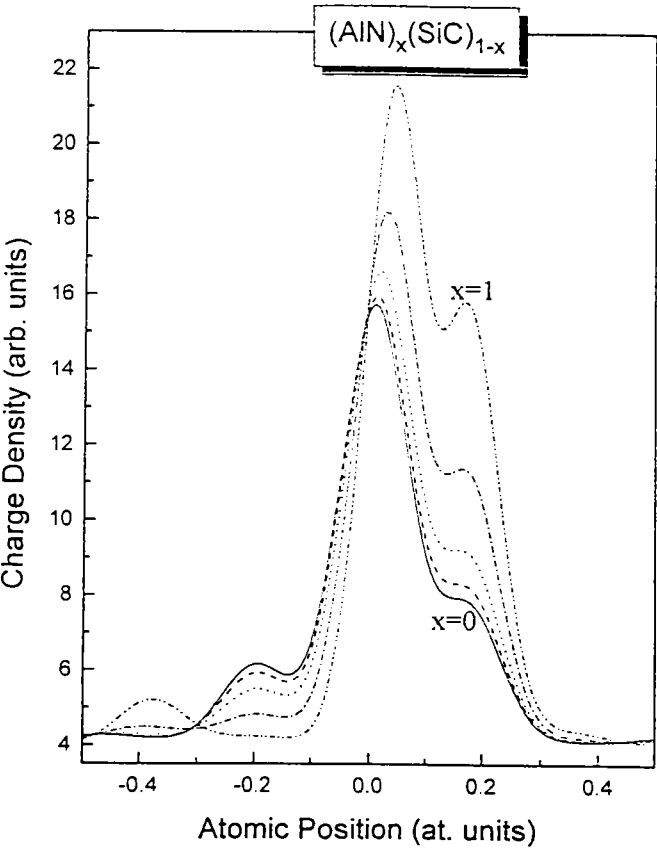


Fig. 4. Variation of the total charge density along (111) direction for $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ with different concentrations

Table 3
Bulk material parameters for SiC, AlN and the alloy $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$. The figures within parentheses correspond to experimental data

	AlN	SiC	$(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$
d (Å)	1.89 [*])	1.88 [*]), 1.953 ^{a)} , 1.88 ^{b)} , 1.866 ⁱ⁾	$1.88 + 0.006x + 0.0035x^2$
f_i	0.512 [*]), 0.449 ^{c)} , 0.79 ^{e)}	0.199 [*]), 0.177 ^{c)} , 0.394 ^{d)} , 0.475 ^{e)}	$0.166 - 0.011x + 0.367x^2$
B (10^4 J cm ⁻³)	21.56 [*]), 20.3 ^{f)} , 19.5 to 22.8 ^{h)}	27.05 [*]), 25.9 ^{a)} , 22.3 ^{j)} , 22.4 ⁱ⁾ , 21.1 ^{k)} , 22.5 to 3.6 ^{l)} , (22.5 ^{m)} , 21.9 ⁿ⁾ , (22.4 ^{o)}	$27.105 - 6.561x + 0.977x^2$
C_{11} (10^4 J cm ⁻³)	43.98 [*]), 30.4 ^{f)} , 4.8 ^{g)}	45.12 [*]), 42.662 ^{a)} , 42.0 ^{j)} , 35.23 ^{k)} , 39.0 ⁿ⁾ , 37.1 ^{l)} , (36.3 ^{l)} , (39.0 ^{o)}	$45.075 - 0.952x - 0.113x^2$
C_{12} (10^4 J cm ⁻³)	18.7 [*]), 15.2 ^{f)} , 16.8 ^{g)}	19.33 [*]), 17.662 ^{a)} , 12.6 ^{j)} , 14.04 ^{k)} , 13.4 ⁿ⁾ , 16.9 ^{l)} , (15.4 ^{l)} , (14.2 ^{o)}	$19.304 - 0.277x - 0.304x^2$
C_{44} (10^4 J cm ⁻³)	17.87 [*]), 19.9 ^{f)} , 13.5 ^{g)}	18.29 [*]), 17.5 ^{a)} , 28.7 ^{j)} , 23.29 ^{k)} , 25.3 ⁿ⁾ , 17.6 ^{l)} , (14.9 ^{l)} , (25.6 ^{o)}	$18.269 - 0.434x + 0.049x^2$
α (10^{-3} J cm ⁻²)	5.31 [*])	6.76 [*]), 10.7 ^{a)}	$6.738 - 1.107x - 2.46x^2$
β (10^{-3} J cm ⁻²)	1.73 [*])	1.75 [*]), 2.82 ^{a)}	$1.74 - 0.039x - 0.016x^2$

^{*}) This work. ^{a)} [33]. ^{b)} [34]. ^{c)} [30]. ^{d)} [31]. ^{e)} [32]. ^{f)} [35]. ^{g)} [36]. ^{h)} [36 to 41]. ⁱ⁾ [42]. ^{j)} [43]. ^{k)} [44]. ^{l)} [45]. ^{m)} [46]. ⁿ⁾ [47]. ^{o)} [48].

This is a very interesting result having regard to the structural phase transitions of the alloy.

To the best of our knowledge, the elastic constants of $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ alloys have never been measured or calculated. Here we present the results of a combination of the EPM and the BOM calculations (see [25] for additional evidence).

The basic idea is to derive polarity from the calculated ionicity. As the elastic constants are dependent strongly on the polarity α_p and bond length d , the calculation of these two parameters allows to deduce all the elastic constants and their variations versus concentration.

Table 3 summarizes the results of bond length, ionicity, force constants, bulk modulus and elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} for AlN and SiC. These are in good agreement with the existing experimental and/or theoretical data. It is clear from Table 3 that elastic constants tend to decrease with increasing bond length and polarity of the valence bonds. Besides, the variation looks nonlinear for these parameters.

The calculated bond length, ionicity, bulk modulus, force constants and elastic constants for SiC and AlN are in agreement with previous theoretical calculations. The calculated ionicity compares well with the ionicity values found by Phillips [30] for AlN and SiC more than the values found by Christensen et al. [31] and Garcia and Cohen [32] from an *ab initio* calculation which gives a larger value for the two compounds. However, latter SiC values [31,32] are of the same order of magnitude as those typically

found for III–V compounds according to the Phillips ionicity scale [30]. For AlN the overestimation seems even greater since the value [32] is larger than those expected for I–VII compounds.

The ionicity parameter is important for the determination of the elastic constant in our calculation. The agreement with the other theoretical results based on *ab initio* calculations, seems good for C_{11} , C_{12} , C_{44} and B . The comparison can also be made with experiment in the case of SiC with reasonable agreement. It is worth to notice that our values are, in general, larger. The situation is reverse considering force constant parameters α and β , where we find a lower values for SiC than those given by Shen [33].

Besides, the whole set of variations of the above-mentioned parameters with the composition of alloy $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ are predicted. There is no existing theoretical or experimental data concerning such variations for this alloy.

In summary, we have showed the capability of the empirical pseudopotential method (EPM), when incorporating the chemical disorder and the lattice relaxation effects, to treat the $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ alloys. The band gap bowing found using the improved VCA is in good agreement with the previous theoretical value [12]. The computational results related to the ionicity factor, bulk modulus, elastic constants and force constants agree well with available theoretical and experimental data. At last the variations of the latter parameters with the alloy concentration are predicted.

References

- [1] T. D. MOUSTAKAS, J. I. PANKOVE, and Y. HAMAKAWA (Eds.), Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **242** (1992).
- [2] S. STRITE and H. MORKOC, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 1237 (1992).
- [3] R. F. DAVIS, Proc. IEEE **79**, 702 (1991).
- [4] J. H. EDGAR, J. Mater. Res. **7**, 235 (1992).
- [5] I. B. CUTLER, P. D. VILBER, W. RAFANIELLO, H. K. PARK, D. P. THOMSON, and K. H. JACK, Nature **275**, 434 (1978).
- [6] R. RUH and A. ZANGVIL, J. Amer. Ceram. Soc. **65**, 260 (1982).
- [7] W. RAFAENIELLO, M. R. PLICHTA, and A. V. VIRKAR, J. Amer. Ceram. Soc. **66**, 272 (1983).
- [8] S. A. NURMAGOMEDOV, A. N. PIKHTIN, V. N. RAZBEGAIEV, G. K. SAFARALIEV, YU. M. TAIROV, and V. F. TSVETKOV, Tech. Phys. Lett. **12**, 1043 (1986).
- [9] S. A. NURMAGOMEDOV, A. N. PIKHTIN, V. N. RAZBEGAIEV, G. K. SAFARALIEV, YU. M. TAIROV, and V. F. TSVETKOV, Soviet Phys. – Semicond. **23**, 162 (1989).
- [10] S. A. NURMAGOMEDOV and G. K. SAFARALIEV, in: Proc. 4th All-Union Conf. Crystal Growth, Vol. 3, Erevan 1985 (p. 116) (in Russian).
- [11] G. K. SAFARALIEV, in: Wide Gap Semiconductors, Makhachkala 1989 (p. 34) (in Russian).
- [12] W. R. L. LAMBRECHT and B. SEGALL, in: Properties of the Group-III Nitrides, Ed. J. H. EDGAR, EMIS Data Review Series, IEE, Stevenage Herts (UK) 1994.
- [13] W. A. HARRISON, Electronic Structure and the Properties of Solids, Freeman, San Francisco 1980.
- [14] J. C. WOOLEY, in: Compound Semiconductors, Eds. R. K. WILLARDSON and H. L. GOERING, Reinhold, New York 1962 (p. 3).
A. N. PIKHTIN, Fiz. Tekh. Poluprov. **11**, 425 (1971) (Soviet Phys. – Semicond. **11**, 245 (1977)).
- [15] S. LARACH, R. E. SHRADER, and C. F. STOCKER, Phys. Rev. **108**, 587 (1957).
- [16] A. EBINA, M. YAMAMOTO, and T. TAKAHASHI, Phys. Rev. B **6**, 3786 (1972).
- [17] A. EBINA, Y. SATO, and T. TAKAHASHI, Phys. Rev. Lett. **32**, 1366 (1974).
- [18] J. E. BERNARD and A. ZUNGER, Phys. Rev. B **36**, 3199 (1987).
- [19] M. J. S. P. BRASIL, R. E. NAHORY, F. S. TURCO-SANDROFF, H. L. GILCHRIST, and R. J. MARTIN, Appl. Phys. Lett. **58**, 2509 (1991).
- [20] Z. Q. LI and W. POTZ, Phys. Rev. B **46**, 2109 (1992).

- [21] M. FERHAT, A. ZAOUÏ, B. KHELIFA, and H. AOURAG, *Solid State Commun.* **91**, 407 (1994).
- [22] H. AOURAG, M. FERHAT, B. BOUHAFS, N. BOUARISSA, A. ZAOUÏ, N. AMRANE, and B. KHELIFA, *Comput. Mater. Sci.* **3**, 393 (1995).
- [23] S. J. LEE, T. S. KWON, K. NAHN, and C. K. KIM, *J. Phys.: Condensed Matter* **2**, 3253 (1990).
- [24] A. ZAOUÏ, M. FERHAT, B. KHELIFA, J. P. DUFOUR, and H. AOURAG, *phys. stat. sol. (b)* **185**, 163 (1994).
- [25] A. ZAOUÏ, M. FERHAT, M. CERTIER, H. AOURAG, and B. KHELIFA, *Phys. Lett. A* **228**, 378 (1997).
- [26] G. K. SAFARALIEV, YU. M. TAIROV, and V. F. TSVETKOV, *Soviet Phys. – Semicond.* **25**, 865 (1991).
- [27] SH. A. NURMAGOMEDOV, A. N. PIKHTIN, V. N. RAZBEGAIEV, G. K. SAFARALIEV, YU. M. TAIROV, and V. F. TSVETKOV, *Soviet Phys. – Semicond.* **23**, 100 (1989).
- [28] R. G. HUMPHREYS, D. BIMBERG, and W. J. CHOYKE, *Solid State Commun.* **39**, 163 (1981).
- [29] D. J. CHADI and M. L. COHEN, *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1973).
- [30] J. C. PHILLIPS, *Bonds and Bands in Semiconductors*, Academic Press, New York 1973.
- [31] N. E. CHRISTENSEN, S. SATPATHY, and Z. PAWLOWSKA, *Phys. Rev. B* **36**, 1032 (1987).
- [32] A. GARCIA and M. L. COHEN, *Phys. Rev. B* **47**, 4215 (1993).
- [33] S. SHEN, *J. Phys.: Condensed Matter* **6**, 8733 (1994).
- [34] S. S. MITRA and N. E. MASSA, *Handbook on Semiconductors*, Vol. 1, Ed. W. PAUL, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1982 (p. 81).
- [35] K. KIM, W. R. L. LAMBRECHT, and B. SEGALL, *Phys. Rev. B* **53**, 16310 (1996).
- [36] E. RUIZ, S. ALVAREZ, and P. ALEMANY, *Phys. Rev. B* **49**, 7115 (1994).
- [37] K. MIWA and A. FUKUMOTO, *Phys. Rev. B* **48**, 7897 (1993).
- [38] A. F. WRIGHT and J. S. NELSON, *Phys. Rev. B* **50**, 2159 (1994); **51**, 7866 (1995).
- [39] N. E. CHRISTENSEN and I. GORZYCA, *Phys. Rev. B* **47**, 4307 (1993).
- [40] W. R. L. LAMBRECHT and B. SEGALL, *Phys. Rev. B* **43**, 7070 (1991).
- [41] N. E. CHRISTENSEN and I. GORZYCA, *Phys. Rev. B* **50**, 4397 (1994).
- [42] N. CHURCHER, K. KUNC, and V. HEINE, *J. Phys. C* **19**, 4413 (1986).
- [43] W. R. L. LAMBRECHT, B. SEGALL, M. METHFESSEL, and M. VAN SCHILFGAARDE, *Phys. Rev. B* **44**, 3685 (1991).
- [44] K. B. TOLPYGO, *Fiz. Tverd. Tela* **2**, 2655 (1960) (*Soviet Phys. – Solid State* **2**, 2367 (1961)).
- [45] D. H. LEE and J. D. JOANNOPOULOS, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1846 (1982).
- [46] R. D. CARNAHAN, *J. Amer. Ceram. Soc.* **51**, 223 (1968).
- [47] K. KARCH, P. PAVONE, W. WINDL, D. STRAUCH, and F. BECHSTEDT, *Internat. J. Quantum Chem.* **56**, 801 (1995).
- [48] D. W. FELDMAN, J. H. PARKER, W. J. CHOYKE, and L. PATRICK, *Phys. Rev.* **173**, 757 (1968).

**Propriétés électroniques et
structurales de l'alliage
semiconducteur $C_x(\text{BN})_{1-x}$**

phys. stat. sol. (b) 212, 307 (1999)

Subject classification: 71.20.Ps; 61.50.Lt; 71.15.Hx; S5; S7.14

Structural and Electronic Properties of Semiconductor $C_x(BN)_{1-x}$ Alloy

A. ZAOUÏ¹⁾ (a), M. CERTIER (a), M. FERHAT (b), O. PAGÈS (a), and H. AOURAG (c)

(a) *Université de Metz, L. P. L. I., 8 rue Marconi, Technopole 2000, F-57078 Metz Cedex 3, France*

(b) *Laboratoire de Physique, Institut du Tronc Commun de Technologie, Oran, Algeria*

(c) *Computational Materials Sciences Laboratory, Physics Department, University of Sidi Bel-Abbes, Sidi Bel-Abbes 22000, Algeria*

(Received July 27, 1998; in revised form November 2, 1998)

The empirical pseudopotential method associated with the virtual crystal approximation (VCA) is used to study the electronic structures of $C_x(BN)_{1-x}$ alloy. We report the results concerning the variations of the band gap, the ionicity character, the lattice parameter and the bulk modulus versus the alloy concentration. The results agree well with the available experimental and theoretical data.

1. Introduction

The cubic, high-pressure–high temperature polymorphs of carbon (diamond) and boron nitride (borazon) are the hardest of all known solids. They share a number of similar physical properties including high melting temperatures (>3000 K), large bulk moduli (442 and 369 GPa for C and BN, respectively), high thermal conductivities ($200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) and chemical inertness [1 to 3]. In addition, the phase diagrams of both C and BN are similar, including a hexagonal graphitic structure as stable form at ambient conditions, and under high-pressure–high temperature a hexagonal (wurtzite) structure as well as the diamond-like (cubic) form [4 to 4]. Indeed, there is a report in the literature of one such compound being synthesized [15]. Such solid solutions may have physical properties similar to diamond and borazon, and are therefore of potential technological importance. The group III nitrides are currently actively investigated in view of the promising potentialities, especially for shortwavelength electroluminescent devices and the extreme hardness and high thermal conductivity of c-BN. This type of materials are potential candidates for high-temperature, high-power, and high-frequency electronics. These properties are closely related to their wide band gaps and strong (mixed ionic and covalent) bonding. The basic difficulty common to both materials is that they are thermodynamically stable only at high pressures; the low-pressure ground states are the layered hexagonal phases, namely, graphite and h-BN.

Mixed C–BN layered hexagonal phases have been synthesized by a number of groups [15 to 17] and studied theoretically by Liu et al. [18]. Badzian [15] has synthesized mixed crystals of diamond and c-BN by a high temperature phase-transformation

¹⁾ Corresponding author: zaoui@ipc.sciences.univ-metz.fr

technique starting from the layered hexagonal mixed crystals. Our calculations address the question of the band-gap behavior, bonding character and bulk modulus of $C_x(BN)_{1-x}$ alloy.

2. Calculation

It has been amply demonstrated in the literature [19] that by using semi-empirical band structure models it is possible to fit almost equally well a given set of band energies by widely different choices of the potential parameters. It is therefore possible to obtain the desired bowing parameter in the VCA approach by a suitable choice of the interpolated homopolar and heteropolar gap values, without spoiling the fit of the band structure of the end-point compounds to experiment. However, it then becomes apparent that the nonuniqueness [20] of the nonlinear terms permit almost any value of the VCA bowing. In seeking a practical alloy interpolation method, we have set two requirements. First, the underlying band structure method (VCA) combined with the empirical pseudopotential give a bowing parameter which is sensitive to the form factor values one chooses at the end points $x = 0$ and $x = 1$ [21]. Second, the method must be simple enough, so efficient numerical alloy calculations can be implemented and many cases tried. In order to model the behavior of the alloy composition the virtual crystal approximation (VCA) is essentially the only method that has been used for detailed band structure calculations of the alloy VCA treats an alloy as a perfectly crystal with an average potential at each sublattice site and does not include in lowest order the effects of aperiodic fluctuations in the crystal potentials. When a periodic part of the potential is sufficiently small, perturbation theory can be applied to the VCA results to account for some disorder-induced effects. Even in the few cases in which attempts were made to treat realistic systems, the results were not completely satisfactory. There is no satisfactory theory that is based on a well defined set of potentials and predicts a wide range of phenomena, such as the alloy concentration variation of band energies, effective masses and mobilities. Although, the coherent potential approximation (CPA) in which both stronger and weaker scattering potentials in concentrated alloys can be treated, they do not offer the prospect of predicting the outcomes of a wide range of experiments. In the present paper, the electronic structure has been calculated using the empirical pseudopotential method (EPM), the alloy potential is calculated within the virtual crystal approach (VCA), where we add a non-periodic potential due to the compositional disorder.

Let us define our empirical pseudopotential parameters (EPP) of the semiconductor as a superposition of the pseudo-atomic potential of the form $V = V_L + V_{NL}$, where V_L and V_{NL} are local and non-local parts, respectively. In this calculation, we have omitted the non-local part. We regard the Fourier components of $V_L(r)$ as the local EPP. We determine the EPP by the non-linear least-squares method, in which all the parameters are simultaneously optimized under a defined criterion of minimizing the root mean square (rms) deviation. The experimental electronic band structure is used.

Our nonlinear least-squares method requires that the rms deviation of the calculated level spacings (LSs) from the experimental ones defined by

$$\delta = \left[\sum_{(i,j)}^m [\Delta E^{(i,j)}]^2 / (m - N) \right]^{1/2} \quad (1)$$

should be minimum.

$$\Delta E^{(i,j)} = E_{\text{exp}}^{(i,j)} - E_{\text{cal}}^{(i,j)}, \quad (2)$$

where $E_{\text{exp}}^{(i,j)}$ and $E_{\text{cal}}^{(i,j)}$ are the observed and calculated LSs between the i th state at the wave vector $k - k_i$ and the j -th state at $k - k_j$, respectively, in the m chosen pairs (i, j) and N is the number of the EPP. The calculated energies given by solving the EPP secular depend nonlinearly on the EPP. The values of the parameters are improved step by step by iterations until δ is minimized. Let us denote the parameters by $P_u (u = 1, 2, \dots, N)$ and write as $P_u(n+1) = P_u(n) + \Delta P_u$, where $P_u(n)$ is the value at the n -th iteration.

These corrections ΔP_u are determined simultaneously by solving a system of linear equations.

$$\sum_{u=1}^N \left[\sum_{(i,j)}^m (Q_u^i - Q_u^j) (Q_{u'}^i - Q_{u'}^j) \right] \Delta P_u = \sum_{(i,j)}^m [E_{\text{exp}}^{(i,j)} - E_{\text{cal}}^{(i,j)}(n)] (Q_{u'}^i - Q_{u'}^j), \quad (3)$$

where $u' = (1, 2, \dots, N)$, $E_{\text{cal}}^{(i,j)}(n)$ is the value at the n -th iteration, Q_u is given by

$$Q_u^j = \sum_{q,q'} [C_q^i(k_i)]^* \left(\frac{\partial H}{\partial P_u} \right)_{q,q'} C_{q'}^j(k_i). \quad (4)$$

$H(k_i)$ is the pseudo-Hamiltonian matrix at $k = k_i$ in the plane-wave representation, and the i -th pseudowave function at $k = k_i$ is expanded as

$$\Psi_{k_i}^i(r) = \sum_q C_q^i(k_i) e^{i(k_i + G_q) \cdot r}. \quad (5)$$

G_q being the reciprocal lattice vector. Equation (3) shows that all of the parameters are determined automatically in an interdependent way.

The adjustable parameters are then the symmetric $V_s(G)$ and antisymmetric $V_a(G)$ form factors of C, and BN (see Table 1 in [22]).

The alloy potential is calculated within the virtual crystal approach (VCA), where we add a compositional disorder as an effective periodic potential:

$$V_{\text{alloy}} = V_{\text{VCA}} + V_{\text{dis}}, \quad (6)$$

$$V_{\text{VCA}} = (1-x) \frac{\Omega_A}{\Omega_{\text{alloy}}} V_A + x \frac{\Omega_B}{\Omega_{\text{alloy}}} V_B, \quad (7)$$

where Ω_A , Ω_B and Ω_{alloy} are the volumes of the pure semiconductors A, B and their alloy, respectively.

By adding this effective disorder potential to the virtual crystal potential, we have the final expression for the potential [23]:

$$V_{\text{dis}} = -p \sqrt{x(1-x)} \left(\frac{\Omega_A}{\Omega_{\text{alloy}}} V_A(r) - \frac{\Omega_{AC}}{\Omega_{\text{alloy}}} V_B(r) \right), \quad (8)$$

where the disorder parameter p which simulates the disorder effect, is treated in our calculations as an adjustable parameter. This parameter cannot arbitrarily be varied when a particular choice of experimental band-bowing is used. For example, p can be varied only in a very narrow region to get reasonable fit to experimental data.

The calculation was performed over different positions, by varying p until agreement was achieved with the values of the bowing parameter determined from experiment and other theoretical calculations.

