

## *Chapitre III*

# *Les propriétés électroniques des borures*

*BN, BP, BAs et BSb*



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

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

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

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

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



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

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

### III.1.2. Phosphure de bore BP

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

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

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

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

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

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

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

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

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

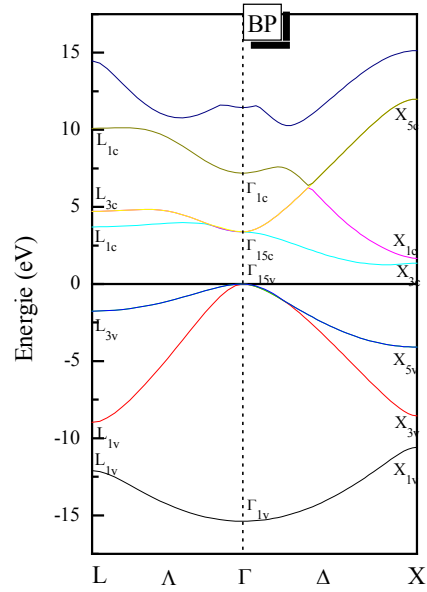


Figure (III.3) : Structure de bandes de BP (Zinc blende).

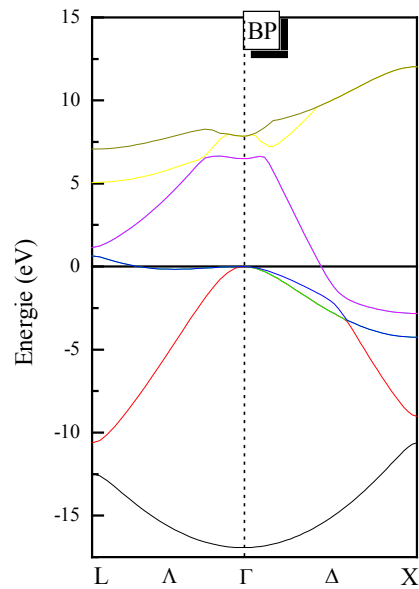


Figure (III.4) : Structure de bandes de BP (Structure NaCl).