3. Results

3.1 Lattice constant

From Badzian's X-ray diffraction [15], it appears that at least partial zinc-blende ordering can be assumed for the solid solutions of cubic c-BN: the B and N ions maintain a preferential occupation on separate f.c.c. sublattices of which a certain percentage are replaced by carbon atoms in the mixed crystal. The lattice constants of the alloys A_xBC_{1-x} ($A:C$, $BC:BN$) are determined by using Vegard's rule as

$$a(x) = xa_A + (1 - x)a_{BC}, \quad (9)$$

where a_A , a_{BC} are the lattice constants of the pure semiconductors A and BC, respectively.

Fig. 1 shows a nonlinear variation of the lattice parameter versus the alloy composition. This result compares well with intermediate concentrations ($x = 0.6, 0.5$ and 0.3) from experimental data given by Knittle et al. [24], and with the value of Badzian [15] for a stoichiometry coefficient of 0.85. On the other hand, our fitted curve superim-

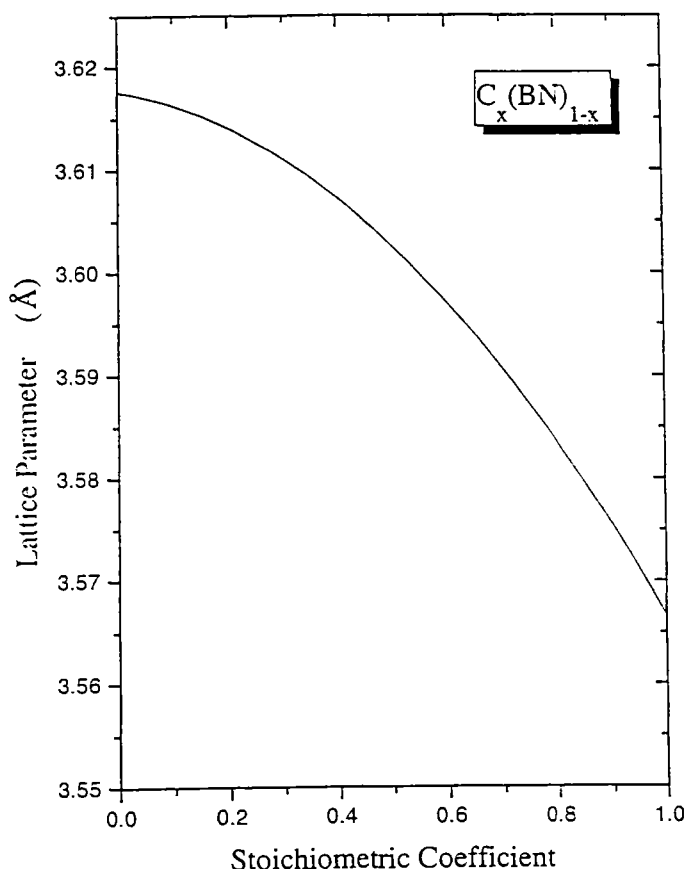


Fig. 1. Variation of the lattice parameter with the x values

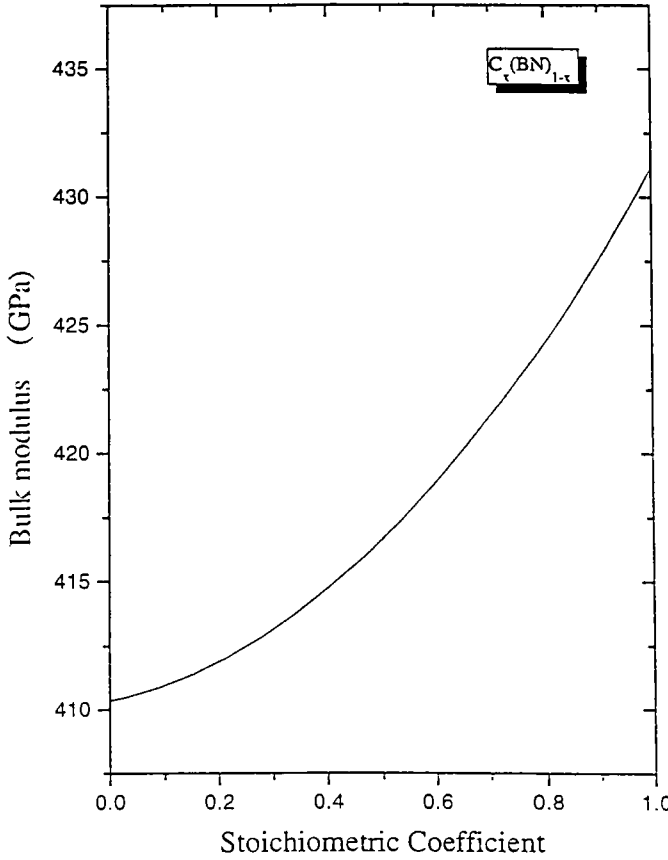


Fig. 2. Variation of bulk modulus with the x values

poses ideally that given in [24]. It shows the quadratic variation:

$$a(x) = 3.6170 - 0.0112x - 0.0388x^2. \quad (10)$$

From the latter equation we can deduce the importance of the structural disorder, although the mismatch is not so important between the lattice constants of the compound parents. This is basically due to the high rigidity of both C and BN.

The variation of bulk modulus versus the alloy concentration (Fig. 2), calculated from Cohen's relation [25] $B = (1971 - 2201) d^{-3.5}$ by taking $\lambda = 1$ (as is appropriate for III-V compounds) for both C and BN, conforms this assumption. The latter result, concerning the bulk modulus behavior, agrees well with the experimental data [24] better than the theoretical data found in [3]. This is an interesting result in point of view of promising materials. Indeed, BN combined with diamond gives a new compound with better rigidity.

3.2 Electronic band structures of $C_x(BN)_{1-x}$

The band structures of C and BN are shown in Figs. 3 and 4, respectively. The results show that both C and BN have an indirect gap with the minimum of conduction band at X point. The calculated energy gap for C and BN in the zinc-blende phase are 4.17 and 6.12 eV respectively.

The curves for conduction bands Γ , X, L of this alloy versus mole fraction x are given in Fig. 5. The reference energy level is the top of the valence band. The results

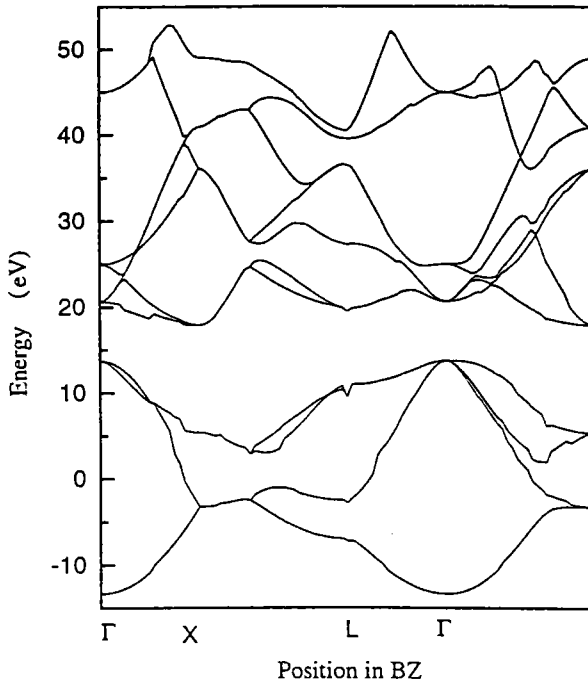


Fig. 3. Band structure of C

show that the indirect gap at X point remains indirect at the same point. The only cross-over is shown between the gap E_{Γ}^L and E_{Γ}^{Γ} which has no, of course, a influence on the optical properties of the alloy. These curves can be fitted by the following polynomials:

$$E_{\Gamma}^{\Gamma} = 14.5082 - 9.99x + 2.35x^2, \quad (11)$$

$$E_{\Gamma}^X = 6.12 - 0.20x - 1.75x^2, \quad (12)$$

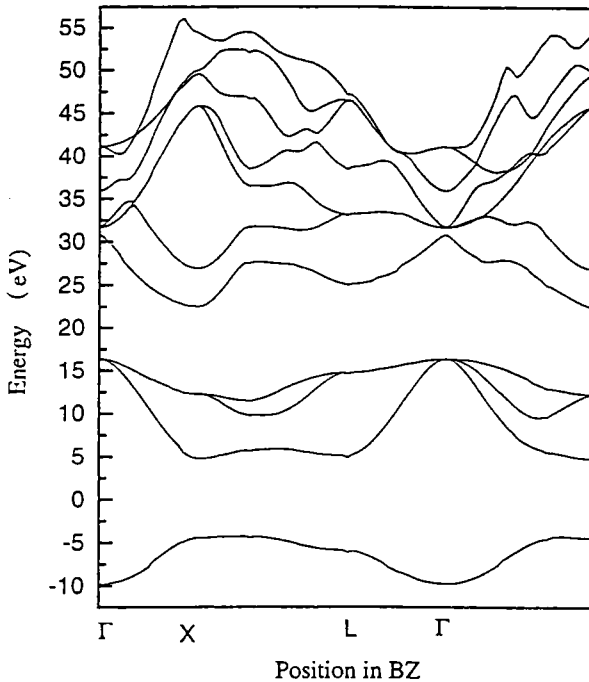
$$E_{\Gamma}^L = 8.62 + 7.6x - 10.01x^2. \quad (13)$$

The unit of energies is eV. The band gap bowing factors are

$$c^{\Gamma} = 2.35 \text{ eV},$$

$$c^X = -1.75 \text{ eV},$$

$$c^L = -10.01 \text{ eV}.$$



To the best of our knowledge, the variation of the energy gap of C(BN) has never been calculated nor measured. Our results concerning this parameter are therefore predictions. Nevertheless, such result could permit us to have an idea on the variation of the gaps versus the alloy concentration. Especially the bowing values reflect the importance of the disorder effects for this hypothetical alloy.

Fig. 4. Band structure of BN

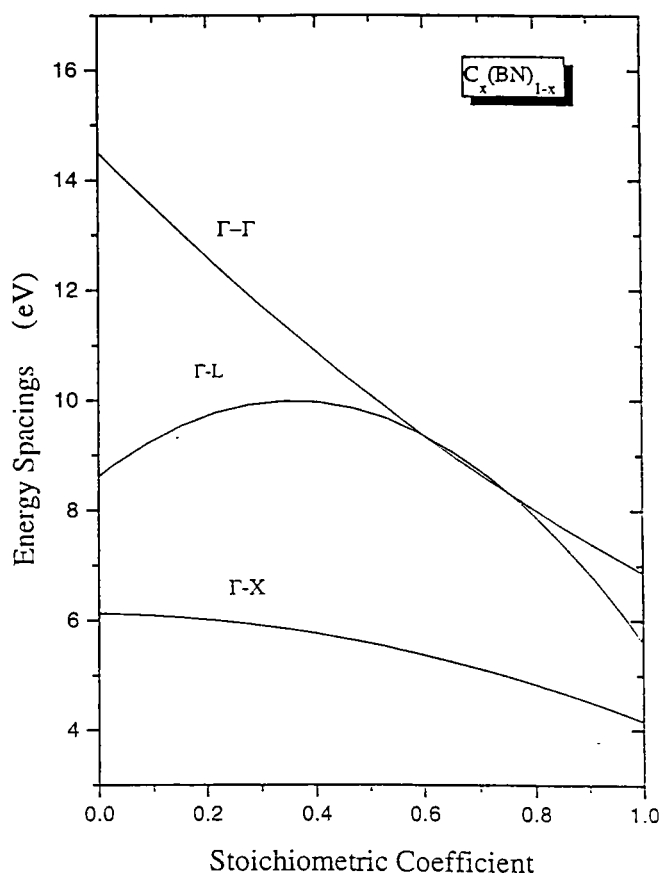


Fig. 5. Calculated values of Γ , X, L gaps of $C(BN)$ plotted as functions of alloy concentration

3.3 Bonding character

Recent investigations of semiconductor alloys show that the deviation of the bowing factor from VCA may be due to: (i) partial ordering of alloy structures, (ii) bond-length relaxation effect in the alloy crystal structures and (iii) compositional disorder effect. In spite of the fact that the EPM is not able to describe the structural relaxation contribution, which apparently lies in the fact that the asymmetry in the charge density in most of the individual valence and conduction states is greater than that of the valence band maximum, so that band energies with respect to the valence band maximum change significantly in response to the structural relaxation. The asymmetry responsible for this is manifestly a non-VCA effect and increases with increasing size and electronegativity mismatch between the anions.

In order to have a better understanding of the physical mechanism behind the calculated band gap trends, in Fig. 6, we give the results of calculation of the total valence charge densities at the two special points of Chadi and Cohen [26] for $C(BN)$ with different x values. When comparing the results for different x , we observe that the charge distribution moves considerably in going from C, where it is concentrated in the bond center (purely covalent), towards BN, where it is strongly concentrated on the anionic site. The latter behavior reflects a marked ionic character.

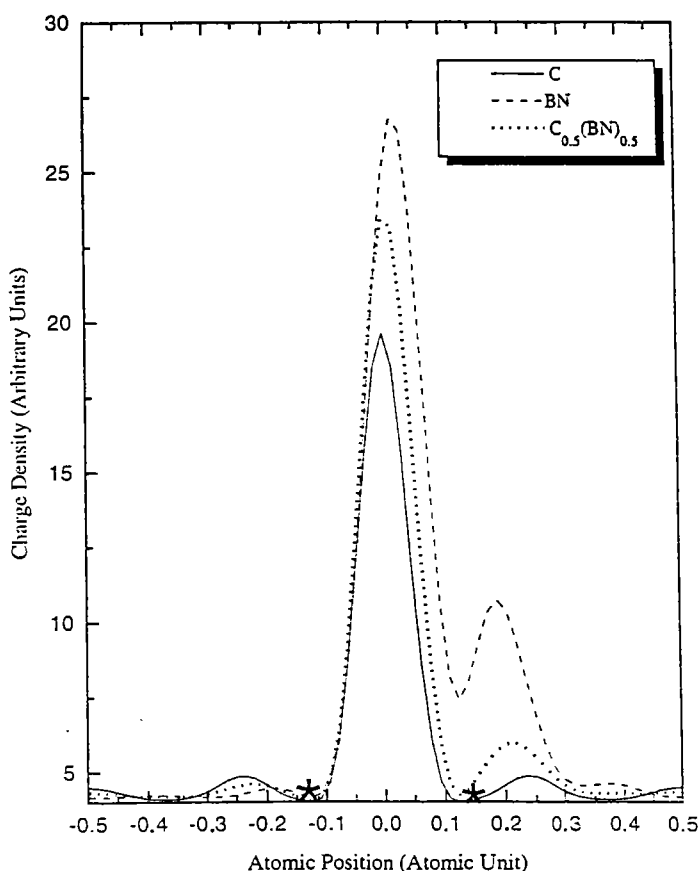


Fig. 6. Variation of the total valence charge densities for C(BN) with x values. (The stars correspond to the cation (left) and the anion (right))

On the other hand, it is well-known that the ionicity character is highly dependent on the total valence charge densities. We have calculated the variation of this parameter using our model [22]. Fig. 7 displays this variation versus the fraction x . It exhibits a nonlinear variation. The results indicate that the alloy for a certain concentration exhibits a larger ionicity than the end-point parents. This confirms the overall trends observed for the charge densities. Our best fit yields

$$f_i = 0.46 - 0.862x + 0.402x^2. \quad (14)$$

Another feature linked to the ionicity is the gap between the first and second valence bands at X point. This gap is related to the different pseudo potentials for the cation and anion. This 'antisymmetric' gap has been proposed as a measure of the crystal ionicity [27]. The variation can be fitted as

$$E_{x_1-x_2} = 9.2 - 17.24x + 8.04x^2. \quad (15)$$

We notice that the trend of ionicity and antisymmetric gap exhibit the same evolution versus fraction x . This confirms the above-mentioned theoretical prediction for the ionicity and constitutes a very interesting result in regard to the structural phase transitions of the alloy.

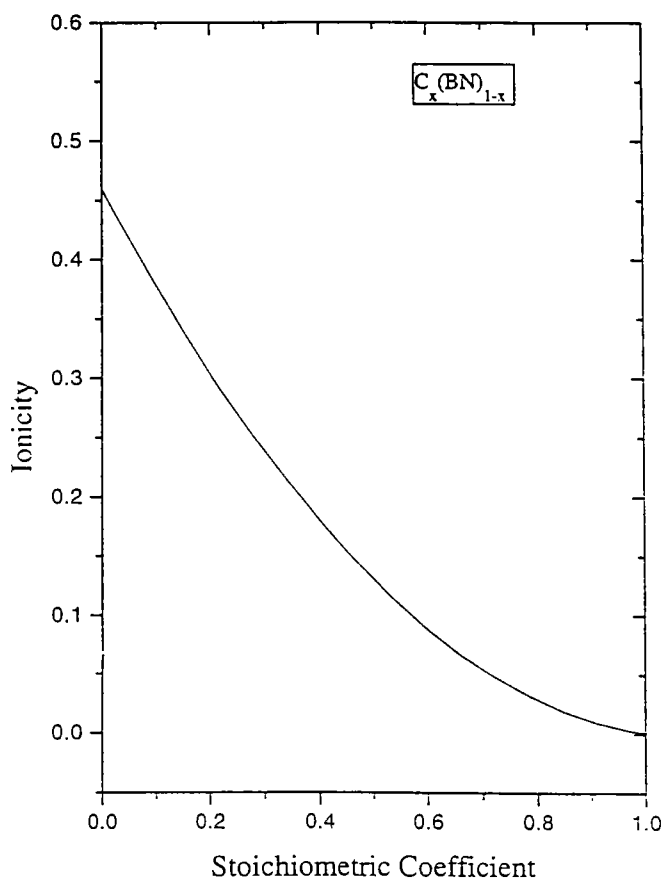


Fig. 7. Variation of ionicity parameter with x values

4. Conclusion

We have studied the variation of the electronic and structural properties of $C_x(BN)_{1-x}$. The striking point of this study concerns the variations of the lattice parameter and the bulk modulus of the alloy versus fraction x . These confirm the available corresponding experimental data and show the opportunity to have new compounds with a better rigidity. Besides as the variation of the gap and the bonding character has never been measured nor calculated, our treatment gives a prediction for the variation of these parameters.

References

- [1] R. C. DE VRIES, Cubic Boron Nitrides: A Handbook of Properties. GE Report No. 72CRD178, 1972.
- [2] H. J. MCSKIMIN and P. J. ANDREATCH, J. Appl. Phys. **43**, 2944 (1972).
- [3] E. KNITTLE, R. M. WENTZCOVITCH, R. JEANLOZ, and M. L. COHEN, Nature (London) **337**, 349 (1989).
- [4] T. AKASHI, A. SAWAOKA, and S. SAITO, J. Amer. Ceram. Soc. **61**, 245 (1978).
- [5] F. P. BUNDY and R. H. WENTORF, J. Chem. Phys. **38**, 1144 (1963).
- [6] N. L. COLEBURN and J. W. FORBES, J. Chem. Phys. **48**, 555 (1968).
- [7] F. R. CORRIGAN and F. P. BUNDY, J. Chem. Phys. **63**, 3812 (1975).
- [8] P. S. DICARLI, Bull. Amer. Phys. Soc. **12**, 1127 (1967).
- [9] W. H. GUST and D. A. YOUNG, Phys. Rev. B **15**, 5012 (1977).

- [10] A. ONODERA, H. MIYAZAKI, and N. FUJIMOTO, *J. Chem. Phys.* **74**, 5814 (1981).
- [11] H. SUMIYA, T. ISEKI, and A. ONODERA, *Mater. Res. Bull.* **18**, 1203 (1983).
- [12] R. H. WENTORF, *J. Chem. Phys.* **26**, 956 (1957).
- [13] R. H. WENTORF, *J. Chem. Phys.* **34**, 809 (1961).
- [14] S. YAMAOKA, O. SHIMOMURA, M. AKAISHI, H. KANDA, T. NAGASHIME, O. FUKUNAGA, and S. AKIMOTO, *Physica* **139/140B**, 668 (1986).
- [15] A. R. BADZIAN, *Mater. Res. Bull.* **16**, 1385 (1981).
- [16] T. YA. KOSOLALAPOVA, B. N. MAKARENKO, T. I. SEREBRYAKOVA, E. V. PRILUTSKII, O. T. KHORPYAKOV, and O. I. CHENYSHEVA, *Poroshkov. Metall.* **1**, 27 (1971).
- [17] R. B. KANER, J. KOUVETAKIS, C. E. WARBLE, M. L. SATTLER, and N. BARLETT, *Mater. Res. Bull.* **22**, 299 (1987).
- [18] A. Y. LIU, R. M. WENTZCOVITCH, and M. L. COHEN, *Phys. Rev. B* **39**, 1760 (1989).
- [19] S. C. YU, I. L. SPAIN, and E. F. SKELTON, *J. Appl. Phys.* **49**, 4741 (1978).
- [20] A. B. CHEN and A. SHER, *Phys. Rev.* **31**, 6490 (1985). and references therein.
- [21] J. A. VAN VECHTEN and T. K. BERGSTRESSER, *Phys. Rev. B* **1**, 3351 (1970).
- [22] A. ZAOUÏ, M. FERHAT, B. KHELIFA, J. P. DUFOUR, and H. AOURAG, *phys. stat. sol. (b)* **185**, 163 (1994).
- [23] S. J. LEE, T. S. KWON, K. NAHM, and C. K. KIM, *J. Phys.: Condensed Matter* **2**, 3253 (1990).
- [24] E. KNITTLE, R. B. KANER, R. JEANLOZ, and M. L. COHEN, *Phys. Rev. B* **51**, 12149 (1995).
- [25] M. L. COHEN, *Phys. Rev. B* **32**, 7988 (1985).
- [26] D. J. CHADI and M. L. COHEN, *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1973).
- [27] J. R. CHELIKOWSKI, J. J. WAGENER, J. H. WEAVER, and A. JIN, *Phys. Rev. B* **40**, 9644 (1989).

**Effets du désordre sur les propriétés
électroniques et optiques dans
 $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$**



ELSEVIER

Journal of Crystal Growth 184/185 (1998) 1090–1094

JOURNAL OF
**CRYSTAL
GROWTH**

Disorder effects on electronic and optical properties in $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$

A. Zaoui*, M. Certier, M. Ferhat, O. Pagès, H. Aourag

Université de Metz, LSOM, 8 rue Marconi, Technopole 2000, F-57078 Metz Cedex 3, France

Abstract

The electronic band structure of the semiconducting alloy $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ is calculated by the empirical pseudopotential method and by an extended virtual crystal approximation. The effect of compositional disorder on the lowest direct energy gap is calculated. Various quantities including the bowing parameters of fundamental gaps, the charge densities and the bonding character are given. The influence of positional disorder is also discussed. Our results for the most important structures in the optical spectrum are in good agreement with experimental data over the full compositional range. © 1998 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Band structure; Alloy; Semiconductors

1. Introduction

The formation of solid solutions in semiconductors is of great interest, since it yields new semiconducting materials. A particular class of such materials is the ternary alloys. One of these, $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$, is particularly interesting for the realization of electronic and photoelectronic devices [1]. $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ alloys have also attracted a reasonable interest due to their unusual feature in the luminescence emission spectra in the low Te concentration limit [2–4]. Recently, $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ layers were used as

a heterostructure material between ZnSe [5,6] and ZnTe layers [7]. It was found [8–15] that $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ alloy is characterized by its anomalous variation of the energy gap with composition, following a quadratic function.

Empirical pseudopotential calculations can be used to produce theoretical results that are in good agreement with experimental values. They are important for determining the electronic parameters (band structure, charge density distributions, etc.), which are indispensable for material and device designs with quantum theory.

The aim of this paper is to determine the electronic properties of $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$. We report the results of an empirical pseudopotential study, which neglects the spin-orbit effects, coupled with the virtual crystal approximation (VCA).

* Corresponding author. E-mail: zaoui@ipc.univ-metz.fr.

2. Method

The smooth variation with composition x of the lattice parameter $a(x)$ and the optical band gap $E_g(x)$ of isostructural, isovalent semiconductor alloys [16] $A_xB_{1-x}C$ has long formed the basis for their extensive use in semiconductor technologies, which often require intermediate lattice constant (a) and gap (E_g) between those of pure binary compounds AC and BC. While $a(x)$ often can be estimated accurately from a linear interpolation $a(x) = xa_{AC} + (1-x)a_{BC}$ between the lattice parameters a_{AC} and a_{BC} of the constituents (Végard's rule), the optical band gaps of alloys show quadratic nonlinearities [8,13,14]:

$$E_g(x) = [x\varepsilon_{AC} + (1-x)\varepsilon_{BC}] - bx(1-x). \quad (1)$$

Perhaps the most striking example of this 'optical bowing' effect ($b \neq 0$) is offered by solid solutions of zinc chalcogenides.

In order to derive an accurate alloy band structure, we must start from a realistic band structure of the constituent materials. The adjustable parameters are the symmetric $V_s(G)$ and antisymmetric $V_a(G)$ form factors of ZnSe and ZnTe. The values obtained are listed in Ref. [16].

The alloy potential is calculated within the VCA, where we add a compositional disorder as an effective periodic potential [17]:

$$V_{\text{alloy}} = V_{\text{VCA}} + V_{\text{dis}}, \quad (2)$$

$$V_{\text{VCA}} = (1-x) \frac{\Omega_A}{\Omega_{\text{alloy}}} V_A + x \frac{\Omega_B}{\Omega_{\text{alloy}}} V_B, \quad (3)$$

where Ω_A , Ω_B and Ω_{alloy} are the volumes of the pure semiconductors A, B and their alloys respectively.

$$V_{\text{dis}} = -p[x(1-x)]^{1/2} \sum_j \Delta(r - R_j), \quad (4)$$

j indicates the summations on the A and B molecular sites,

$$\Delta(r) = V_B(r) - V_A(r), \quad (5)$$

$$p = \left(\sum_{i=1}^n \text{NN}_i \Delta(d_i)^2 \right)^{1/2} / \sum_{i=1}^n \text{NN}_i \Delta(d_i). \quad (6)$$

Here i indicates the i th nearest-neighbour sites, and n can be extended to include the whole crystal. d_i is the i th nearest-neighbour distance and NN_i is the number of i th nearest-neighbour sites. In the FCC lattice NN_1 is equal to 12. Although NN_i becomes large and is approximately proportional to r^2 , the potential $\Delta(r)$ decreases more rapidly owing to screening, thus ensuring rapid convergence of p . By adding this effective potential to the virtual crystal potential, we have the final expression for the pseudopotential form factors

$$V_{\text{alloy}}(r) = (1-x)V_A(r) + (x)V_B(r) - p[x(1-x)]^{1/2}[V_B(r) - V_A(r)], \quad (7)$$

where the disorder parameter p which simulates the disorder effect, is treated in our calculations as an adjustable parameter. This parameter cannot be arbitrarily varied when a particular choice of the experimental band-bowing parameter is used. For example, p may be used as an adjustable parameter only in a very narrow region to get a reasonable fit to experimental data. We used this form of the potential, which allows us to compute the effects of the chemical difference between Se and Te and those related to the deviation of the alloy ZnSeTe system from an ideal solid solutions. The calculation was performed over different concentrations, by varying p until agreement was achieved with the values of the bowing parameter determined from experiment and theoretical calculations.

3. Results

3.1. Electronic band structure

Fig. 1a shows the direct band gap versus alloy composition. The results show that without disorder ($p = 0$), the EPM approach within the VCA does not produce the true band gap bowing. In adding the disorder potential, with tuning parameter p , a good agreement with the experimental curve is achieved for the value of $p = 0.34$.

These curves can be fitted by the following polynomials:

without disorder ($p = 0$ in Eq. (4)):

$$E_g^r \text{ (in eV)} = 2.2599 - 0.0342X + 0.5218X^2, \quad (8)$$

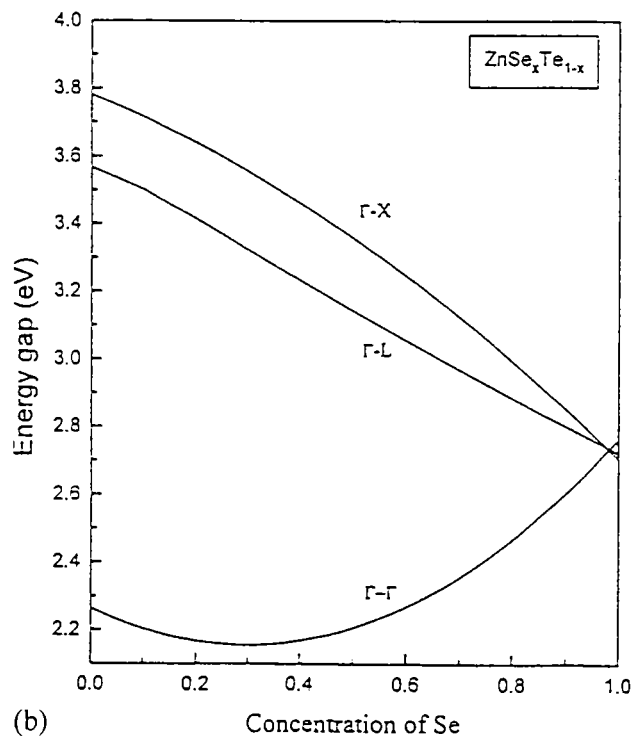
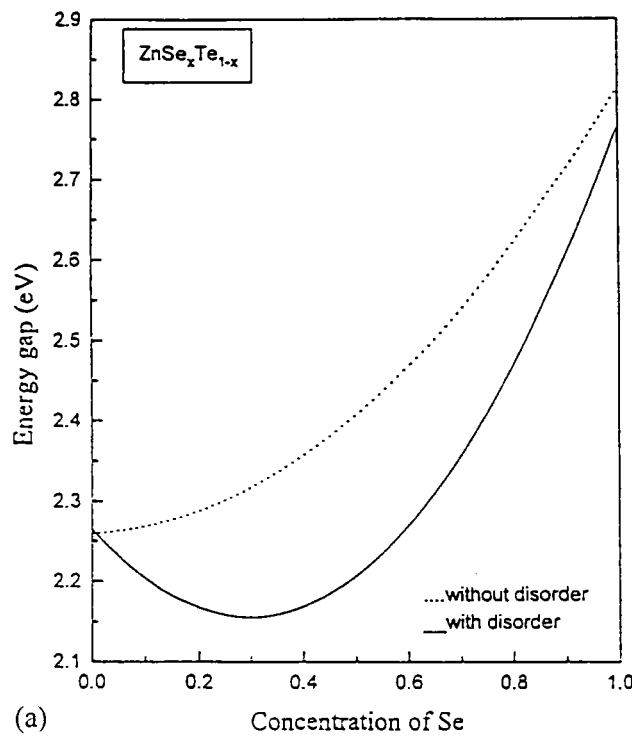


Fig. 1. (a) Calculated values of the minimum band gap plotted as a function of alloy concentration x for ZnSeTe. (b) Composition dependence of the energy at the principal symmetry points for ZnSeTe (VCA improved).

with disorder ($p = 0.34$):

$$E_g^r \text{ (in eV)} = 2.2651 - 0.7361X + 1.2398X^2. \quad (9)$$

The quadratic term stands for the bowing parameter. In Table 1 we give a survey of different bowings obtained theoretically and experimentally by other authors. Our value is in excellent agreement with the experimental data.

On the other hand, we show in Fig. 1b the variation of the energy at the principal symmetry points. These are described by the following relations:

$$E_g^X = 3.7817 - 0.628X - 0.44356X^2, \quad (10)$$

$$E_g^L = 3.58069 - 0.8832X + 0.02276X^2. \quad (11)$$

Table 1
Observed and calculated bowing parameter (in eV) of the fundamental direct band gap in ZnSeTe ternary alloy

	This work	Theoretical results	Experiment
ZnSeTe	0.521 ^a 1.2398 ^d	− 0.04 ^b 1.96 ^c	1.23 ^e 1.251 ^f

^aVCA. ^bRef. [19]. ^cRef. [10]. ^dVCA improved. ^eRef. [20]. ^fRef. [15].

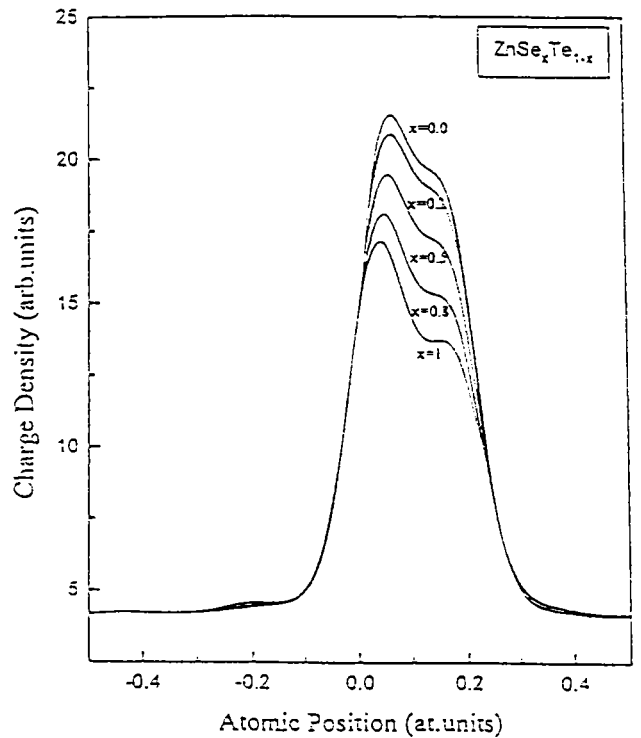


Fig. 2. Variation of the total valence charge densities along $\langle 111 \rangle$ direction for ZnSeTe with different concentrations.

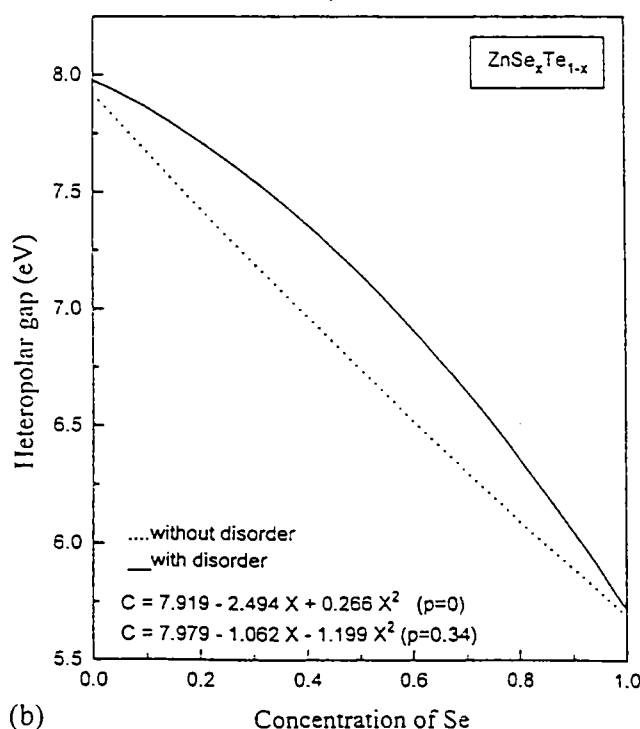
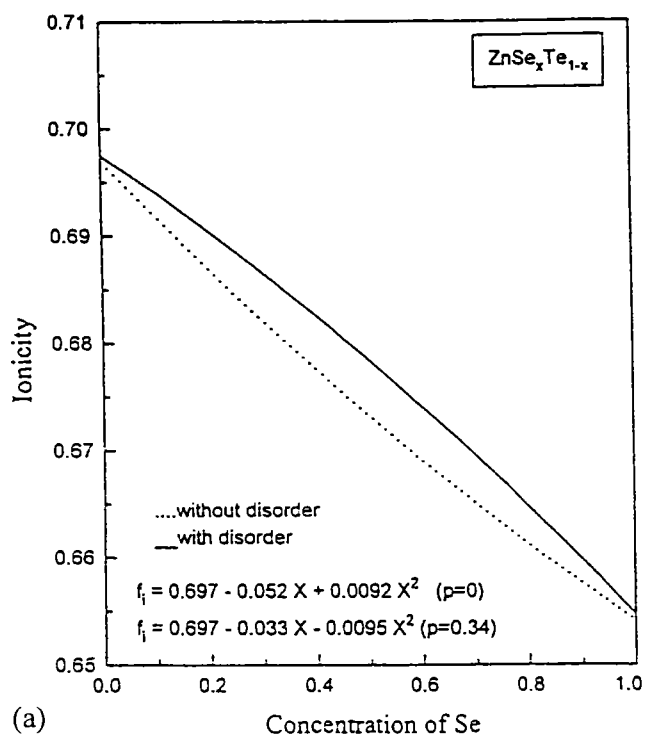


Fig. 3. (a) Variation of the ionicity character versus the Se fraction for ZnSeTe. (b) Variation of the 'antisymmetric' gap versus the Se fraction x for ZnSeTe.

3.2. Ionic character

In order to understand better the physical mechanism behind the calculated band-gap trends, we give in Fig. 2 the results of calculations of the total valence charge densities in the two-point scheme of Chadi and Cohen [18] with different concentration x . It is well known that the ionicity character is highly dependent on the total valence charge densities. We have calculated the variation of this ionicity parameter using our model [17]. Fig. 3a displays this variation versus the Se fraction x . We notice again the nonlinear variation of the ionicity character for the alloys $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$. The ionicity value decreases from 0.698 for ZnTe to 0.655 for ZnSe, which is less ionic. This variation is confirmed by the behaviour of electronic charge density when we observe a delocalization of charge to the bond centre with the variation of concentration from $x = 0$ to 1, indicating a decreasing of the ionic character.

The results indicate also that, for a certain concentration, the alloy exhibits a larger ionicity character than the basic compounds. This result explains the overall trends observed for the charge densities.

Another feature in relation with the ionicity character is the gap between the first and second valence bands at X. This gap is related to different pseudopotentials for cation and anion potentials. This 'antisymmetric' gap has been proposed as a measure of crystal ionicity [18]. The calculation of the heteropolar gap for the alloy is shown in Fig. 3b. We notice that the trends follow that of the ionicity character obtained above. This suggests therefore, that the ZnSeTe alloy exhibits a higher ionicity value than the basic compound. This confirmation is a very interesting result in regard to the structural phase transitions of the alloy.

4. Conclusions

We have shown that a simple empirical pseudopotential method, which incorporates the chemical disorder and the lattice relaxation effects is suitable for the calculation of the electronic properties of ZnSeTe alloys. The simplicity of this

method is not only convenient in computation but is also useful for a more detailed understanding of the effects of alloy disorder on the electronic structure of ZnSeTe mixed systems.

The results show the importance of considering the band structure of the related binary compounds carefully, for predicting the bowing effect in the ternary. It is shown that the band-gap bowing of the ternary system ZnSeTe can be determined by such a method reasonably well. Our simplified approach should help to make qualitative predictions more easily, based on a minimal set of fitting parameters.

References

- [1] I.V. Akimova, A.M. Akhekyan, V.I. Kozlovskii, Yu.V. Korostelin, P.V. Shapkin, *Sov. Phys. Solid State* 27 (1985) 1041.
- [2] A. Reznitsky, S. Permogorov, S. Verbin, A. Naumov, Yu. Korostelin, V. Novozhilov, S. Prokov'en, *Solid State Commun.* 52 (1984) 13.
- [3] D. Lee, A. Mysyrowicz, A.V. Nurmikko, B.J. Fitzpatrick, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1988) 1478.
- [4] T. Yao, M. Kato, J.J. Davis, H. Tanino, *J. Crystal Growth* 86 (1988) 552.
- [5] J. Ren, K.A. Bowers, R.P. Vaudo, J.W. Cook, J.F. Schetzina, J. Ding, H. Jeon, A.V. Nurmikko, *J. Crystal Growth* 117 (1992) 510.
- [6] S. Li, J.B. Khurgin, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 1969.
- [7] S. Li, J.B. Khurgin, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 1694.
- [8] S. Larach, R.E. Shrader, C.F. Stocker, *Phys. Rev.* 108 (1957) 587.
- [9] A. Ebina, Y. Sato, T. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.* 32 (1974) 1366.
- [10] J.E. Bernard, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 3199.
- [11] M.J.S.P. Brasil, R.E. Nahory, F.S. Turco-Sandroff, H.L. Gilchrist, R.J. Martin, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 2509.
- [12] Z.Q. Li, W. Potz, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 2109.
- [13] J.C. Wooley, in: R.K. Willardson, H.L. Goering (Eds.), *Compound Semiconductors*, Reinhold, New York, 1962, p. 3.
- [14] A.N. Pikhtin, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* 11 (1971) 425 [*Sov. Phys. Semicond.* 11 (1977) 245].
- [15] M.M. El-Nahass, B.A. Khalifa, A.M. Aabd El-Rahman, R. El-Ariny, *Appl. Phys. A* 63 (1996) 81.
- [16] M. Ferhat, A. Zaoui, B. Khelifa, H. Aourag, *Solid State Commun.* 91 (1994) 407.
- [17] A. Zaoui, M. Ferhat, B. Khelifa, J.P. Dufour, H. Aourag, *Phys. Stat. Sol. B* 185 (1994) 163.
- [18] D.J. Chadi, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 5747.
- [19] J.A. Van Vechten, T.K. Bergstresser, *Phys. Rev. B* 1 (1970) 3351.
- [20] J.E. Bernard, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 5992.

Chapitre 5

Application des méthodes du pseudopotentiel et des liaisons fortes aux CuX (X=Cl, Br, I)

Préambule

Les halogénures de cuivre CuX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sont des semiconducteurs à grand gaps (direct en $\Gamma \sim 3.3 \text{ eV}$) à structure zincblende, fortement ioniques, caractérisés par une importante séparation spin-orbite [111] présentant la particularité d'être négative dans le cas de CuCl . Ils se distinguent également des semiconducteurs III-V et II-VI par leur comportement inhabituel en fonction de la température [112] et l'existence de nouvelles phases aux fortes pressions qui n'ont jamais été observées [113].

Les particularités des halogénures de cuivres résultent de la présence du niveau d de Cu. En effet, ce niveau d n'est pas localisé (états du coeur) comme dans le cas des composés III-V et II-VI, mais il est très proche des niveaux p de l'halogène. Ce fait conduit à une très grande hybridation entre les électrons 3d et les électrons 3p 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.

Il existe de nombreux travaux théoriques sur la structure électronique des halogénures de cuivre, mais la méthode du pseudopotentiel a été peu utilisée par suite de la présence de ces niveaux d.

Les premiers calculs ont été réalisés par Song [114] qui utilisa la méthode des liaisons fortes. Par la suite, en se basant sur les travaux de Song, Khan [115] a calculé les bandes de conduction de CuCl . Ces études, comme celles plus récentes qui ont combiné la méthode des ondes planes et des liaisons fortes (Calabrese [116]), ainsi qu'un calcul de liaisons fortes basé sur les résultats de photoémission (Goldman et al. [117]), ont été revues de façon critique par Goldman [118]. Les premiers calculs auto-cohérents concernant ces composés ont été faits par Zunger et Cohen [119], Kleinman et Medinck [120], ainsi que par Kunz et Weidman [121]. D'autres calculs analogues ont été réalisés en se basant sur la méthode des orbitales muffin-tin linéaire (LMTO) (Freeman et al. [122] et Ves et al. [123]).

Les seuls calculs pseudopotentiel sur les composés I-VII sont les travaux de Wang et al. [124], ainsi que ceux de Smith [125].

Le développement de la fonction d'onde en une base d'ondes planes (pseudopotentiel) reste un moyen très efficace pour le calcul de la structure électronique des cristaux grâce à la simplicité mathématique des fonctions exponentielles. En outre, le calcul par la méthode du pseudopotentiel des structures électroniques permet d'éviter le besoin d'inclure les états du coeur atomique

et les forts potentiels pour leurs liaisons.

Dans le but de contourner le problème posé par les niveaux d, nous avons développé les fonctions d'ondes avec un grand nombre d'ondes planes et nous avons pris un fort pseudopotentiel nonlocal afin d'obtenir une bonne convergence.

Nous avons également utilisé la méthode du pseudopotentiel empirique de type non local [126] pour calculer la densité de charge électronique et l'ionicté de ces composés [127]. Un calcul de ce type a été adopté par Ferhat et al. [128] afin de calculer la structure de bande électronique et les densités d'états de CuCl. Les résultats correspondent de façon très satisfaisante avec les données expérimentales et/ou théoriques. Cependant pour une meilleure description des états électroniques, il est plus pratique d'utiliser une technique qui se base sur la nature atomique de la fonction d'onde. Nous avons alors utilisé une méthode semi-empirique de type tight-binding (TBA) avec laquelle les niveaux d peuvent être efficacement décrits. Bien que les nouvelles théories *ab initio* ([25],[129]) aient beaucoup de succès dans la compréhension des détails de bandes énergétiques, elles demandent certainement des calculs plus compliqués en vue d'examiner les tendances globales. A l'opposé, la TBA peut être utilisée pour calculer les structures de bande, les densités d'états et les fonctions diélectriques. Cette méthode a déjà été adoptée par notre groupe [130] pour la détermination de la structure de bande et des densités d'états, ainsi que les masses effectives des bandes de conduction et de valence.

Nous présenterons dans ce qui suit une application de la méthode du pseudopotentiel empirique (EPM) de type non local afin de calculer les densités de charge électronique et l'ionicté [127]. Nous présenterons également un calcul des constantes d'élasticité [135] par deux méthodes distinctes: d'abord en utilisant le modèle de la liaison orbitale (BOM) basé sur la TBA, et puis une nouvelle approche dans laquelle nous combinons ce dernier modèle avec la méthode du pseudopotentiel empirique. Différents paramètres seront alors déduits de ces calculs comme la longueur de la liaison d, la polarité α_p , le module de rigidité B, les coefficients d'élasticités C_{11} , C_{12} et C_{44} , la charge atomique effective Z^* , le paramètre de transfert β^* , la charge effective transverse e_T^* et la charge piézoélectrique e_p^* . Les résultats obtenus avec ces deux méthodes seront comparés avec les résultats expérimentaux et théoriques.

Avant de présenter les deux travaux en question, nous développons à présent, assez brièvement, un calcul que nous avons fait récemment [131] et qui s'appuie sur la méthode du pseudopo-

tentiel *ab initio* pour CuCl.

Propriétés structurales de CuCl: une étude de premier principe

L'application de la technique du pseudopotentiel de premier principe aux systèmes contenant des métaux de transition et des éléments de la première colonne du tableau périodique a été, jusqu'à présent, quasi impossible, du fait du grand nombre d'ondes planes demandé pour lisser la partie rugueuse des fonctions d'ondes de ces atomes. De nouvelles idées et de nouveaux arrangements ont été introduits afin de générer une meilleure optimisation des pseudopotentiels [29]-[32]-[132], ce qui a réduit radicalement le nombre d'ondes planes demandé. Ces développements, associés à des techniques de minimisation de l'énergie totale très sophistiquées [40], [36], ont permis d'étendre la portée d'application de la méthode en question pour s'appliquer à presque tous les atomes du tableau périodique.