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

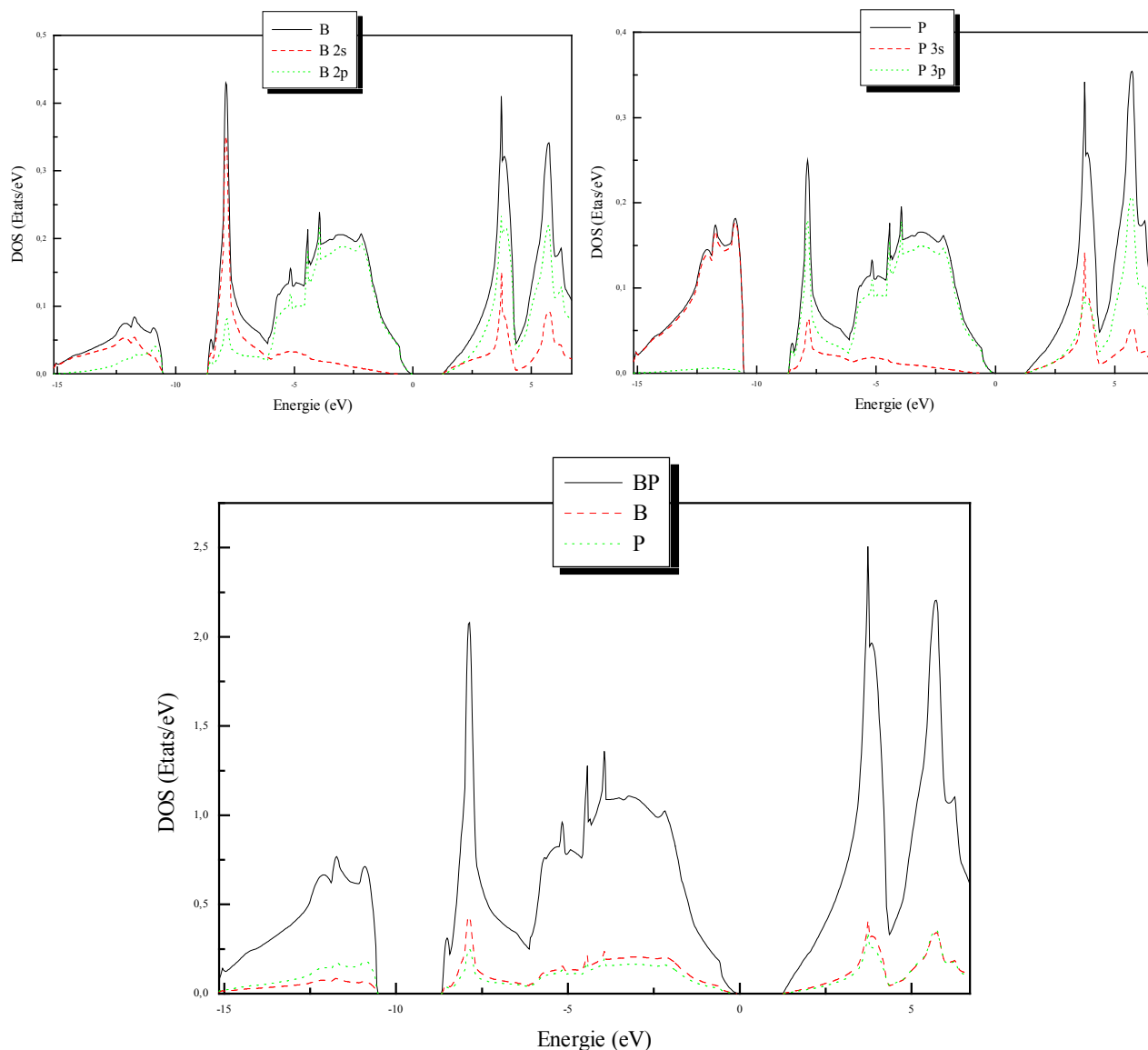


Figure (III.5) : Densité d'états (DOS) totale et partielle de BP en phase zinc blende

### III.1.3. Arséniure de bore BAs

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

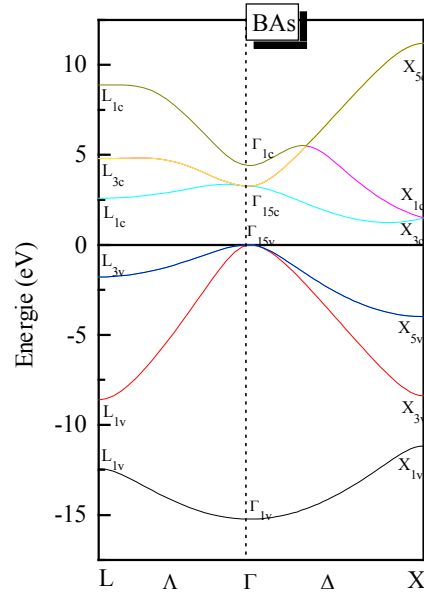


Figure (III.6) : Structure de bandes de BA (Zinc blende).

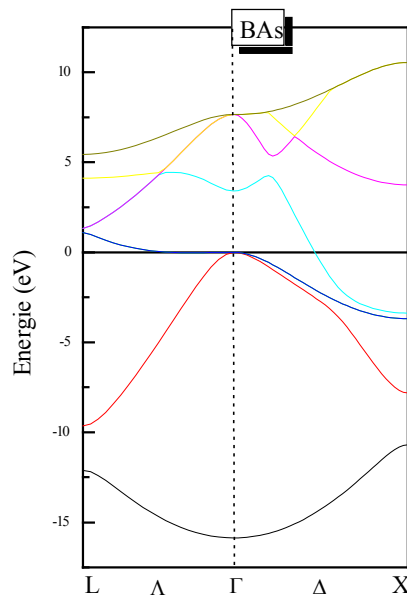


Figure (III.7) : Structure de bandes de BA (Structure NaCl).