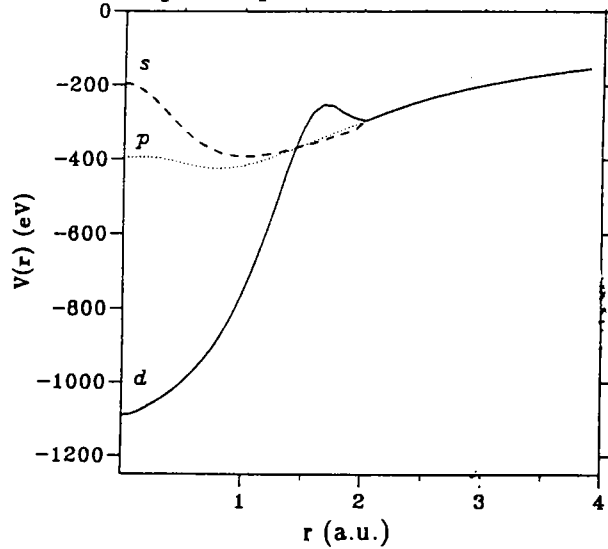


Figure 5.3: Pseudopotential non local optimisé du Cu. Le rayon du coeur est de 1.06

Å.

Dans la présente étude, nous utilisons une plus grande optimisation des pseudopotentiels de Cu développée par A. Qteish (travail analogue à Ref. [29]): la méthode de minimisation du gradient conjugué et la LDA. Le pseudopotential de Cu (figure 5.3) a été généré en utilisant la technique de Kerker [26], avec un rayon du coeur pour la composante d de 2.3 u.a. La composante d a été alors optimisée en utilisant le développement de Lin et al. [133]. La transférabilité de ce pseudopotential a été également vérifiée. Pour ce qui reste de la technique de calcul, elle est la même que celle adoptée dans notre traitement du SiC, avec une énergie cinétique maximum (cutoff) de 70 Ry.

La figure 5.1 illustre la variation de l'énergie totale de CuCl dans la structure zincblende en fonction du volume. Ce volume à l'équilibre est de $18.821 \text{ Å}^3/\text{atome}$ ce qui est faible relativement

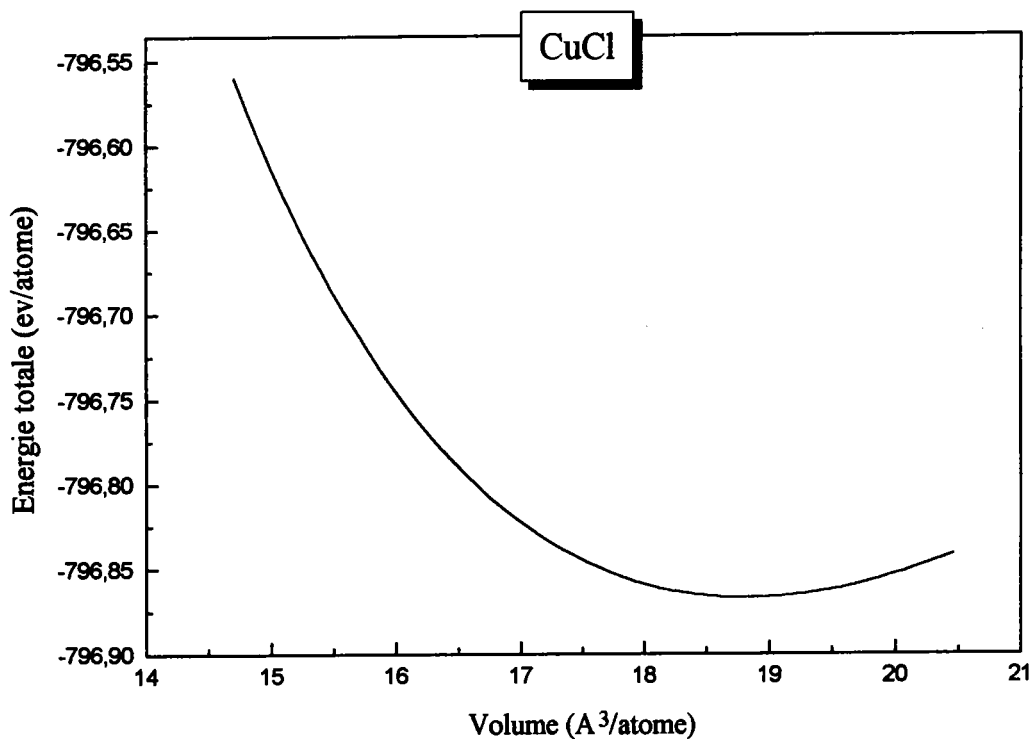


Figure 5-1: Variation de l'énergie totale en fonction du pas du réseau

à la valeur expérimentale de $19.947 \text{ \AA}^3/\text{atome}$. Les résultats du pas du réseau et du module de rigidité sont donnés dans le tableau 5.1. Ces calculs sont satisfaisants et relativement plus précis que ceux de Hsueh et al. [134].

	Présent travail	Calc. Pseudo [134]	Calc. LAPW [134]	Exp.[113]
a_0	5.319	5.343	5.273	5.424
B_0	0.669	0.619	0.756	0.650

Tableau 5.1: Paramètres de la structure zinc-blende de CuCl. Pas du réseau a_0 (Å) et module de rigidité B_0 (Mbar).

La figure 5.2 montre la densité de charge totale des 9 bandes de valence de CuCl. Ce graphe

présente une localisation bien marquée de l'amas de charges du côté du Cl, ce qui reflète le caractère fortement ionique de ce matériaux. Notre calcul de l'ionicté donne une valeur de 0.740, une valeur qui est en très bon accord avec celle de Phillips de 0.746.

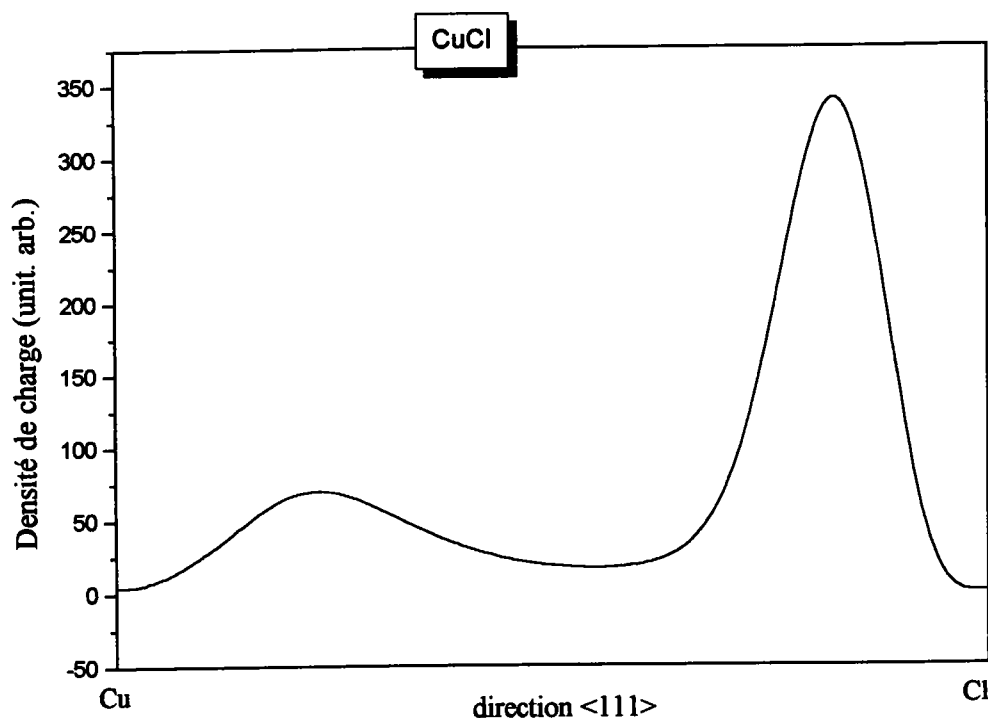


Figure 5. 2: Densité de charge de valence le long de la direction $\langle 111 \rangle$

La valeur que nous trouvons par la méthode du pseudopotentiel empirique, dont le travail sera présenté à la suite de cette étude, est de 0.697 qui est une valeur petite relativement à ce qu'on vient de trouver ici et par rapport aux autres échelles. Ceci n'est visiblement pas dû au modèle de l'ionicté utilisé mais au principe de calcul de la densité de charge.

Dans ce contexte, il est bien connu 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 des gaps sous-estimés. On comprend alors la bonne description de la densité de charge avec le pseudopotentiel *ab initio* que nous venons d'utiliser et la bonne valeur du facteur d'ionicté ainsi déduit.

En conclusion, cette différence entre le calcul de la densité de charge obtenue par la méth-

ode *ab initio* et celle obtenue par la méthode empirique est essentiellement due au fait que le pseudopotentiel *ab initio* décrit avec exactitude la densité de charge qui est la grandeur principale dans les calculs à base de DFT. Nous savons que la DFT dans son ensemble introduit les termes d'échange et de corrélation qui jouent un rôle essentiel dans la précision du calcul. Il faut aussi noter que dans le calcul *ab initio* l'extension de la fonction d'onde est très important. C'est pour cette raison que la description de la fonction en termes d'ondes planes est mieux que celle de l'approche empirique.

**Le caractère ionique vu par la
densité de charge dans les
halogénures cuivreux**

phys. stat. sol. (b) **192**, 101 (1995)

Subject classification: 71.20 and 71.25; S9

*Laboratoire d'Optique, Université d'Oran, Es-Sénia¹) (a) and
Institut de Physique-Electronique Chimie, Université de Metz²) (b)*

The Ionicity Character Seen by the Charge Density in Copper Halides

By

A. ZAOUI (a), M. FERHAT (a), M. CERTIER (b), M. SOLTANI (b), and B. KHELIFA (a)

(Received June 12, 1995)

The electronic charge densities of copper halides CuX (X = Cl, Br, I) are calculated using the nonlocal empirical pseudopotential method in order to obtain their ionicities. The resulting ionicity values are compared with those of the Phillips scale. A favorable agreement is found.

1. Introduction

The copper halides are tetrahedrally coordinated semiconductors which crystallize in the zincblende lattice. However, while the usual bond in the zincblende structure is derived from an sp^3-sp^3 electronic configuration, the valence bands of the copper halides are formed by an sp^3-sd^3 configuration. The resulting p-d hybridization significantly changes the physical properties of the copper halides compared with the other members of the group $A^{\text{IV}}B^{\text{IV}}$ series.

The first calculation for the I-VII compounds was performed by Song [1] who used the tight-binding method. Based on Song's work, Khan [2] calculated the CuCl conduction bands. Such studies, as the mixed tight-binding plane wave calculations by Calabrese and Fowler [3] and a tight-binding calculation of Goldmann et al. [4] based on photoemission results, have been critically reviewed by Goldmann [5]. The first self-consistent calculations were done by Zunger [6], Kleinman and Medinck [7], and Kunz and Weidman [8]. Further calculations were carried out by the linear muffin-tin orbital (LMTO) method by Freeman et al. [9] and Ves et al. [10]. The only available pseudopotential calculations for the I-VII compounds are given in the works of Wang et al. [11] and Smith [12].

The I-VII compounds are found at the strongly ionic end of the series of tetrahedrally coordinated crystals. The bonding is purely covalent in the group-IV elements and the degree of ionicity increases with increasing separation of the constituent elements in the Periodic Table. On the Phillips scale [13], these I-VII compounds have ionicities of about 0.7. This is very close to the critical value $f_c = 0.785$ which marks the idealized boundary between compounds characterized by fourfold-coordinated structures (zincblende, wurtzite) and those with sixfold coordination (rocksalt).

The electronic charge distribution is an important property of solids in the context of the pseudopotential theory. We may estimate this charge distribution, again by discarding

¹) 31100 Es-Sénia, Algeria.

²) F-57078 Metz Cedex 3, France.

all terms in the pseudopotential except for the $\langle 111 \rangle$ components that we have considered as preponderant in determining the bonding properties.

The aim of this paper is to understand the chemical properties of the copper halides. For that reason we have calculated the electronic charge density in the plane $(1, -1, 0)$ and along the $\langle 111 \rangle$ direction from which the ionicity value based on the model of Zaoui et al. [14] can be obtained.

2. Calculation

The uppermost valence band is predominantly d-like in all copper halides since the valence bands arise from an s^2p^6 configuration. It has nevertheless been customary in the pseudopotential and tight-binding approaches to neglect the metal d band by choosing Hamiltonian parameters which place this band inside the chemically inert atomic cores.

In the present work, we have used the empirical nonlocal pseudopotential method, which has been discussed extensively elsewhere [15, 16]. The pseudopotential approach is founded on the assumption that one may build an effective one-electron valence potential which retains the shape of an all-electron potential away from the core region but replaces the singular all-electron potential near the core by a smoother and weaker potential. This "pseudopotential" does not bind core states and relieves the valence wave functions of the constraint of being orthogonal to a rapidly spatially varying core wave function. As a consequence, this allows for a rapidly convergent Fourier expansion of the valence eigenstates.

Since the copper halides have a problematic d level, we have to incorporate a nonlocal correction to act on the localized d electron of the copper halides. We have used an atomic pseudopotential of the form [17]

$$V_{NL} = V_L(r) + A_l \exp(-r^2/R_l^2) P_l. \quad (1)$$

Table 1

The calculated symmetric and antisymmetric form factors (in Ry), and the nonlocal pseudopotential parameters for CuCl, CuBr, and CuI.
The lattice constants are given in at. units

	CuCl	CuBr	CuI
lattice constant	10.216783	10.7550557	11.4207144
$V_s(3)$	-0.2487	-0.2487	-0.2487
$V_s(8)$	-0.1091	-0.11	-0.11
$V_s(11)$	0.028	0.006	0.006
$V_s(16)$	0.08	0.08	0.08
$V_s(19)$	0.05	0.05	0.05
$V_a(3)$	0.2394	0.23	0.23
$V_a(4)$	0.11	0.09101	0.064
$V_a(11)$	0.0412	0.0412	0.0412
$V_a(12)$	0.005	0.005	0.005
$V_a(19)$	0.001	0.001	0.001
$N_l(1, 1)$	2	2	2
$R_l(1, 1)$ (at. units)	0.9	0.9	0.9
$A_l(1, 1)$ (Ry)	-8.461	-8.461	-8.461
$N_l(2, 1)$	1	1	1
$R_l(2, 1)$ (at. units)	2.05	2.05	2.05
$A_l(2, 1)$ (Ry)	-4.74	-4.78	-4.85

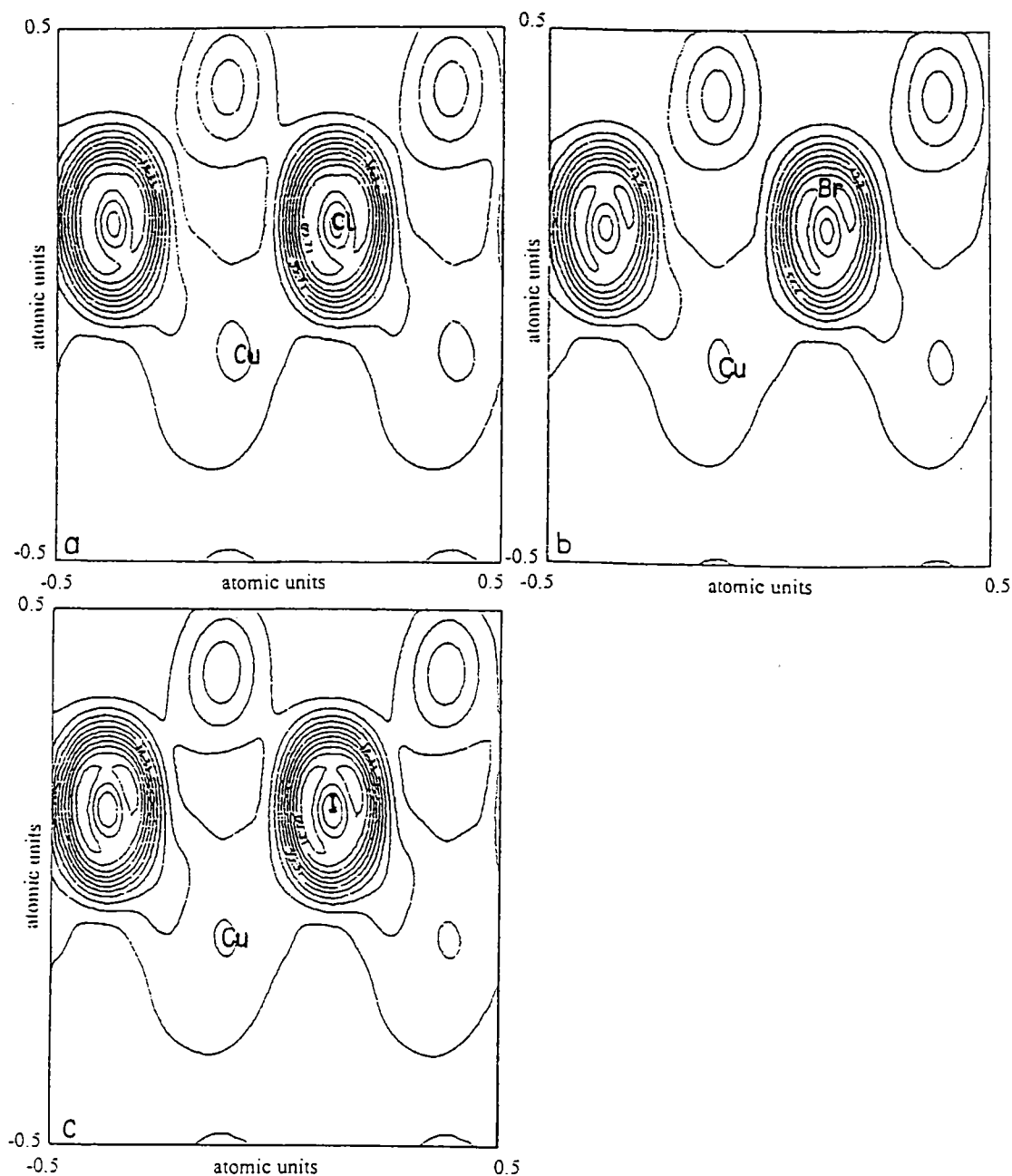


Fig. 1. Charge density contour plots of the total valence charge of the copper halides displayed in a $(1, -1, 0)$ plane containing anion-cation bonds for a) CuCl, b) CuBr, and c) CuI. (The contours are given in units of electrons per unit cell)

where V_L is the usual local pseudopotential, A_l an energy-dependent well depth, R_l the core radius, and P_l projects out the l -th angular momentum component. The crystal potential is then to be taken as the sum of these atomic pseudopotentials, and the local part can be expressed in terms of symmetrical and antisymmetrical pseudopotential form factors. For this calculation all the parameters used are listed in Table 1 together with the lattice constants for these compounds.

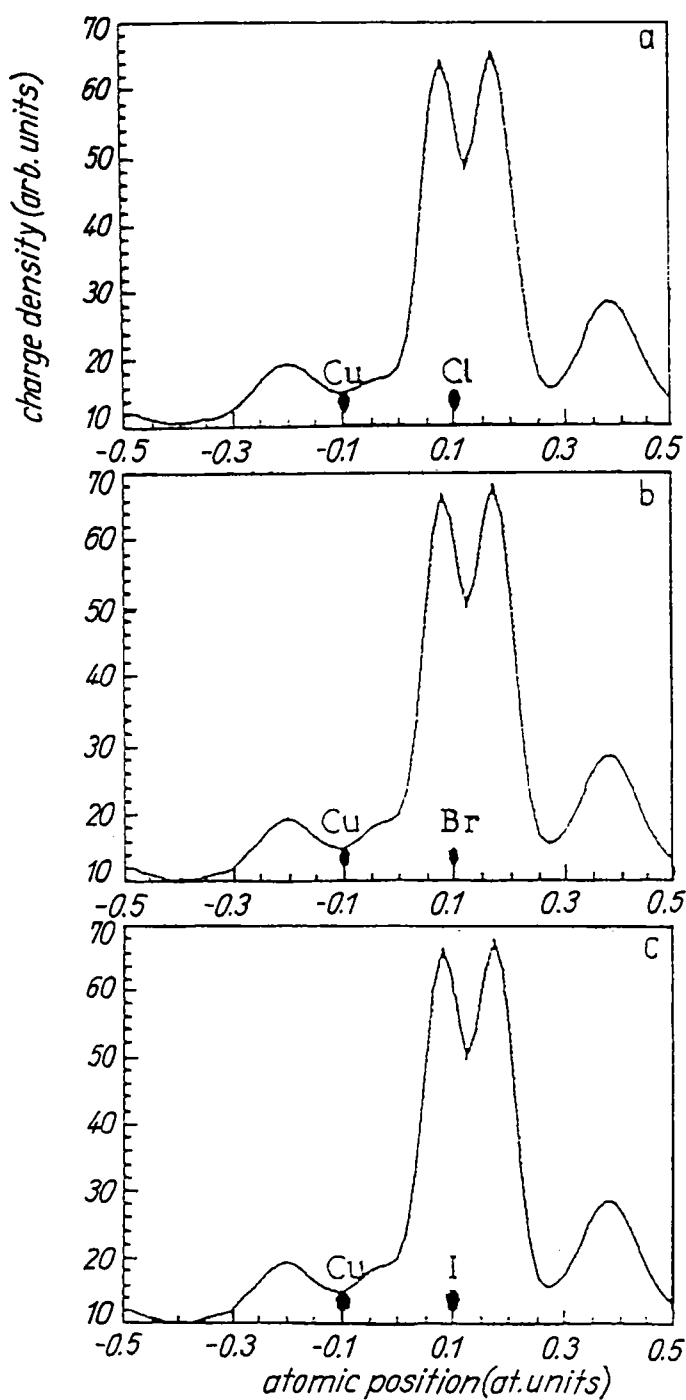


Fig. 2. The total valence charge densities along the $\langle 111 \rangle$ direction for a) CuCl, b) CuBr, and c) CuI

The charge density is calculated using the two-point scheme of Chadi and Cohen [18] through the formula

$$\varrho(r) = \sum_n \sum_k |\psi_{nk}(r)|^2, \quad (2)$$

Table 2

The calculated ionicity values compared with those of Phillips [15] for CuCl, CuBr, and CuI

	f_i (this work)	f_i (Phillips)
CuCl	0.697	0.746
CuBr	0.704	0.735
CuI	0.712	0.692

where n is the band index, k the wave vector, and ψ_{nk} the electronic wave function. The summation over n is from 1 to 9, because we are interested in the contribution of all bands.

To obtain a good convergence for the band gap, the size of the matrix to be diagonalized is of the order of 120 plane waves corresponding to an energy of 25 Ry.

3. Results and Discussion

The driving force behind the displacement of the bonding charge is the greater ability of the nonmetals to the right of germanium to attract electrons compared to the metallic atoms on the left in the Periodic Table. The bonding character changes at the same time from the highly directional bonding in germanium to the almost purely electrostatic attraction of charged spheres in the alkali halides which lacks all directionality and favors a maximum number of neighbors with opposite charge.

Ionic charges play obviously a decisive role in the physics of heteropolar compounds and they are yet quantities difficult to assess in a consistent and meaningful way. Even if we know the distribution of the valence charge in a semiconductor obtained, e.g., from pseudopotential calculations, the ionic charges are arbitrary, depending on the way we divide the space assigned to the individual atoms.

In our empirical formula defined elsewhere [14], the total area under the valence charge density is divided into two parts with respect to the bond center. S_C is the area of the cation side and S_A the area of the anion side,

$$f_i = [S_A / (S_A + \lambda S_C)]^\lambda, \quad (3)$$

where λ is a parameter separating the ionic elements from the weakly ionic ones. $\lambda = -1$ for elemental and III-V semiconductors; $\lambda = +1$ for II-VI semiconductors and for this case we test the validity of our model.

The density contours of CuCl, CuBr, and CuI are shown in Fig. 1. Fig. 1 and 2 clearly show the trend of increasing ionicity with increasing anion row number for the same cation constituent and it can be seen that most of the charge is located around the anion sites in all cases. This reflects the stronger p-d repulsion away from the bond region. We have calculated the ionicity factors (f_i) for the copper halides by use of (3). The results are given in Table 2 and are compared with the values of Phillips. These results show that the ionicities calculated in our model exhibit the same chemical trends as those found in the values derived from the Phillips-van Vechten [13] theory. On the other hand, we compare the results with those in which the d bands are omitted or frozen (as an example, we have taken CuI). Then, the summation in (2) is taken from 1 to 4 and we neglect in this case the nonlocal part in (1) (i.e. $V_{NL} = V_L$) in our calculation. The comparison of Fig. 1c and 2c with Fig. 3 shows a noticeable and important ionic aspect. The calculated value of the ionicity yields 0.701 which is not very far from that calculated in the same compound when

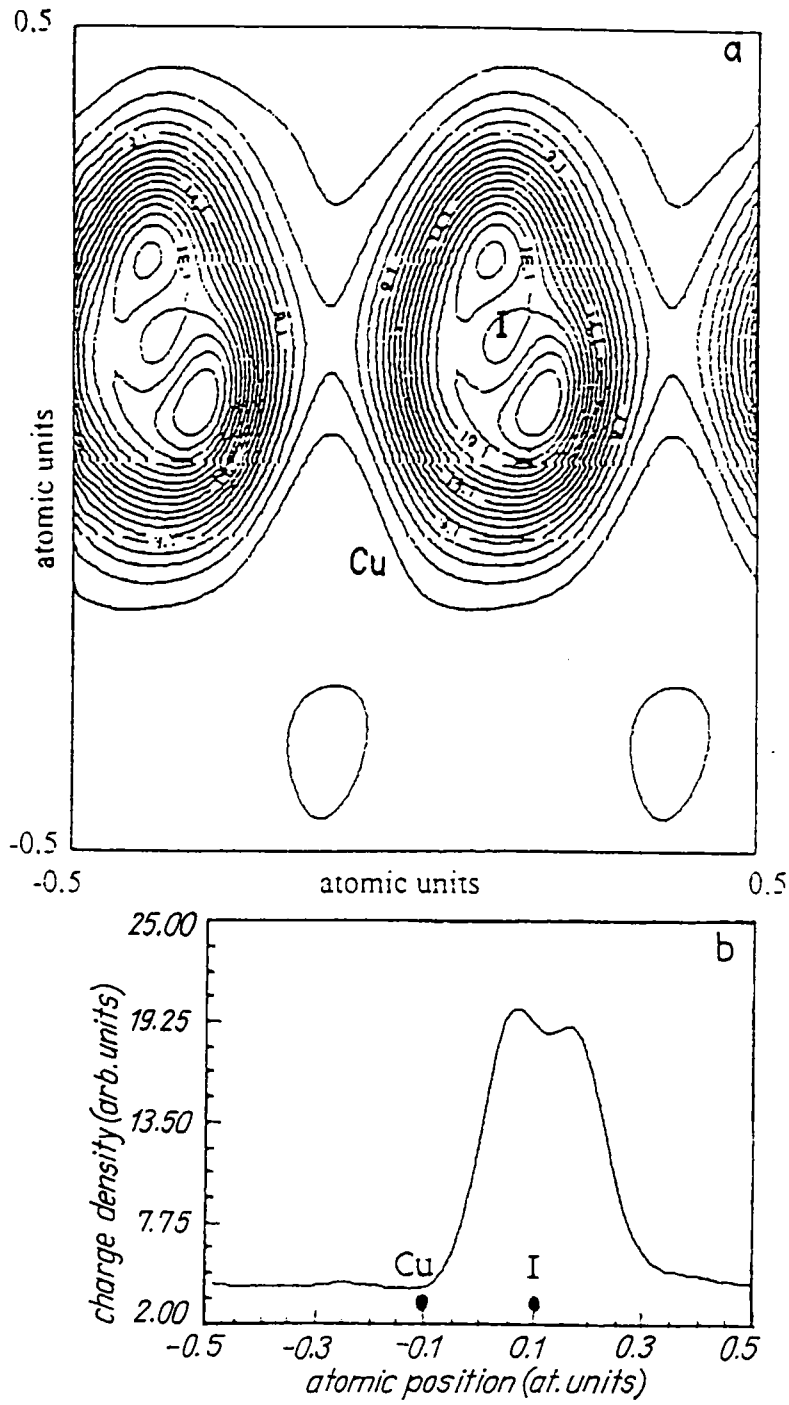


Fig. 3. The charge density of CuI. The d band is neglected. a) Contour plot in the $(1, -1, 0)$ plane. b) along the $\langle 111 \rangle$ direction

the d bands are not omitted or frozen. However, in the latter case we notice the appearance of a double peak in the density of charges. In overall, there is a difference in the shape of the electronic charge density but not in its behavior.

Then, we have demonstrated that the existence of a fully occupied band, nominally "nonbonding" d band inside the valence band of copper halides affects the form of the charge density near the valence band maximum and not at all its chemical character.

4. Conclusion

We notice that when we do not take into account the contribution of d states, i.e. when we are working only with the local empirical pseudopotential method and four valence bands, or with the nonlocal empirical pseudopotential method and nine valence bands, the difference between both cases lies in the form of the electronic charge density, but the global behavior, which reflects the ionic aspect, remains practically the same.

The ionicity is related directly to the charge localization. Therefore, it is rather natural to calculate it from the charge density than from other physical parameters such as the band gap, for example.

When passing down the Periodic Table, the ionicity of these compounds calculated by our model and the lattice parameter increase simultaneously. As this model is based on the electronic charge density along the $\langle 111 \rangle$ direction where we have enough information on the behavior of the chemical bond between two atoms, this has a direct effect on the ionicity values for these compounds. In fact our values deviate in their order from those of Phillips, nevertheless the values are of the same order.

In conclusion, as we all know, there does not exist a universal model for calculating the ionicity, though ours, by its simplicity and easy use, has permitted us in all cases to get an acceptable ionicity factor.

We hope that this work will serve to understand the behavior of the chemical bond of these compounds and contribute to the forthcoming researches which concern the electronic and chemical properties of these materials.

References

- [1] K. S. SONG, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 2003 (1967).
- [2] M. A. KHAN, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 2309 (1970).
- [3] E. CALABRESE and W. B. FOWLER, *phys. stat. sol. (b)* **56**, 621 (1973); **57**, 135 (1973).
- [4] A. GOLDMANN, J. TEJEDA, N. J. SHEVCHIC, and M. CARDONA, *Phys. Rev. B* **10**, 4388 (1974).
- [5] A. GOLDMANN, *phys. stat. sol. (b)* **81**, 9 (1977).
- [6] A. ZUNGER and M. L. COHEN, *Phys. Rev. B* **20**, 1189 (1979).
- [7] L. KLEINMAN and K. MEDINCK, *Phys. Rev. B* **20**, 2487 (1979).
- [8] A. B. KUNZ and R. S. WEIDMAN, *J. Phys. C* **12**, L371 (1979).
- [9] A. J. FREEMAN, C. S. WANG, J. JARLBORG, M. WEINERT, F. WAGNER, and C. W. CHU, *J. Quantum Chem.* **13**, 445 (1970).
- [10] S. VES, D. GLÖTZEL, M. CARDONA, and H. OVERHOF, *Phys. Rev. B* **24**, 3073 (1981).
- [11] I. SHY-YIH WANG, M. SCHLÜTER, and M. L. COHEN, *phys. stat. sol. (b)* **77**, 295 (1976).
- [12] P. V. SMITH, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 765 (1976).
- [13] J. C. PHILLIPS, *Bonds and Bands in Semiconductors*, Academic Press, New York London 1973.
- [14] A. ZAOUTI, M. FERHAT, B. KHELIFA, J. P. DUFOUR, and H. AOURAG, *phys. stat. sol. (b)* **185**, 163 (1994).
- [15] J. C. PHILLIPS, *Phys. Rev.* **113**, 685 (1958).
- [16] J. CHELIKOWSKI and M. L. COHEN, *Phys. Rev. B* **14**, 552 (1976).
- [17] H. AOURAG, M. Phil. Thesis, University of East Anglia (U.K.), 1987.
- [18] D. J. CHADI and M. L. COHEN, *Phys. Rev. B* **8**, 5744 (1973).

Calcul des propriétés élastiques de CuCl



ELSEVIER

21 April 1997

PHYSICS LETTERS A

Physics Letters A 228 (1997) 378–382

Calculation of the elastic properties of CuCl

A. Zaoui, M. Ferhat, M. Certier, H. Aourag¹, B. Khelifa²*Université de Metz, L.S.O.M., 8 Rue Marconi, Technopole 2000, F-57078 Metz Cedex 3, France*

Received 2 December 1996; accepted for publication 17 January 1997

Communicated by J. Flouquet

Abstract

The elastic constants of CuCl with zinc-blende structure are calculated by means of two processes. By using, first, a classical bond-orbital model based on the tight-binding method, and secondly, an approach which combines the latter model with an adjusted empirical pseudopotential method. The bond length d , bond polarity α_p , bulk modulus B , elastic shear constants $(C_{11} - C_{12})/2$, bond-stretching force constant α , bond-bending force constant β , internal displacement parameter ξ , effective atomic charge Z^* , transfer parameter β^* , transverse charge e_T^+ , and piezoelectric charge e_p^+ are calculated with both methods. The results are compared with previous theoretical estimates and experiments. © 1997 Elsevier Science B.V.

1. Introduction

The ultrasonic sound velocity measurement technique can be used to determine the elastic constants of compounds in which large high quality single crystals are required.

Theoretical studies for the elastic properties of semiconductors have been made by many researchers, using, for example, the bond-orbital model (BOM) [1,4], the band-structure calculation and the “special-points” methods [5], the first-principles linear-combination of atomic orbitals (LCAO) method [6], pseudopotential methods with local-density approximation (LDA) [7–9], the linear muffin-tin orbitals (LMTO) method [10,11], the universal tight

binding–binding parameters (UTBP) method [12] and the extended Hückel tight-binding (XHTB) method [13]. The LDA has proven to be an effective and useful means for studying both structural and electronic properties in a few materials [5–7]. However, the inclusion of a total-energy calculation in the problem necessarily makes the LDA theory more complicated than the BOM theory. Recently the latter theory was used [14] to study the elastic properties of semiconductors.

In this paper in order to describe the structural trends, the bond-orbital model (BOM) of Harrison [2,3] and a combination of an adjusted pseudopotential method with the BOM are used to derive the polarity and the force constants of CuCl. We calculate then the bond length d , the bond polarity α_p , the bulk modulus B , the elastic shear constants $(C_{11} - C_{12})/2$, the bond-stretching force constant α , the bond-bending force constant β , the internal displacement parameter ξ , the effective atomic charge Z^* , the transfer parameter β^* , the transverse charge e_T^+ ,

¹ Computational Materials Science Laboratory, Physics Department, University of Sidi Bel-Abbes, 22000 Algeria.

² L.P.C.I.A., Faculté des Sciences, F-62307 Lens Cedex 03, France.

and the piezoelectric charge e_p^* . The parameters computed using both methods are compared with other theoretical predictions and experiments.

2. Theoretical background

The transverse effective charge is a fundamental quantity in the lattice dynamics of ionic solids and it is manifested in the observed splitting of the optical mode frequencies in partially ionic III–V, II–VI and I–VII semiconductors. This quantity can be calculated using the simple semi-empirical bond-orbital model (BOM) of Harrison [1]

$$e_T^* = -\Delta Z + \frac{20}{3}\alpha_p - \frac{8}{3}\alpha_p^3. \quad (1)$$

Here the term ΔZ is one-half the difference in core charges between the anion and the cation and α_p is the polarity of the bond (or ionicity parameter). It measures the excess number of electrons placed on the anion from each bond. α_p is expressed following the Harrison equation [1],

$$\alpha_p = \frac{V_3}{(V_3^2 + V_2^2)^{1/2}}, \quad (2)$$

where V_2 is the hybrid covalent energy, which is approximated in the following way,

$$V_2 = -\eta_\sigma \frac{h^2}{md^2},$$

where $d = \frac{1}{4}\sqrt{3}a$ is the nearest-neighbor distance (it takes the value of 2.340 in our calculation) and η_σ is a dimensionless Harrison universal parameter [1]. V_3 is the hybrid polar energy which gives the ionic contribution to the effective gap. It is given by

$$V_3 = \frac{E_h^c - E_h^a}{2},$$

where E_h^c and E_h^a are the average of the cation and anion hybrid energy,

$$E_h^c = \frac{E_s^c + 3E_p^c}{4}, \quad E_h^a = \frac{E_s^a + 3E_p^a}{4},$$

in which E_s^c , E_p^c , E_s^a and E_p^a are the free-atom energies for s and p states for the cation and anion respectively [15].

An effective charge Z^* for a cation can be obtained in tight-binding theory as the column num-

ber Z (it is less than four for a cation) for that element minus the sum over occupied states of the squared amplitudes of the orbitals of that atom. The bond orbital approximation [1] gives an approximate value of

$$Z^* = Z - 4 + 4\alpha_p. \quad (3)$$

The transverse charge e_T^* can also be written as

$$e_T^* = Z^* + \frac{4}{3}\beta^*, \quad (4)$$

where β^* is the transfer parameter, which is given by

$$\beta^* = 2\alpha_p(1 - \alpha_p^2). \quad (5)$$

Similarly, the piezoelectric charge e_p^* is given by

$$e_p^* = Z^* - (4\beta^*/3)(1 - \xi)/\xi. \quad (6)$$

ξ is the Kleinman's internal displacement parameter which will be defined below. On the other hand, the polarity α_p can be expressed in terms of the ionicity f_i [16] as follows,

$$1 - f_i^2 = (1 - \alpha_p^2)^{3/2}, \quad (7)$$

where f_i is taken as the square root of the Phillips ionicity, whereas according to Ref. [17] this ionicity is evaluated from the valence electronic charge density which is computed using an adjusted empirical pseudopotential method (EPM) [18,19]. The ionicity value given from our model is 0.697 for CuCl (see Ref. [20] for additional evidence). Polarity values and elastic constants obtained from this value are listed in Table 2.

Following the improved description by Baranowski [2] and the covalent and overlap interaction within the bond in tetrahedral compounds, the elastic constants C_{11} , C_{12} are given by

$$C_{11} = \frac{\sqrt{3}}{3d^3} \left[V_2^* (1 - \alpha_p^2)^{3/2} (3 + \lambda) - 0.75(1 - \alpha_p^2)^{1/2} |V_{pp\pi}^*| + 15.6 \right], \quad (8)$$

$$C_{12} = \frac{\sqrt{3}}{6d^3} \left[V_2^* (1 - \alpha_p^2)^{3/2} (3 - \lambda) + 0.75(1 - \alpha_p^2)^{1/2} |V_{pp\pi}^*| + 31.2 \right], \quad (9)$$

with $V_{pp\pi}^* = \eta_{pp\pi} h^2/m$, where $V_{ss\sigma}$, $V_{sp\sigma}$, $V_{pp\sigma}$ and $V_{pp\pi}$ are the matrix elements [1]. λ and $\eta_{pp\pi}$

dimensionless parameters with constant values of 0.378 [2] and -0.81 , respectively [21].

The bulk modulus B is given by

$$B = \frac{2}{3}\sqrt{3} (V_2 \alpha_c^3 + 7.8/d^2) \frac{1}{d^3}, \quad (10)$$

where the hybrid covalency α_c is defined by $(1 - \alpha_p^2)^{1/2}$.

Within the framework of the valence force field model [1], the elastic stiffness constant C_{44} and Kleinman's internal displacement parameter ξ are given by

$$C_{44} = \frac{3(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}{7C_{11} + 2C_{12}}, \quad (11)$$

$$\xi = \frac{C_{11} + 8C_{12}}{7C_{11} + 2C_{12}}. \quad (12)$$

The macroscopic elastic constants, bulk modulus B and elastic shear constant $(C_{11} - C_{12})/2$ are related to bond-bending force constant β and bond-stretching force constant α [22] by the equations

$$3B = \frac{\sqrt{3}}{4d} (3\alpha + \beta) - 0.355SC_0, \quad (13)$$

and

$$(C_{11} - C_{12})/2 = \frac{\sqrt{3}}{2d} \beta - 0.053SC_0, \quad (14)$$

where SC_0 is the Coulomb contribution. If we neglect this latter quantity, the bond-stretching force constant α and bond-bending force constant β can be obtained from

$$\beta = \frac{2d}{\sqrt{3}} \frac{C_{11} - C_{12}}{2}, \quad (15)$$

$$\alpha = \frac{4d}{\sqrt{3}} B - \frac{1}{3}\beta. \quad (16)$$

3. Results and discussion

In this section we present the results of the BOM calculation for the bond length d , the bond polarity α_p , the bulk modulus B , the elastic shear constants $(C_{11} - C_{12})/2$, the bond-stretching force constant α ,

the bond-bending force constant β , the internal displacement parameter ξ , the effective atomic charge Z^* , the transfer parameter β^* , the transverse charge e_T^* , and the piezoelectric charge e_p^* . These parameters are calculated from two different calculations of the polarity as mentioned above.

The tight-binding approximation for band structure calculations uses atomic energy parameters and the expansion of the electron wave functions in terms of a linear combination of atomic orbitals (LCAO). In the LCAO method the basic problem is to find the Hamiltonian matrix elements between the various basis states, as in the original paper of Slater and Koster [23] (see also Refs. [24–28]); the matrix elements can be written between basis functions s , p and d considering various possible interactions. We have used a zinc-blende structure tight-binding Hamiltonian similar to that used by Ren et al. [29]. In our work, we have neglected the spin-orbit effect. The matrix elements are given in Table 1 and are determined by fitting information about the band structure [29,30].

Fig. 1 shows the energy band structure of CuCl calculated on the basis of data given in Table 1. These parameters are used for determining the elastic properties.

From Eqs. (8) and (9), we know that the elastic constants are dependent on two parameters, i.e., bond-length d and bond polarity α_p . This latter parameter, which plays in our point of view the

Table 1
Parameters of the empirical tight-binding model (in eV)

E_s^a	-15.0851
E_p^a	-3.69922
E_s^c	2.67808
E_p^c	9.00118
E_d^c	-1.1579
$E_d^{c'}$	-1.95301
$V(s, s)$	-3.65774
$V(x_a, s_c)$	4.31731
$V(s_a, x_c)$	4.11350
$V_{sd}\sigma$	-0.814887
$V_{pd}\sigma$	-4.18272
$V_{pd}\pi$	1.77114
$V(x, y)$	3.60669
$V(x, x)$	0.59011
$V(x_c, yz_c)$	-2.03068

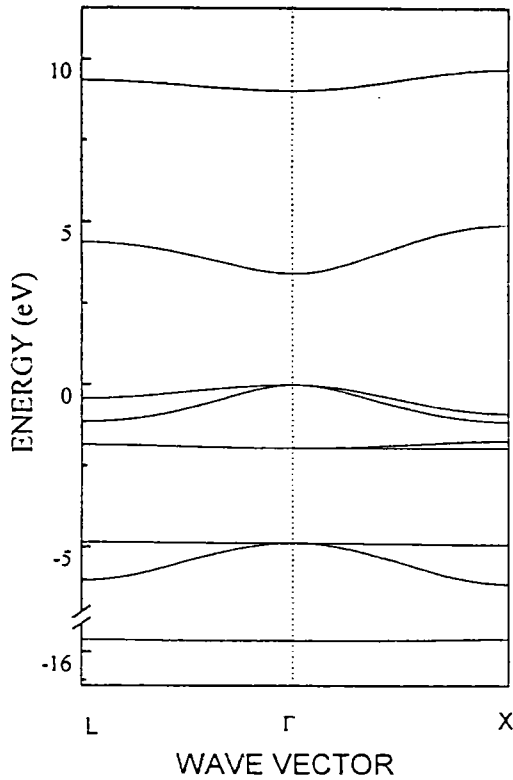


Fig. 1. Band structure of CuCl.

have extracted its value from the ionicity factor [17,20], which gives corresponding results listed in the second column of Table 2.

Table 2 gives then a survey of different parameters obtained theoretically [14] and experimentally [31–35] by other authors; our values are seen to be more or less in good agreement with experimental data.

It is clear from the listed parameters that our results are in good agreement with the experimental ones in practically all cases and show a net divergence with previous BOM calculations, except for some parameters like the Kleinman's internal displacement parameter ξ and the transfer parameter β^* .

We remark on the weak divergence between our two results in the case of effective and piezoelectric charges. This is basically due to the different values given for the polarity in each method. We notice that our results remain in good agreement compared with the experimental values as mentioned above and reflect a reasonable quality of our empirical tight-binding calculation, which gives parameters (Table 2) useful for calculating polarity. Our results show also that the calculations from the ionicity parameter (combination BOM with pseudopotential method) are satisfactory.

In summary, we have calculated the bond length d , bond polarity α_p , bulk modulus B , elastic shear

principal role, can be obtained from Eq. (2). Corresponding results are listed in the first column of Table 2. α_p is obtained from Eq. (7), in which we

Table 2

Elastic constant parameters of zinc-blende CuCl calculated with BOM and with combined methods (BOM and EPM) compared with previous BOM and experimental ones

	This work		Previous	
	BOM	BOM & EPM	BOM [14]	experiment
α_p	0.807	0.598	0.639	
d	2.34	2.34	2.122	2.34 ^a
B (GPa)	35.699	58.422	98.7	39.8 ^b , 54.5 ^c , 65.0 ^d
C_{11} (GPa)	45.28	43.996	147.7911	45.4 ^b
C_{12} (GPa)	30.909	31.551	74.191	36.9 ^b
C_{44} (GPa)	12.189	10.775	55.3	14.9 ^b
e_T^*	2.791	2.162	0.563	1.12 ^c
Z^*	0.228	−0.606	−0.445	0.30 ^c
β^*	0.562	0.768	0.756	
ξ	0.772	0.798	0.627	
e_p^*	0.072	−0.864	−1.05	0.35 ^c
$(C_{11} - C_{12})/2$ (GPa)	7.185	6.222	36.8	4.25 ^b
α (10^3 erg cm ^{−2})	11.64	19.36	45.4	
β (10^3 erg cm ^{−2})	1.21	1.05	9.02	

^a Ref. [31]. ^b Ref. [32]. ^c Ref. [33]. ^d Ref. [34]. ^e Ref. [35].

constants $(C_{11} - C_{12})/2$, bond-stretching force constant α , bond-bending force constant β , internal displacement parameter ξ , effective atomic charge Z^* , transfer parameter β^* , transverse charge e_T^* , and piezoelectric charge e_p^* by use of the bond-orbital model based on the tight binding method. The results from two processes calculating the polarity of the bond give a good agreement with experimental data and a disagreement with previous theoretical estimates concerning CuCl.

References

[1] W.A. Harrison, *Electronic structure and the properties of solid* (Freeman, San Francisco, 1980).

[2] J.M. Baranowski, *J. Phys. C* 17 (1984) 6287.

[3] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 58 (1985) R1-R29.

[4] R.W. Keyes, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 3371.

[5] D.J. Chadi and R.M. Martin, *Solid State Commun.* 19 (1976) 643.

[6] B.N. Harmon, W. Weber and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 1109.

[7] Wei Siqing, D.C. Allan and J.W. Wilkins, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 12411.

[8] S. Froyen and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 3258.

[9] O.H. Nielsen and R.M. Martin, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 3792.

[10] N.E. Christensen, *Solid State Commun.* 50 (1984) 177.

[11] M. Methfessel, C.O. Rodriguez and O.K. Ahdersen, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 2009.

[12] M. Kitamura and W.A. Harrison, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 7941.

[13] M. Kitamura, S. Miramatsu and W.A. Harrison, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 1351.

[14] San-Guo Shen, *J. Phys. Condens. Matter.* 6 (1994) 8733.

[15] F. Herman and S. Skillman, *Atomic Structure Calculations* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1963).

[16] M. Lannoo and J.N. Decarpigny, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 5704.

[17] A. Zaoui, M. Ferhat, B. Khelifa, J.P. Dufour and H. Aourag, *Phys. Stat. Sol. (b)* 185 (1994) 163.

[18] T. Kobayasi and H. Nara, *Bull. Coll. Med. Sci. Tohoku Univ.* 1 (1993) 7.

[19] H. Nara and T. Kobayasi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 41 (1976) 1429.

[20] A. Zaoui, M. Ferhat, M. Certier, M. Soltani and B. Khelifa, *Phys. Stat. Sol. (b)* 192 (1995) 101.

[21] W.A. Harrison, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5230.

[22] R.M. Martin, *Phys. Rev. B* 1 (1970) 4005.

[23] J.C. Slater and G.F. Koster, *Phys. Rev.* 94 (1954) 1498.

[24] D.J. Chadi and M.L. Cohen, *Phys. Stat. Sol.* 68 (1975) 405.

[25] D.W. Bullett, *Solid State Phys.* 35 (1980) 129.

[26] D.N. Talwar and C.S. Ting, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 2660.

[27] P. Vogl, H.P. Hjalmarson and J.D. Dow, *J. Phys. Chem.* 44 (1983) 365.

[28] D.A. Papaconstantopolous, *Handbook to band structure of elemental solids* (Plenum, New York, 1986).

[29] S.Y. Ren, R.E. Allen, J.D. Dow and I. Lefkowitz, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 2.

[30] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teuklosky and W.T. Vetterling, *Numerical recipes: The art of scientifique computing* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1986).

[31] S.S. Mitra and N.E. Massa, *Handbook on semiconductors*. Vol 1, ed. W. Paul (North-Holland, Amsterdam, 1982) p. 81.

[32] R.C. Hanson, J.R. Hallberg and C. Schwab, *Appl. Phys. Lett.* 21 (1972) 490.

[33] G.J. Piermarini, F.A. Mauer, S. Block, A. Jayaraman, T.H. Geballe and G.W. Hull, *Solid State Commun.* 32 (1979) 275.

[34] S. Hull and D. Keen, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 5868.

[35] C. Falter, W. Luding, M. Selmeke and W. Zierau, *Phys. Lett. A* 105 (1984) 139.

Chapitre 6

Etude de matériaux à comportements particuliers: Les borures

Introduction

Les composés à base de bore appartiennent à la famille des semiconducteurs III-V. Bien que peu étudiés par le passé, les borures présentent des propriétés remarquables.

La petite taille du coeur de l'atome B et l'absence des électrons p expliquent leurs comportements inhabituels. Le bore a un pseudopotentiel profond et localisé comparé aux autres atomes du tableau périodique. Les calculs préalables de l'ionicté [54]- [57], illustrent ces particularités.

Récemment, de nombreux travaux théoriques de premier principe [136]-[137] ont été réalisés sur les propriétés structurales du BN. Les propriétés fondamentales (pas du réseau à l'équilibre et module de rigidité) et les propriétés électroniques de BP et de BAs ont été étudiées par Wentzcovitch et al. [138]-[139] lesquels ont également discuté les propriétés de ces matériaux aux hautes pressions [140]. L'ensemble de ces études est basé sur la LDA associée à la DFT. Afin de fournir des prédictions sur les énergies d'excitation de ces composés, Surh et al. [141] ont utilisé l'approximation GW en vue d'inclure les effets d'échange et de corrélation sur les énergies des quasi-particules.

Nous présentons dans ce qui suit, les propriétés électroniques et les effets des hautes pressions sur BSb, ainsi que les effets de l'insertion d'une impureté légère de type hydrogène dans BP.

Propriétés électroniques et effets des hautes pressions sur BSb

Dans un travail antérieur [144], nous avons étudié les propriétés électroniques et structurales du BSb en utilisant un calcul de pseudopotentiel du premier principe. Nous avons calculé le pas du réseau à l'équilibre, le module de rigidité et la densité de charge totale. Nous avons ainsi établi que ce composé possède les mêmes tendances globales que celles du BAs et du BP concernant le déplacement des charges du côté de l'anion et la faible valeur de l'ionicté, ainsi que le gap indirect en X.

Cette analogie du BSb avec BAs et BP, nous incite à prévoir une nouvelle phase de transition qui, à priori, a toute les probabilités d'être la même que celle des deux autres composés, à savoir le passage de la structure zinc blende à la structure rocksalt [142]. Cette prévision sera soutenue par notre modèle de calcul de la transition de phase structurale [60].

Nous appliquons la théorie de la densité fonctionnelle avec l'approximation de la densité locale [1]-[2] dans une base d'ondes planes, avec le pseudopotentiel à norme conservée de Bachelet, Hamann et Schlüter [25] et l'échange et corrélation de Ceperly-Alder [36], paramétrisé par Perdew et Zunger [40]. Une énergie cinétique maximum de 23 Ry, suffisante pour assurer la convergence, est utilisée. Cette énergie maximum est prise pour chaque pas du réseau de façon à garder le nombre d'ondes planes constant à chaque étape. L'énergie totale structurale est calculée de façon auto-cohérente avec six points k [145] dans la zone réduite de la zone de Brillouin.

6.1 Propriétés électroniques et structurales du BSb

Le pas du réseau à l'équilibre calculé pour BSb dans une structure zincblende est de 5.12 Å (figure 6.1). A partir de l'ajustement de cette courbe, nous avons également calculé le module de rigidité et sa dérivée qui sont respectivement de 115.8 GPa et de 5.28. BSb, comme les autres borures, possède un petit pas du réseau et un grand module de rigidité (Tableau 6.1). La spécificité de ces composés réside dans le fait que B ne possède pas des états p du coeur avant les niveaux p de valence, la contribution covalente est plus forte que pour les autres semiconducteurs III-V. Le potentiel très attractif de B entre en concurrence avec celui des atomes de la colonne V pour la charge de valence, ce qui cause une faible hétéropolarité et par conséquent une faible ionicté. La réversibilité des charges et le comportement de B en tant

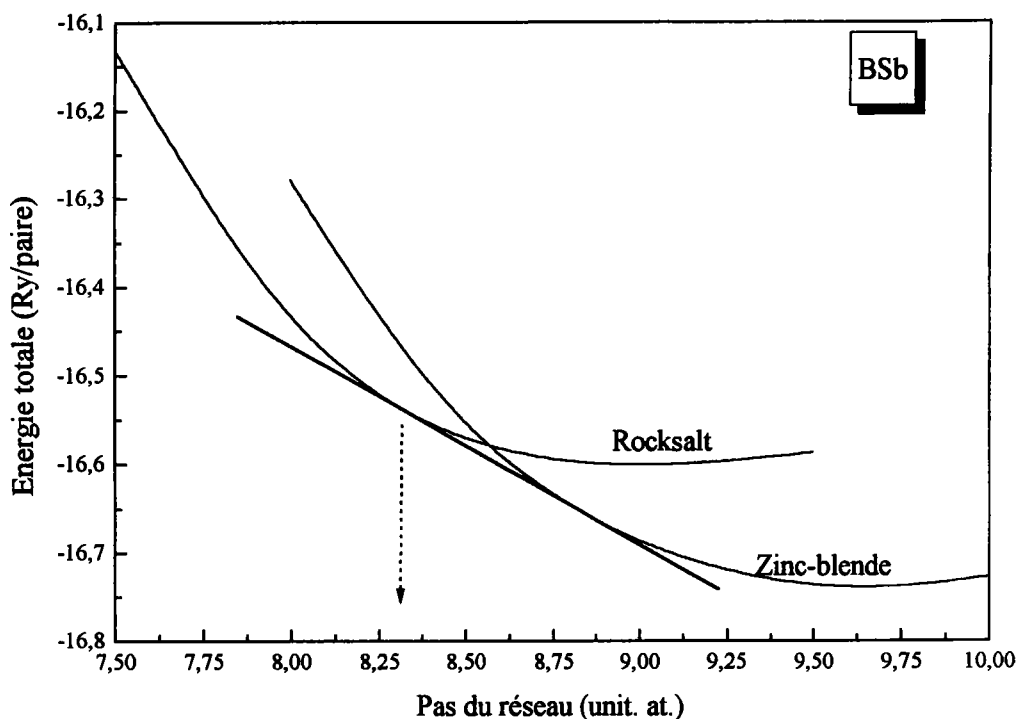


Figure 6-1: Variation de l'énergie totale en fonction du pas du réseau.

qu'anion, sont dûs au fait que B est plus électronégatif que As, P et Sb. Ces caractéristiques entraînent des valeurs élevées pour le pas du réseau, l'énergie de cohésion et le module de rigidité.

	$a_0()$	$B_0(GPa)$	B'_0
<i>BN</i>	3.606[138]-[140]	367[138] – [140],[167]	
<i>BP</i>	4.558[138]-[140]	166[138] – [140],[167]	
<i>BAs</i>	4.777[138]-[140]	145[138] – [140], 138[167]	
<i>BSb</i>	5.12[144]	115[144], 108[167]	5.28[144]

Tableau 6.1: Pas du réseau, module de rigidité B_0 et sa dérivée B'_0 du BSb dans la structure zincblende, comparés à ceux de BN, BP et BAs.

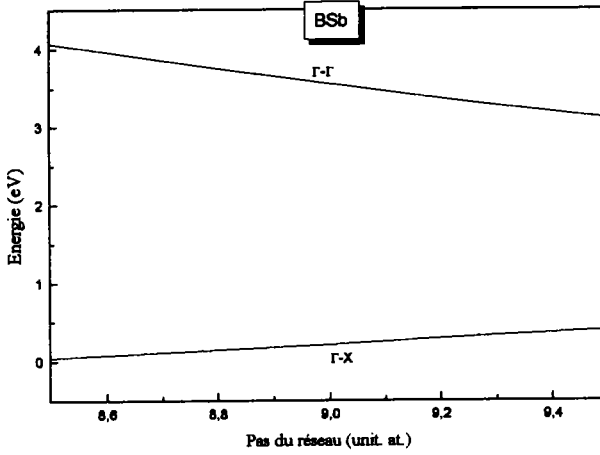


Figure 6-2: Variation des gaps aux points Γ et X en fonction du pas du réseau.

A partir de la structure de bande étudiée [144], nous avons observé une ressemblance topologique entre la structure de bande du BSb et celle calculée par Wentzcovitch et al. [138]-[139] pour BP et BAs. Le gap est indirect près de X ($\Gamma_{15V} \rightarrow \Delta_{\min}$) avec une valeur de 0.5327 eV.

Bien que les calculs basés sur l'approximation de la densité locale LDA sous-estiment les transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction, la variation de ces gaps est, par contre, bien reproduite. Nous présentons dans la figure 6.2 cette variation pour les transitions du gap indirect en X ($\Gamma_{15V} \rightarrow X_{1C}$) et direct en Γ ($\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{15C}$).

Il est à noter que le point culminant de la structure de bande électronique dans BSb (tout comme dans BP et BAs) est le fait que la bande Γ_{15C} soit en dessous de la bande Γ_{1C} , contrairement aux 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 du coeur p pour les fonctions d'ondes 2p. Nous donnons une explication détaillée de cette particularité pour BN, BP et BAs dans la référence [148].

6.2 L'effet des hautes pressions sur BSb

La valeur de la pression de transition de phase structurale du BSb peut être prédite de deux manières différentes, soit en utilisant un calcul classique de l'énergie totale, soit en utilisant notre approche qui se base sur le comportement de l'ionicté sous une pression hydrostatique.

La figure 6.1 montre la valeur de la pression critique lors du passage de la phase zincblende à la phase rocksalt. Cette valeur est de 4.402 Å, ce qui équivaut à une pression de 216.186 GPa en utilisant l'équation de Murnaghan [146],

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (6.1)$$

V_0 est le volume à l'équilibre, et P la pression pour un volume V . La valeur de la pression de transition de phase structurale est déterminée à partir de la tangente commune aux courbes ajustées (figure 6.1)

La pression critique est considérée comme étant la valeur qui sépare la diminution de l'augmentation de la valeur de l'ionicté sous pression. La diminution de ce facteur sous pression est aussi confirmée par le fait que la densité de charge (figure 6.3) se déplace progressivement vers le centre de la liaison entre les deux atomes. La structure zincblende est considérée comme un invariant dans notre approche. L'ionicté décroît avec l'augmentation de l'ionicté jusqu'à une valeur critique où celle-ci change de signe (figure 6.3b). Nous expliquons ce phénomène par le fait qu'à partir d'une certaine valeur de la pression, un nouvel arrangement atomique devient impératif et une nouvelle structure plus appropriée que la structure zincblende. Un 'retour' de la variation de la densité de charge en sens inverse de son déplacement sous pression est observé et une fluctuation consécutive de la valeur de l'ionicté apparaît.

Pour cette étude, la valeur critique trouvée est de 4.444 Å correspondant à une pression de 183.089 GPa, une valeur qui est grossièrement du même ordre de grandeur que la valeur trouvée en ajustant l'équation d'état de Murnaghan [19]. Les deux valeurs ainsi trouvées donnent néanmoins l'ordre de grandeur de la valeur de la pression de transition de phase structurale pour BSb et confirment ainsi que la nouvelle phase sous pression ne peut être que rocksalt. C'est encore un accord de plus avec les tendances globales communes aux borures [142] concernant

leur nouvelle phase structurale sous pression.

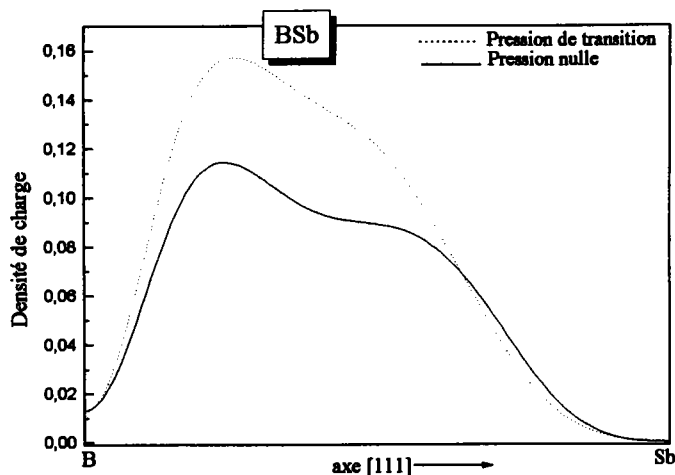


Figure 6-3: Profil de la densité de charge pour la pression de transition structurale et pour une pression nulle.

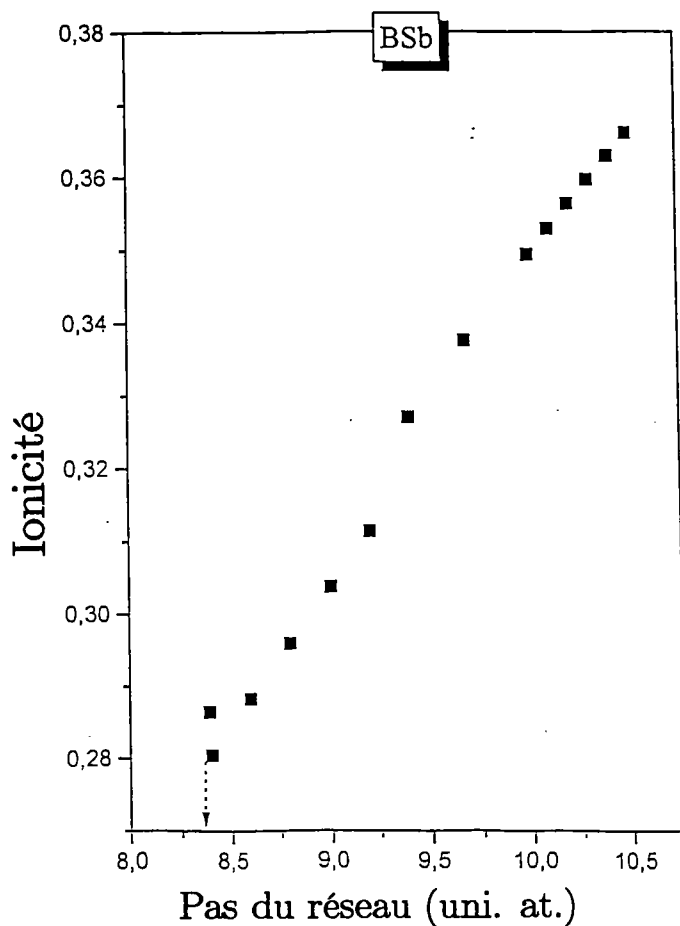


Figure 6.3b: Variation de l'ionicité avec le pas du réseau. Le changement de signe montre la valeur de la transition de phase structurale.

**Effets de l'insertion d'impuretés
légères de type hydrogène dans le
BP**

Les semiconducteurs étudiés cristallisent dans des structures ouvertes caractérisées par un taux de remplissage de 0.34, une valeur qui représente moins de la moitié de celle des structures compactes (0.74). Ces structures (figure 6.4b) sont caractérisées par l'existence de quatre sites vacants proches de l'anion A (sites V_a) et de quatre autres sites vacants proches du cation C (sites V_c) situés sur le même axe que les deux atomes plus proches voisins. On en déduit qu'il est donc possible d'insérer des impuretés légères comme l'hydrogène ou l'hélium dans ces sites vacants.

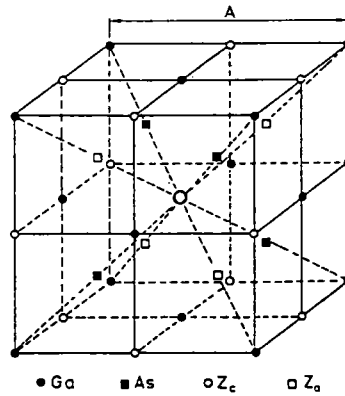


Figure 6.4b: Structure cristalline de type zinc-blende montrant les sites interstitielles.

A cet effet, nous introduisons le concept de directivité et d'indirectivité qui concerne respectivement l'écart entre les bandes de valence en Γ et en X. Cette étude [143] aura pour objectif de voir si la directivité est influencée par ce genre d'insertion.

En premier lieu nous commencerons par étudier les densités de charges des états excités de ce semiconducteur aux points Γ et X.

Pour cela, nous appliquons la théorie de la densité fonctionnelle avec l'approximation de la densité locale [2] dans une base d'ondes planes, avec le pseudopotentiel de norme conservée de Bachelet, Hamann et Schlüter [25] et l'échange et corrélation de Ceperly-Alder [36], paramétrisé par Perdew et Zunger [40]. Une énergie cinétique maximum de 30 Ry, suffisante pour la convergence, est utilisée. Cette énergie maximum est prise pour chaque pas du réseau de façon à garder le nombre d'ondes planes constant à chaque étape. L'énergie totale structurale est

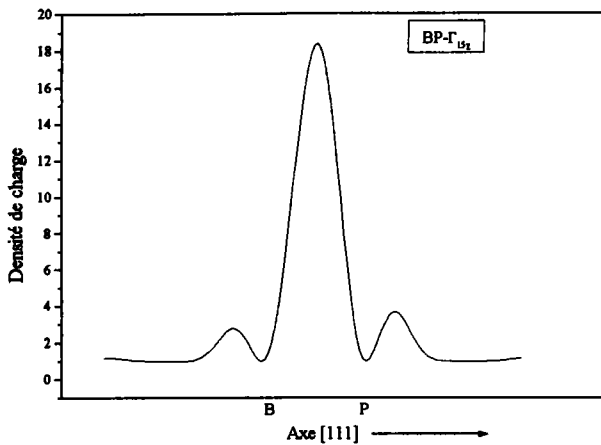


Figure 6-4: Profil de la densité de charge pour la première bande de conduction au point Γ .

calculée de façon auto-cohérente avec six points k [145] dans la zone réduite de la zone de Brillouin.

La densité de charge pour la première bande de conduction au point Γ présente une charge de type s concentrée au centre de la liaison (figure 6.4). Cependant, on constate qu'il n'existe aucune charge au niveau interstitiel. La densité correspondante au point X (figure 6.5) présente une topologie complètement différente de celle au point Γ . En effet, nous remarquons une forte concentration de charges à distribution sphérique dans la région interstitielle du côté de l'anion. Par contre, pour la deuxième bande de conduction au point X (figure 6.6), la situation est inversée car nous avons une forte concentration de charges dans la région interstitielle du côté du cation. Ceci peut être expliqué en termes de symétrie des bandes X_{1c} et X_{3c} .

Cette différence de topologie dans les densités de charges entre les points Γ et X est manifestement très importante pour la compréhension de l'effet de l'insertion. Cela signifie que si

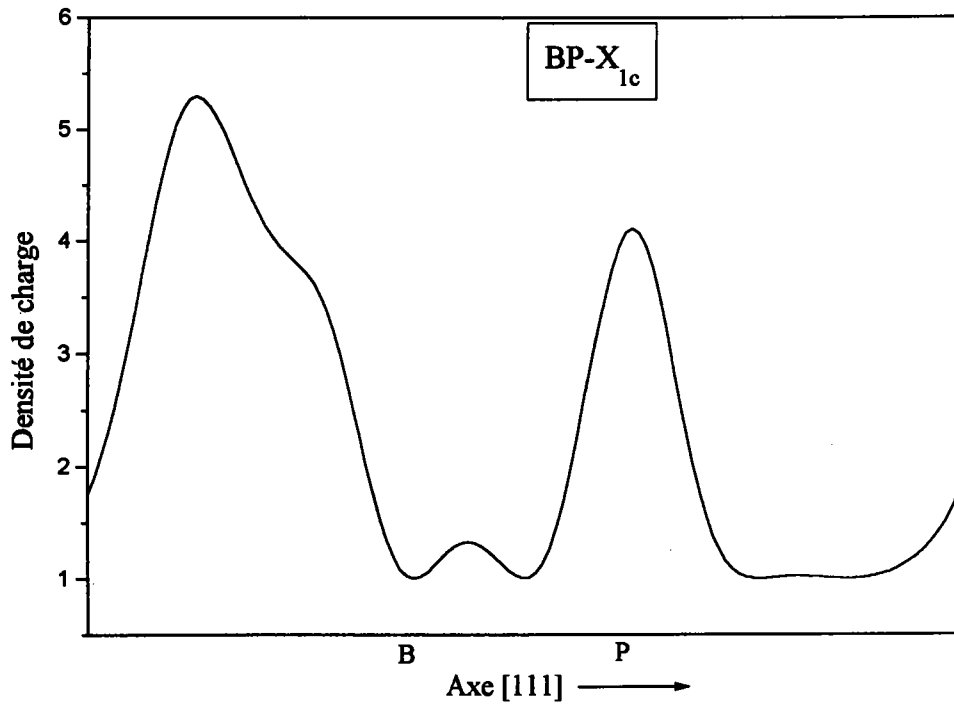


Figure 6-5: Profil de la densité de charge pour la première bande de conduction en X.

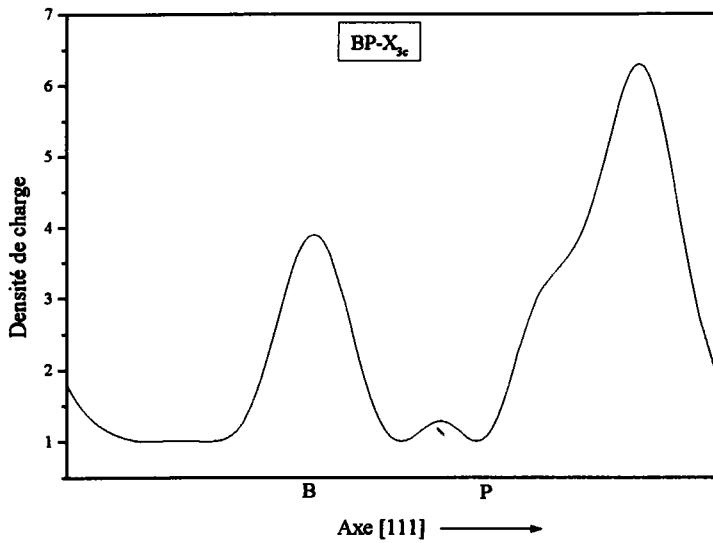


Figure 6-6: Profil de la densité de charge pour la deuxième bande de conduction en X.

une impureté ayant un caractère électronique de type s, tel que l'hydrogène, est insérée dans un des sites vacants, elle interagira davantage au point X qu'au point Γ . Par conséquent, la variation, en termes d'abaissement ou d'élévation des bandes de conduction au point X, sera plus importante qu'au point Γ .

Ainsi, nous pouvons prévoir qu'un semiconducteur à gap indirect peut évoluer vers deux situations différentes: Il peut soit devenir à gap direct si la bande s'élève au point X ou bien augmenter l'indirectivité et tendre vers un semi-métal dans le cas où la bande s'abaisse au point X.

Afin de vérifier cette prédiction, nous avons effectué des calculs *ab initio* sur BP compte tenu d'une impureté de type hydrogène. Comme nous l'avons déjà précisé, les calculs *ab initio* sous-estiment la bande interdite. Néanmoins, dans notre cas, ce n'est pas la bande interdite elle-même qui nous intéresse, mais la variation de cette dernière par rapport à deux situations différentes dans les mêmes conditions de calcul. Par conséquent, l'erreur commise sera relative et non pas absolue, et les notions de directivité et d'indirectivité seront justes.

Dans le présent travail, comme pour nos autres travaux, nous utilisons pour l'ajustement des courbes de variation de l'énergie totale, l'équation d'état de Murnaghan [146], décrite par,

$$E_T(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \quad (6.2)$$

Le module de rigidité B_0 (bulk modulus) est donné par,

$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} \quad (6.3)$$

Les figures 6.7 et 6.8 montrent que le paramètre du réseau à l'équilibre de la structure avec hydrogène (8.87 u.a.) est plus grand que celui de la structure sans hydrogène (8.48 u.a.). Par conséquent, la structure a subi une dilatation en plus de l'effet chimique qui est dû à l'interaction de l'hydrogène avec le semiconducteur. Nous pouvons alors attribuer cet effet de variation de la directivité à deux causes que nous appellerons l'*effet chimique* et l'*effet structural*[149]. La directivité peut être alors considérée comme la somme de deux directivités, celle due à la composition et celle due à la structure.

A la lecture de la structure de bande de ce semiconducteur à liaison tétraédrique remplie (figures. 6.9 et 6.10), nous remarquons que l'indirectivité augmente, ce qui ramène notre semiconducteur vers une structure semi-métallique (nous avons obtenu des résultats semblables dans le cas du BAs). Un calcul de cette variation d'indirectivité indique 4.466 eV pour BP. Ces résultats confirment donc les prédictions faites à partir des densités de charge.

En outre, en plus des propriétés électroniques qui ont changé, nous pensons que les propriétés structurales peuvent aussi subir un changement considérable. En effet, un simple calcul des coefficients de compressibilité à partir de l'ajustement de l'équation d'état de la variation de l'énergie totale (figures 6.7 et 6.8) montre que la rigidité de la structure de BP diminue de $\Delta B_0 = 41.213\%$ alors que la cohésion augmente de $\Delta E_{\min} = 10.436\%$. Notons, par ailleurs, que nous avons effectué un travail analogue sur Ge [147] avec des résultats tout aussi intéressants.

En conclusion, l'insertion d'atomes d'hydrogènes influence la directivité du cristal hôte. Il est donc possible de concevoir des semiconducteurs à liaison tétraédrique saturée ayant des propriétés physiques complètement différentes de leurs parents. Cette vision exotique d'une

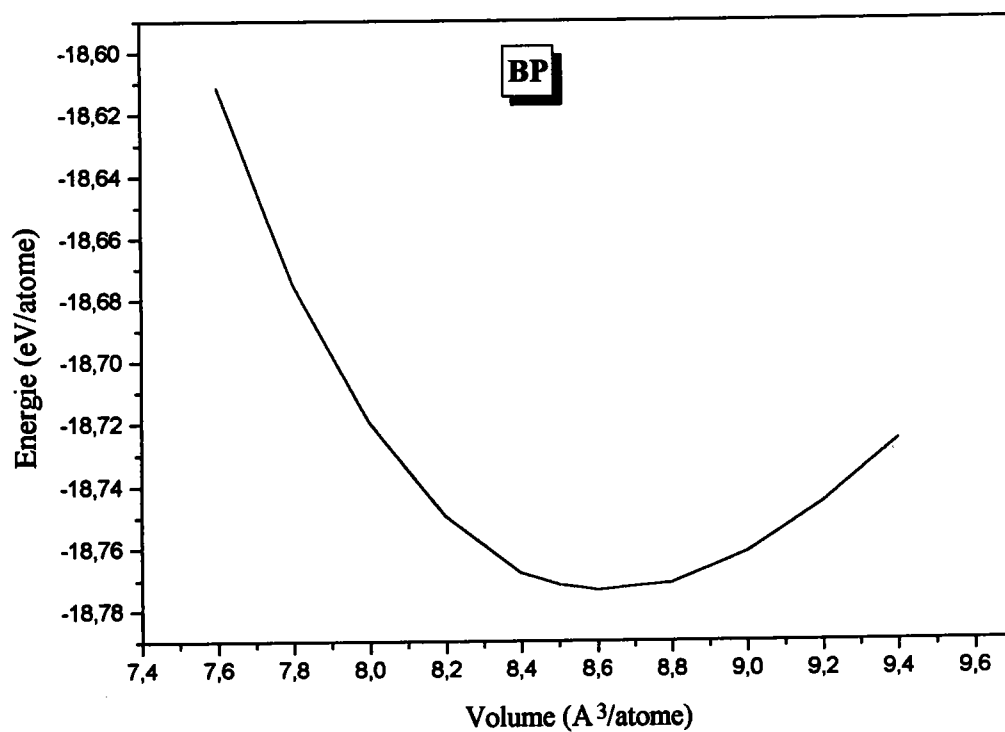


Figure 6-7: Variation de l'énergie totale de BP en fonction du volume.

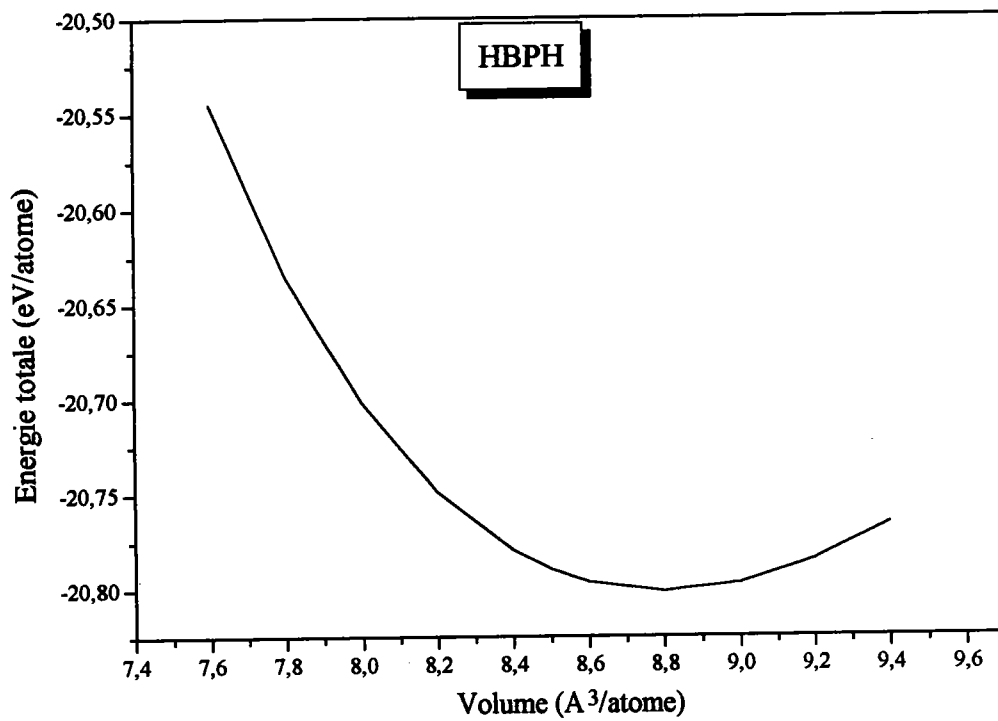


Figure 6-8: Variation de l'énergie totale de HBPH en fonction du volume.

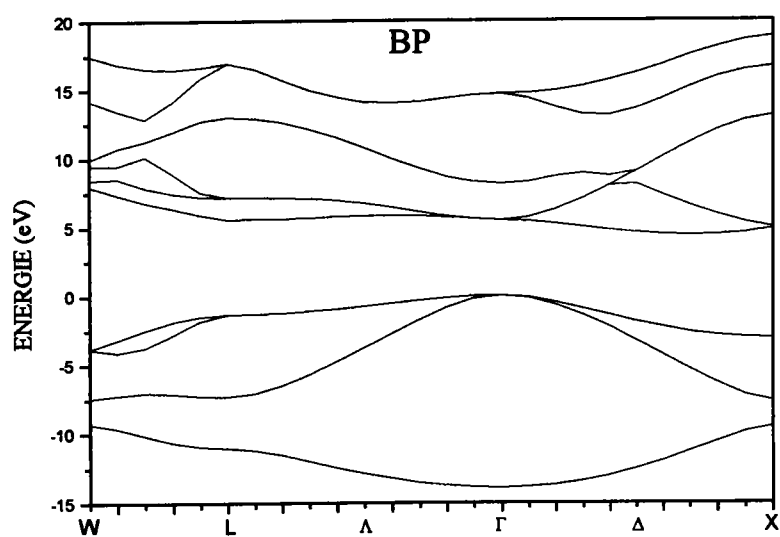


Figure 6-9: Structure de bande de BP.

nouvelle classe de semiconducteurs sera tributaire des avancées technologiques dans l'insertion d'une impureté légère dans un site désiré.

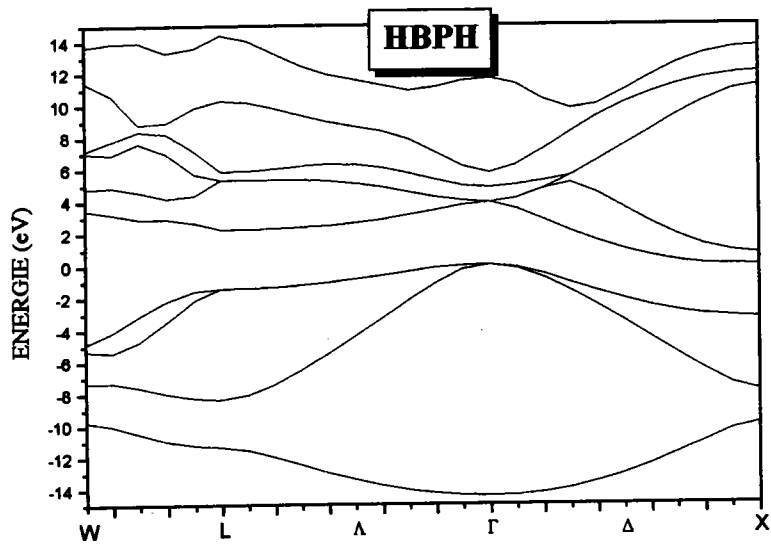


Figure 6-10: Structure de bande de HBPH.

Chapitre 7

Vers un nouveau matériau à base d'azote : TlN

Introduction

Les matériaux III-V à base d'azote (nitrures) sont des semiconducteurs à grand gap, dont les applications technologiques sont très 'prometteuses'. Leurs propriétés intrinsèques sont liées à la largeur de leur gap qui leur procure des avantages potentiels dans le domaine des applications aux hautes puissances, aux hautes vitesses, et aux hautes températures. Ce sont, par ailleurs, des matériaux 'puissants' dans le sens qu'ils possèdent des valeurs élevées des constantes d'élasticité et des énergies de cohésion. Dans les applications optoélectroniques, ils émettent dans le domaine des faibles longueurs d'ondes. On comprend alors clairement les avantages que procurent cette variété de composés par rapport au silicium et aux autres composés III-V et II-VI.

Tous les nitrures se présentent dans une structure cristalline à coordination tétraédrique dans les conditions normales de température et de pression. Le nitrure de bore BN existe dans une structure de type zincblende; AlN, GaN et InN dans celle de type wurtzite. Les études théoriques des propriétés fondamentales des III-N remontent aux travaux de Wentzcovitch et al. [139] sur BN. Le premier travail sur AlN [150]-[151] consiste dans la détermination des propriétés statiques de ce composé. Dans un travail récent, Van Camp et al. [151] établissent le diagramme de phase $E(V)$ de ce dernier composé, qui reproduisait bien les transitions trouvées expérimentalement [152]-[153].

Actuellement, il est possible de synthétiser les nitrures dans une structure de type zincblende. Nous rappelons, par ailleurs, que la différence énergétique entre les deux structures (zincblende-wurtzite) est très faible. Yeh et al. [154] ont calculé cette différence et l'ont trouvée de 9.88 meV/atome.

Dans le chapitre précédent nous avons discuté la possibilité d'avoir un semiconducteur à base de bore non encore synthétisés (le BSb). Au même titre, nous nous proposons d'étudier les propriétés d'un matériau nouveau, de la famille des composés III-V à base d'azote : le nitrure de Tl.

Structure électronique

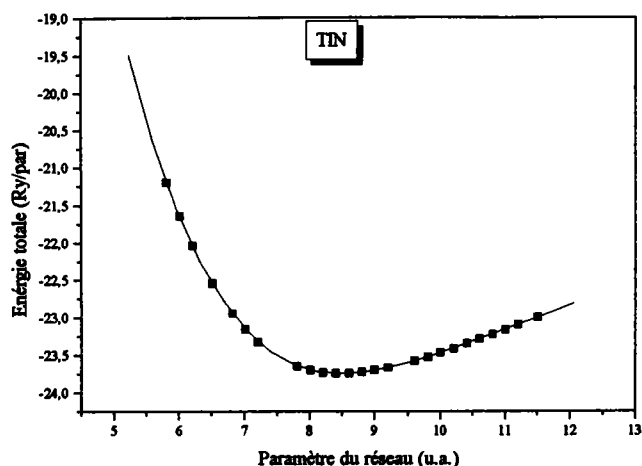


Figure 7-1: Variation de l'énergie totale en fonction du pas du réseau.

Notre calcul de la structure électronique du TiN repose sur la théorie de la densité fonctionnelle avec l'approximation de la densité locale dans une base d'ondes planes, avec le pseudopotentiel de norme conservée de Bachelet, Hamann et Schlüter [25] et l'échange et corrélation de Ceperly-Alder [36], paramétrisé par Perdew et Zunger [40]. Une énergie cinétique maximum de 36 Ry est utilisée. L'énergie totale structurale est calculée de façon auto-cohérente avec six points k [145] dans la zone réduite de la zone de Brillouin.

	$a()$	$B(GPa)$
<i>AlN</i>	4.35[155]	215.6, 195 – 228[156]
<i>GaN</i>	4.472, 4.462, 4.544[157]	179, 199[157]
<i>InN</i>	4.931, 4.929, 4.961[157]	161, 138[157]
<i>TiN</i>	4.7391	91.9

Tableau 7.1: Pas du réseau, module de rigidité et sa dérivée pour TiN, et valeurs correspondantes pour les composés AlN, GaN et InN.

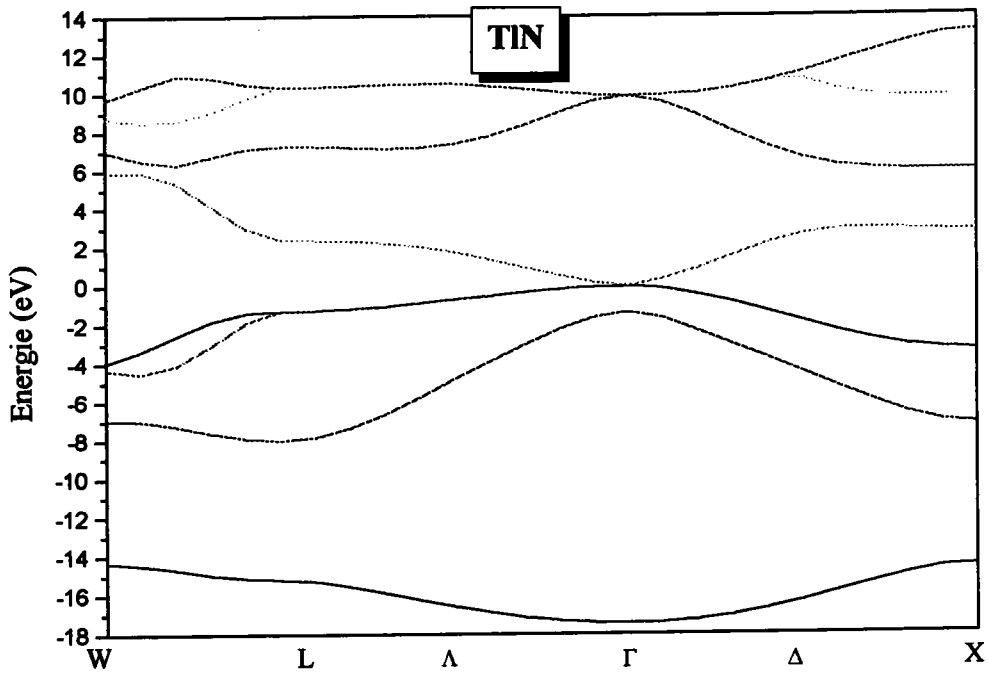


Figure 7-2: Structure de bande de TiN.

La variation de l'énergie de l'état fondamental calculée en fonction de la constante du réseau du TiN dans une structure zinc-blende est montrée dans la figure 7.1. Un ajustement de cette courbe par l'équation d'état linéaire de Murnaghan [146] donne un pas du réseau à l'équilibre de 4.7391 Å, un module de rigidité de 919 kbar et sa dérivée par rapport à la pression de 3.3. Ces résultats sont comparés dans le tableau 7.1 avec ceux de AlN, GaN et InN.

La figure 7.2 montre la structure de bande de TiN. Deux particularités apparaissent.

D'un côté, le gap est de nature directe, quasi nul entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Nous rappelons encore une fois que cette transition ne peut être reproduite de façon très exacte avec la LDA. Néanmoins, en suivant les tendances des nitrures de AlN à InN (tableau 7.2), en passant par GaN, nous remarquons que le gap calculé décroît de 4.84 eV pour AlN à 0.65 eV pour InN. Le gap trouvé pour TiN entre donc

bien dans cette logique de décroissance du gap avec l'augmentation du volume du cation. En effet, comme le pas du réseau augmente avec le volume de l'atome, la rigidité diminue ainsi que l'énergie de cohésion, ce qui a une conséquence directe sur le gap. TlN posséderait par conséquent un caractère semi-métallique.

D'un autre coté, on remarque l'éclatement entre la deuxième et la troisième bande de valence au sommet du point Γ . Ce même éclatement, mais en plus faible, a été observé pour InN dans le travail de Lambrecht et al. [166] pour la structure de bande de ce matériau calculée à partir de la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO) dans l'approximation des sphères atomiques (ASA) en incluant l'hybridation 4d de In.

	AlN	GaN	InN	TlN
$E_g(Thé.)$	4.84[159], 6.0[102], 3.09[151]	3.13[159], 3.10[102], 1.63[151]	0.65[159]	0.0
$E_g(exp.)$	6.3[160]	3.44[161], 3.48[162]	2.05[163]	

Tableau 7.2: Valeurs expérimentales et théoriques des gaps directs, pour AlN , GaN , InN comparées à celles de TlN [158].

Densité de charge et facteur d'ionicité

Dans le but d'évaluer le degré d'ionicté dans TiN, nous avons calculé la densité de charge électronique totale pour la somme des bandes de valence afin d'avoir la contribution globale de toutes les bandes (figure 7.3). Cette densité de charge diffère de façon impressionnante de la quasi-totalité de celles de tous les semiconducteurs $A^N B^{8-N}$ que nous avons étudiés jusqu'à présent. En effet à l'observation du profil de cette densité de charge, nous remarquons qu'elle est fortement asymétrique, ce qui est principalement dû à la grande différence de taille entre les deux atomes constituants. Cette asymétrie est d'autant plus grande si on considère successivement AlN, GaN, InN et TiN. Les densités de charge calculées par Munõz et Kunc [164] pour AlN, GaN et InN montrent le déplacement de l'amas de charge au profit de l'anion N, dans l'ordre croissant du volume du cation. L'électronégativité X croît parallèlement,

$$X_{Al} (1.5) < X_{Ga} (1.6) < X_{In} (1.7) < X_{Ti} (1.8).$$

Notre calcul de l'ionicté, indique une valeur de 0.9 qui est par excellence la plus grande valeur trouvée pour les composés $A^N B^{8-N}$ étudiés. Le composé étant hypothétique, il n'y a aucune valeur équivalente mentionnée par Phillips ou dans les autres échelles. Cependant, à titre comparatif, nous avons appliqué le modèle de Pauling [53] qui s'appuie sur la différence des électronégativités des éléments, en utilisant la relation suivante,

$$f_i^P = 1 - \exp[X_A - X_B]^2/4 \quad (7.1)$$

X_A et X_B sont respectivement les électronégativités des atomes A et B. Ce modèle donne une valeur de l'ionicté qui est en très bon accord avec la nôtre (voir Table 3 pour la comparaison). Par ailleurs, une application de l'approche de Garcia et Cohen [56] donne également un très bon accord.

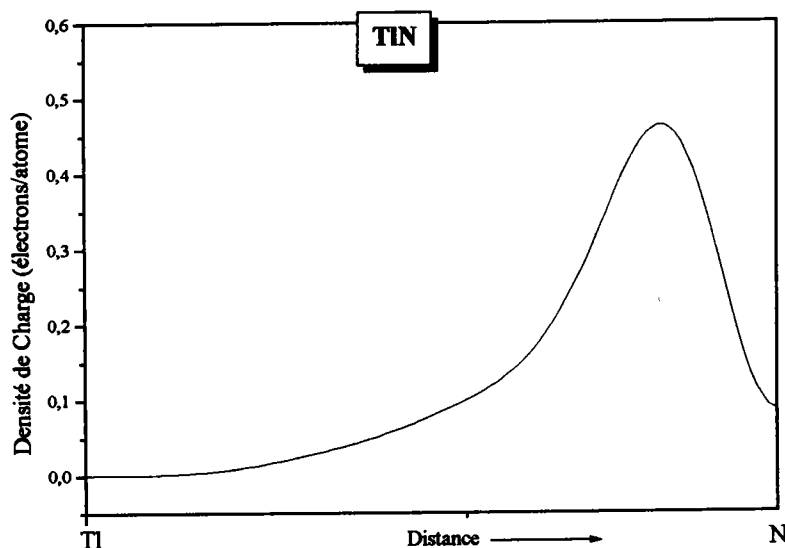


Figure 7-3: Densité de charge totale suivant la direction $\langle 111 \rangle$.

	$f_i(\text{Phillips})$	$f_i(\text{Pauling})$	$f_i(\text{Garcia et Cohen})$	$f_i(\text{Présent travail})[158]$
<i>AlN</i>	0.449	0.560	0.794	0.573
<i>GaN</i>	0.500	0.550	0.780	0.584
<i>InN</i>	0.578	0.500	0.853	
<i>TiN</i>		0.910	0.910	0.900

Tableau 7.3: Valeur de l'ionicté calculée pour TiN avec la valeur correspondante donnée par la formule de Pauling [53]. La comparaison est faite avec les valeurs des autres nitrures.

Un autre aspect remarquable (déjà prédit par Phillips [54]), étroitement corrélé à l'emplacement des charges et à l'ionicté, est celui de l'écart entre la première et la deuxième bande de valence en X. Ce gap 'antisymétrique', qui est lié aux potentiels de l'anion et du cation offre la possibilité de mesurer l'ionicté [165]. La structure de bande calculée (figure 7.2) donne un écart $X_{1v}-X_{3v}$ de 7.37 eV, une valeur nettement plus grande que celle trouvée pour InN (le plus ionique des III-V jusqu'à présent) qui est de l'ordre de 6 eV d'après les calculs de Lambrecht et Segall [166].

Cette étude montre que le TiN possède des propriétés similaires à celles des autres nitrures mais qu'il diffère par son caractère ionique important et son gap de type semi-métallique.

En conclusion, nous venons de déterminer les propriétés électroniques et structurales d'un matériau hypothétique : TiN. Elles montrent l'originalité d'un tel matériau et sous-entendent l'importance d'une telle étude de prédiction.

Conclusion

Dans cette thèse, nous nous sommes concentrés sur la détermination des propriétés électroniques, structurales et optiques d'une large variété de semiconducteurs de type $A^N B^{8-N}$ ainsi que sur certains de leurs alliages. L'utilisation des différentes méthodes du pseudopotentiel, des liaisons fortes ainsi que l'approximation du cristal virtuel améliorée ont permis la réalisation de cet objectif avec de bons résultats.

Le modèle d'ionicté que nous avons établi nous a principalement permis d'aller au delà de la simple formulation de la nature de la liaison chimique et d'établir une nouvelle approche pour la prédiction de la nouvelle phase structurale d'un composé sous une pression hydrostatique. Cette nouvelle approche a fait ses preuves pour la plupart des composés III-V, ce qui nous a donné tous les atouts pour l'appliquer à un matériau hypothétique tel que le BSb. Une comparaison avec l'étude classique de la prédiction des transitions de phases structurales au moyen de l'ajustement des équations d'états dans différentes structures a renforcé la validité de cette approche et a donné des résultats assez corrects.

L'étude du SiC donne des résultats en bon accord avec d'autres calculs et avec les résultats expérimentaux. L'alliage de ce même matériau avec un autre à base d'azote (AlN) donne des résultats également en bon accord avec l'expérience, et prédit l'évolution de certaines propriétés comme la rigidité et la variation des constantes d'élasticité en fonction de la fraction x de l'alliage. Une étude similaire a été réalisée sur les composés les plus rigides à savoir le C et le BN avec également un bon accord avec l'expérience et a montré qu'un tel alliage donne lieu à un nouveau composé avec de meilleures caractéristiques. Quant au $ZnSe_x Te_{1-x}$, l'étude a

expliqué son grand "bowing" et a montré son utilité pour avoir, à partir des deux composés parents, un matériau intermédiaire avec un faible gap.

Le calcul de la structure électronique des halogénures cuivreux pose le problème du traitement des niveaux d du cuivre. Pour le résoudre, nous avons développé nos calculs sur la base d'un grand nombre d'ondes planes (cas empirique) afin d'obtenir une bonne convergence. Une telle étude a été renforcée par une comparaison avec un calcul *ab initio* dans lequel on a utilisé également une valeur importante du 'cutoff'. Le facteur d'ionicté ainsi trouvé est en bon accord avec celui de Phillips, et s'explique bien en termes de densité de charge.

Cependant, comme pour une meilleure description des états électroniques, il est toujours plus pratique d'utiliser une technique basée sur la nature atomique de la fonction d'onde, nous avons alors adopté une méthode semi-empirique de type tight-binding avec laquelle les niveaux d peuvent être efficacement décrits. Nous avons proposé une nouvelle méthode de calcul des constantes d'élasticité basée sur la combinaison de la méthode du pseudopotentiel et des liaisons fortes. Cette approche a montré son efficacité et sa simplicité pour ce genre de traitement. Ceci offre une nouvelle voie pour le calcul de ces constantes qui sont habituellement déterminées par un calcul classique à partir de l'énergie totale.

Cette étude nous a permis d'envisager d'une part la prédiction de nouveaux semiconducteurs "exotiques" (BSb et TiN), et d'autre part l'effet de l'insertion d'atomes légers (H) dans des semiconducteurs conventionnels. L'insertion de l'hydrogène dans le BP le fait passer de l'état semiconducteur à l'état semi-métallique. Le comportement particulier du BSb correspond à l'inversion du cation et de l'anion, quant au TiN, il montre un gap de nature semi-métallique et un caractère ionique flagrant.

Nos résultats convergent tous vers ceux de l'expérience, par contre, d'autres sont de pures prédictions qui demeurent le 'pari' de l'expérience. L'imagination nourrit le rêve des scientifiques.

Enfin nous espérons que l'ensemble de nos travaux sera utile pour l'explication, la compréhension et la prédiction de nouveaux matériaux et suscitera de nouvelles études en la matière.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [3] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [4] J. C. Slater, The self-Consistent field for Molecules and solids (McGraw-Hill, New York).
- [5] A. Zunger, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 15, 5049 (1977); Phys. Rev. B 16, 906 (1977); Phys. Rev. 16, 2901 (1977).
- [6] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, Calculated electronic properties of metals, Pergamon, New York (1978).
- [7] S. Lundqvist, and N. H. March, Theory of the inhomogeneous electron gas, Plenum, New York, (1983).
- [8] J. Callaway and N. H. March, Solid State Physics (Eds. H. Ehrenreich, D. Turnbull) 38, 135 (1984).
- [9] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density functional methods in physics, Plenum, New York , (1985).
- [10] R. G. Parr and W. Yang, Density functional theory of atoms and molecules, Oxford University Press, New York, (1989).
- [11] R. W. Shaw and W. A. Harrison, Phys. Rev. 163, 604 (1967).
- [12] D. C. Langreth and M. J. Mehl, Phys. Rev. 28, 1809 (1983).

- [13] C. G. Broyden, *Math. Comp.* 19, 577 (1965).
- [14] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [15] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [16] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045 (1992).
- [17] W. E. Pickett, *Comp. Phys. Rep.* 9, 115 (1989).
- [18] M. L. Cohen, *Phys. Rep.* 110, 293 (1984).
- [19] J. T. Devreese and P. Van Camp, *Electronic structure, Dynamics and quantum structural properties of matter*, Plenum, New York, (1985).
- [20] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [21] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116, 287 (1959).
- [22] W. C. Topp and J. J. Hopfield, *Phys. Rev. B* 7, 1295 (1974).
- [23] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 16, 5212 (1977).
- [24] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42, 662 (1979).
- [25] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schluter, *Phys. Rev. B* 26, 4199 (1982).
- [26] G. P. Kerker, *J. Phys. C* 13, L189 (1980).
- [27] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 32, 8412 (1985).
- [28] E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 40, 3652 (1989).
- [29] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 41, 1227 (1990).

- [30] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991); Phys. Rev. B 43, 8861 (1991).
- [31] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451 (1992).
- [32] L. Kleinman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. 48, 1425 (1982).
- [33] D. Vanderbilt, Phys. Rev. 41, 7892 (1990).
- [34] K. Laasonen, R. Car, C. Lee and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 43, 6796 (1991); K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 47, 10142 (1993).
- [35] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [36] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [37] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [38] E. P. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934).
- [39] D. Pines, Solid State Phys. 1, 367 (1955).
- [40] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. 23, 5048 (1981).
- [41] J. S. Slater and G. F. Koster, Phys. Rev. 94, 1498 (1954).
- [42] S. Y. Ren, R. E. Allen, J. D. Dow and I. Lefkowitz, Phys. Rev. B 25 (1982).
- [43] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1958).
- [44] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 14, 556 (1976).
- [45] Y. W. Yang et P. Coppens, Sol. Stat. Comm. 15, 1555 (1974).
- [46] J. P. Walter and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett 26, 17 (1971).
- [47] G. Gilat and R. J. Raubenheimer, Phys. Rev. 144, 390 (1966).
- [48] D. J. Chadi and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 8, 5747 (1973).
- [49] A. Baldereschi, Phys. Rev. B 7, 5212 (1973).

- [50] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [51] J. C. Phillips and J. A. Van Vachten, Phys. Rev. B2, 2147 (1970); J. C. Phillips, Rev. Mod. Phys. 42, 317 (1970); W. A. Harrison, Phys. Rev. B10, 767 (1974); W. A. Harrison and S. Ciraci, Phys. Rev. B 10, 1516 (1974); S. P. Kowalsczyk, L. Ley, F. R. McFeely, and D. A. Shirley, J. Chem 61, 2850 (1974); D. R. Penn, Phys. Rev. 128, 2093 (1962); P. J. Stiles, Sol. Stat. Com. 11, 1063 (1972), D. Shiferl, Phys. Rev. B 10, 3316 (1974); K. Unger, H. Neuman, Phys. Stat. Sol. B 64, 117 (1974).
- [52] C. A. Coulson, L. B. Redeï and D. Stocker, Proc. R. Soc. London 270, 352 (1962).
- [53] L. Pauling, The nature of chemical bond, Ithaca, N. Y. (1939).
- [54] J. C. Phillips, Bond and bands in semiconductors, Academic press, New York and London (1973).
- [55] N. E. Christensen, S. Satpathy and Z. Pawlowska, Phys. Rev. B 36, 1032 (1987).
- [56] A. Garcia and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 47, 4215 (1993).
- [57] A. Zaoui, M. Ferhat, B. Khelifa, J. P. Dufour and H. Aourag, Phys. Stat. Sol. (b) 185, 163 (1994).
- [58] A. Zaoui, Thèse de Magister, Université de Sidi Bel-Abbès, (1994).
- [59] A. Zaoui, B. Bouhafs, M. Ferhat and H. Aourag, Phys. Stat. Sol. (b) 189, K5 (1995).
- [60] A. Zaoui, M. Certier, M. Ferhat and B. Khelifa, Solid. State. Commun. 99, 659 (1996).
- [61] M. Ferhat, A. Zaoui, B. Khelifa and H. Aourag, Sol. Stat. Commun. 91, 407 (1994).
- [62] M. Ferhat, A. Zaoui and M. Certier, J. Phys. C, soumis (1999).
- [63] F. Benkabou, B. Bouhafs, A. Zaoui, M. Certier and H. Aourag, Phys. Stat. Sol. (b) 206, 635 (1998).
- [64] A. Zaoui, M. Ferhat, M. Cetier, B. Khelifa, H. Aourag, Infrar. Phys. and Techn. 37, 483 (1996).

- [65] H. Aourag, A. Zaoui, M. Certier and M. Ferhat, Phys. Lett. A. Soumis (1999).
- [66] C. Z. Wang, R. Yu and H. Krakauer, Phys. Rev. B 53, 5430 (1996).
- [67] K. J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 35, 8196 (1985).
- [68] W. R. Lambrecht, B. Segall, M. Methfessel and M. Van Schilfgaarde, Phys. Rev. B 44, 3685 (1991).
- [69] J. L. Mercer, Phys. Rev. B 54, 4650 (1996).
- [70] K. Karch, P. Pavone, W. Windel, O. Schütt and D. Strauch, Phys. Rev. B 50, 17054 (1994).
- [71] J. L. Mercer, Phys. Rev. B 54, 4650 (1996).
- [72] R. Pick, M. L. Cohen and R. M. Martin, Phys. Rev. B1, 910 (1970).
- [73] A. Qteish, unpublished.
- [74] M. P. Teter, M. C. Payne and D. C. Allen, Phys. Rev. B 40, 12255 (1989).
- [75] J. L. Martins and A. Zunger, Phys. Rev. Lett. 56, 1400 (1986).
- [76] N. Churcher, K. Kane and V. Heine, Sol. Stat. Comm. 56, 177 (1985).
- [77] P. J. H. Denteneer and W. Van Haeringen, Phys. Rev. B 33, 2831 (1980).
- [78] K. Karch, F. Bechstedt, P. Pavone and D. Strauch, Phys. Rev. B 53, 13400 (1996).
- [79] H. Cheng, J. J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 44, 1053 (1991).
- [80] C. H. Park, B. H. Cheng, K. H. Lee and H. J. Chang, Phys. Rev. B 49, 4485 (1994).
- [81] M. Sabish, P. Kruger and J. Pollmann, Phys. Rev. B 51, 13367 (1995).
- [82] Physics of group IV and III-V compounds, edited by O. Madelung, Landolt-Börnstein, New series Vol. 17, ptA (Springer-Verlag Berlin, 1982).
- [83] D. H. Yean and J. R. Riter, J. Phys. Chem. Sol. 32, 653 (1971).

- [84] E. Scheiber and N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.* 49, 392 (1966).
- [85] R. D. Carnahan, *J. Am. Ceram. Soc.* 51, 233 (1968).
- [86] J. V. Aleksandrov, A. F. Goncharov, S. M. Stiskov and E. V. Yokovenko, *JEPT Lett.* 50, 127 (1989).
- [87] K. Strossner, M. Cardona and W. J. Choyke, *Sol. Stat. Comm.* 63, 113 (1987).
- [88] A. F. Goncharov, E. V. Yokovenko and S. M. Stiskov, *JEPT Lett.* 52, 491 (1990).
- [89] M. Yoshida, A. Onodera, M. Veno, K. Takemura and O. Schimomura, *Phys. Rev. B* 48, 10587 (1993).
- [90] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Hallow, S. M. Bailey and R. H. Schumm, Selected values of chemical thermodynamic properties, tables for the first thirty-four elements in the standard order of arrangement, National standards technical note N°270–3 (US, GPO. Washington, D. C., 1968).
- [91] T. Sengsraj, N. Binggeli and A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* 52, R8613 (1995).
- [92] J. A. Sanjurgo, E. Lopez Cruz, P. Vogl and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 28, 4579 (1983).
- [93] W. R. L. Lambrecht and B. Sagall, *Phys. Rev. B* 41, 2832 (1990).
- [94] M. Willatzen, M. Cardona and N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* 57, 13150 (1995).
- [95] G. Wellenhufel, K. Karch, P. Pavone, U. Rossler and D. Strauch, *Phys. Rev. B* 53, 6077 (1996).
- [96] D. Olego, M. Cardona and P. Vogl, *Phys. Rev. B* 25, 3878 (1982).
- [97] H. Aourag, B. Djelouli, A. Hazzab, B. Khelifa, *Mater. Chem. Phys.* 39, 34 (1994).
- [98] S. Baroni, P. Giannozzi and A. Testa, *Phys. Rev. Lett.* 58, 1861 (1987).
- [99] P. Giannozzi, S. De Gironcoli, P. Pavone and S. Baroni, *Phys. Rev. B* 43, 7231 (1991).
- [100] P. Vinet, J. Ferrante, J. R. Smith and J. H. Rose, *J. Phys. C* 19, L467 (1986).

- [101] H. Aourag, M. Ferhat, B. Bouhafs, N. Bouarissa, A. Zaoui, N. Amrane, and B. Khelifa, *Comput. Mater. Scien.* 3, 393 (1995).
- [102] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, and B. Khelifa, *Phys.Stat.Sol. (b)* 195,415 (1996).
- [103] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui, M. Certier, B. Khelifa, H. Aourag, *Mater. Scien. and Engineer. B* 41, 304 (1996).
- [104] N. Bouarissa, A. Zaoui, J. P. Dufour, M. Certier and H. Aourag, *Mater. Scien. and Engeneer. B* 47, 1 (1997).
- [105] M. Ferhat, A. Zaoui, and M. Certier, *Phys. Stat. Sol. (b)* 204, 673 (1997).
- [106] B. Bouhafs, H. Aourag, M. Ferhat, A. Zaoui, and M. Certier, *J. Appl. Phys.* 82, 4923 (1997).
- [107] A. Zaoui, M. Certier, M. Ferhat and H. Aourag, *Phys. Stat. Sol. (b)* 212, 307 (1999).
- [108] W.Sekkal, A. Zaoui, A. Laref, H. Aourag and M. Certier, *J. Phys. Condens. Matter*, 11, 3875 (1999).
- [109] A. Zaoui, M. Certier, M. Ferhat, O. Pagès and H. Aourag, *Phys. Stat. Sol. (b)* 205, 587(1998).
- [110] A. Zaoui, M. Certier, M. Ferhat, O. Pagès, H. Aourag, *J. Cryst. Growth*, 185, 1090 (1998).
- [111] M. Cardona, *Phys. Rev.* 129, 69 (1963).
- [112] S. F. Lin, W. E. Spicer and R. S. Bayer, *Phys. Rev. B* 14, 4551 (1976).
- [113] S. Hule and D. A. Keen, *Phys. Rev. B* 50, 5868 (1994).
- [114] K. S. Song, *J. Phys. Chem. Solids* 28, 2003 (1967).
- [115] M. A. Khan, *J. Phys. Chem. Solids* 31, 2309 (1970).
- [116] E. Calabresse and W. B. Fowler, *Phys. Stat. Sol. (b)* 56, 621 (1973); *ibid*, 57, 135 (1973).
- [117] A. Goldman, J. Tejada, N. J. Shyevchik and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 10, 4388 (1974).

- [118] A. Goldman, Phys. Stat. Sol. (b) 81, 9 (1977).
- [119] A. Zunger and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 20, 1189 (1979).
- [120] L. Kleinman and K. Medinck, Phys. Rev. B20, 2487 (1979).
- [121] A. B. Kunz and R. S. Weidman, J. Phys. C 12, L371 (1979).
- [122] A. J. Freeman, C. S. Wang, J. Jarlborg, M. Weinert, Wagner and C. W. Chu, J. Quant. Chem. 13, 445 (1979).
- [123] S. Ves, D. Glötzel, M. Cardona and H. Overhof, Phys. Rev. B 24, 3073 (1981).
- [124] J. S. Y. Wang, M. Schluter and M. L. Cohen, Phys. Stat. Sol. (b) 77, 295 (1976).
- [125] P. V. Smith, J. Phys. Chem. Solids 37, 765 (1976).
- [126] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 14, 556 (1976).
- [127] A. Zaoui, M. Ferhat, M. Certier, M. Soltani, and B. Khelifa, Phys. Stat. Sol. (b) 192, 101 (1995).
- [128] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, B. Khelifa, Phys. Letter. A 216, 187 (1996).
- [129] M. T. Yin and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 45, 1004 (1980); Phys. Rev. B 26, 5668 (1982).
- [130] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, J. P. Dufour, B. Khelifa, Mater.Sci. and Ingeene. B 39, 95 (1996).
- [131] A. Zaoui, M. Certier, M. Ferhat and H. Aourag, soumis, J. Phys. C (1999).
- [132] M. C. Payne, T. A. Arias, M. P. Teter, D. C. Allan and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992).
- [133] J. S. Lin, A. Qteish, M. C. Payne, and V. Heine, Phys. Rev. B 47, 4171 (1993); M. H. Lee, J. S. Lin, M. C. Payne, V. Heine, V. Milman, and S. Crampin (unpublished).
- [134] 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, 12211 (1995).

- [135] A. Zaoui, M. Ferhat, M. Certier, H. Aourag and B. Khelifa, *Physics Letters A* 228, 378 (1997).
- [136] P. Rodriguez-Hernandez, M. Gonzalez-Diaz and A. Muñoz, *Phys. Rev. B* 51, 14705 (1995).
- [137] J. H. Edgar, *Properties of group III nitrides* (Electronic materials information service (Emis) Datareviews Series, London: Institute of Electrical Engineers, (1994).
- [138] R. M. Wentzcovitch and M. L. Cohen, *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* 19 6791 (1986).
- [139] R. M. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 34, 1071 (1986).
- [140] R. M. Wentzcovitch, M. L. Cohen and P. K. Lam, *Phys. Rev. B* 36, 6058 (1987).
- [141] M. P. Surh, S. G. Louie and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 43, 9126 (1991).
- [142] A. Zaoui, M. Certier, M. Ferhat and H. Aourag, *soumis, Phys. Lett. A* (1999).
- [143] A. Zaoui, M. Certier, M. Ferhat, W. Sekkal and H. Aourag, *soumis, J. Phys. C* (1999).
- [144] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui, and H. Aourag, *J. Phys.: Condens. Matter* 10, 7995 (1998).
- [145] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Stat. Sol. (b)* 68, 405 (1975).
- [146] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390 (1944).
- [147] A. Zaoui, M. Certier, M. Ferhat, W. Sekkal O. Pagès and H. Aourag, *soumis, Comp. Mater. Sci.* (1999).
- [148] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier and H. Aourag, *Physica B*: 252, 229 (1998).
- [149] H. W. A. M. Rompa, M. F. Schuurmans and F. Williams, *Phys. Rev. Lett.* 52, 675 (1984);
D. M. Wood, A. Zunger and R. de Groot, *Phys. Rev. B* 31, 2570 (1985).
- [150] W. Y. Ching and B. N. Harmon, *Phys. Rev. B* 34, 5305 (1986).
- [151] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren and J. T. Devreese, *Phys. Rev. B* 44, 9056 (1991).

- [152] H. Vollstädt, E. Ito, M. Akaishi, S. Akimoto, M. J. A. Fukunaga and O. Fukunaga, Proc. Jpn. Acad. Ser. B 66, 7 (1990).
- [153] M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura and K. Takemura, Phys. Rev. B 45, 10123 (1992).
- [154] C. Y. Yeh, Z. H. Lu, S. Froyen, A. Zunger, Phys. Rev. B 46, 10086 (1992).
- [155] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, E. L. Shirley and S. G. Louie, Phys. Rev. B 48, 11810 (1993).
- [156] E. Ruiz, S. Alvarez, and P. Alemany, Phys. Rev. B 49, 7115 (1994); K. Miwa and A. Fukumoto, Phys. Rev. B 48, 7897 (1993); A. F. Wright and J. S. Nelson, Phys. Rev. B 50, 2159 (1994); 7115 (1994); N. E. Christensen and I. Gorczyca, Phys. Rev. B 47, 4307 (1993); W. R. L. Lambrecht and B. Sagall, Phys. Rev. B 43, 7070 (1991); N. E. Christensen and I. Gorczyca, Phys. Rev. B 50, 4397 (1994).
- [157] A. Munõz and K. Kunc, Comp. Mater. Scien. 2, 400 (1994) et les références incluses.
- [158] A. Zaoui, M. Certier, M. Ferhat and H. Aourag, soumis, J. Phys. C (1999).
- [159] I. Gorczyca and N. E. Christensen, Physica B 185, 410 (1993).
- [160] B. Perry and R. Rutz, Appl. Phys. Lett. 33, 319 (1978).
- [161] P. Perlin, I. Gorczyca, N. E. Christensen, I. Grzegory, H. Teisseyre and T. Suski, Phys. Rev. B 45, 13 307 (1992).
- [162] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski and M. Ilegems, Phys. Rev. 4, 1211 (1971).
- [163] W. A. Tyagay, A. M. Yevstigneev et al., Fiz. Techn. Polupr. 11, 2142 (1977).
- [164] A. Munõz and K. Kunc, Comp. Mater. Scien. 185, 422 (1993).
- [165] J. R. Chelikowski, J. J. Wagner, J. H. Weaver and A. Jin, Phys. Rev. B 40, 9644 (1989).
- [166] W. R. Lambrecht and B. Segall, in: Properties of the group-III Nitrides, Ed. J. H. Edgar, EMIS Data Review Series, IEE, Stevenage Herts, U. K., (1994).
- [167] M. L. Cohen, Phys. Rev. B 32, 7988 (1985).