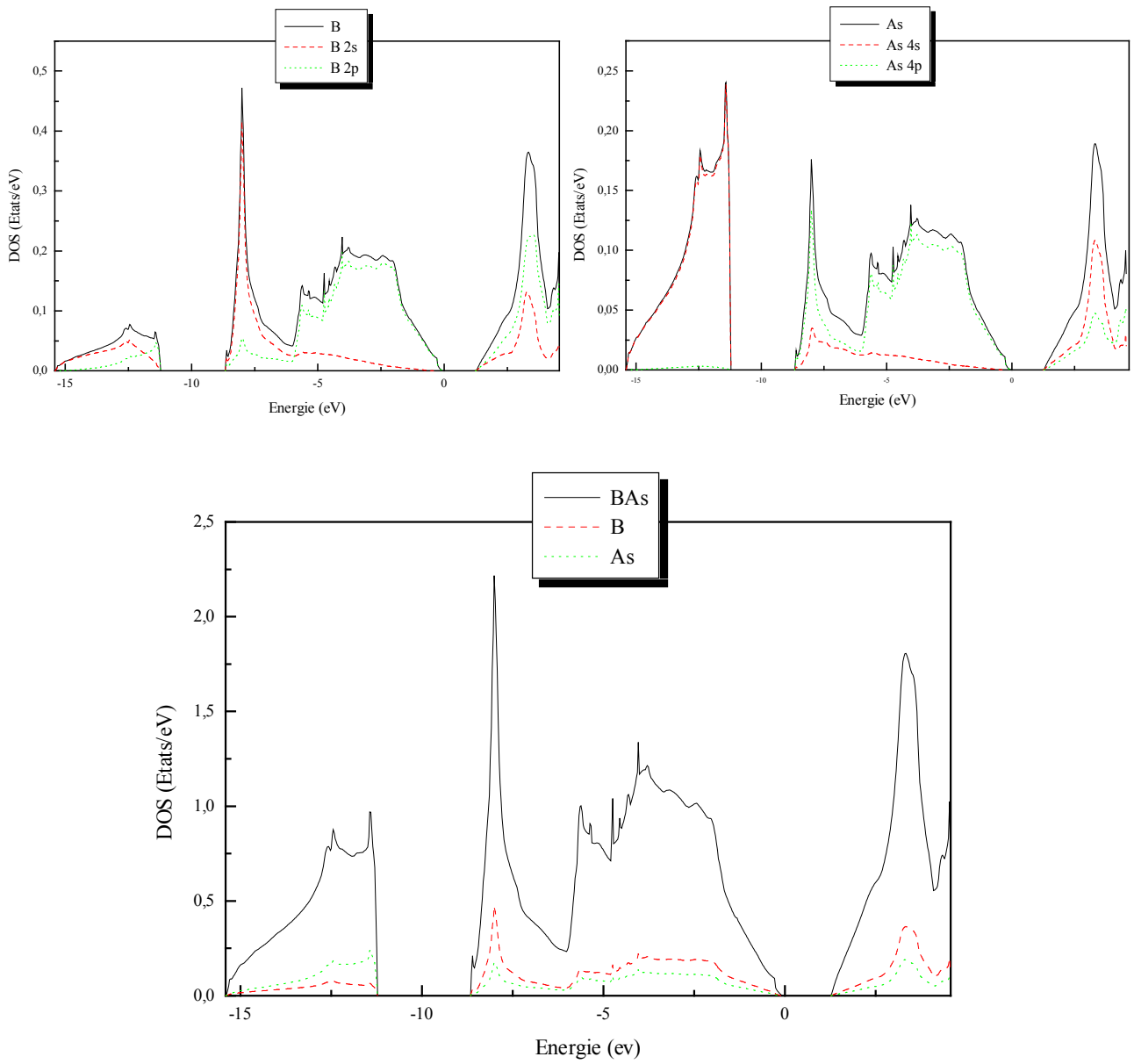


Figure (II.8) : Densité d'états (DOS) totale et partielle de BAs (Zinc blende).

### III.1.4. Antimoniure de bore BSb

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

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

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

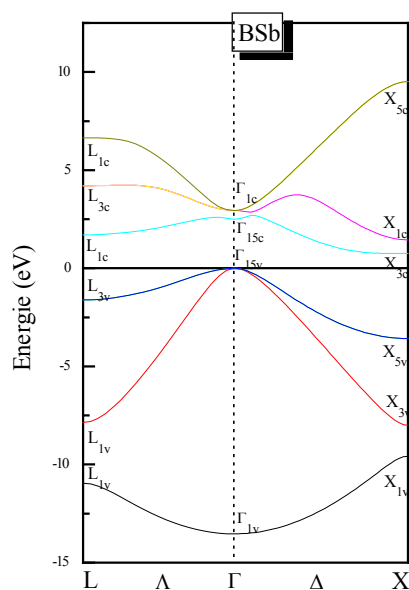


Figure (III.9) : Structure de bandes de BSb (Zinc blende).

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

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

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

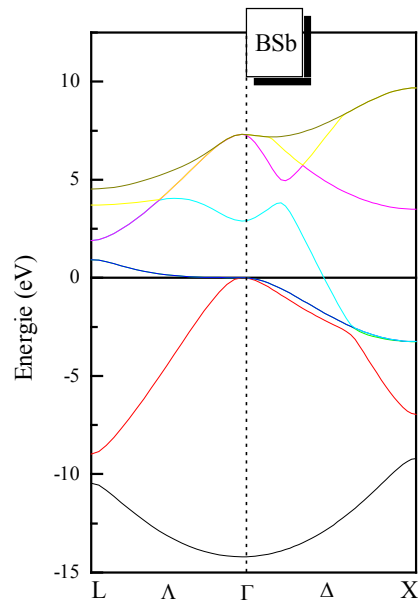


Figure (III.10) : Structure de bandes de BSb (Structure NaCl).

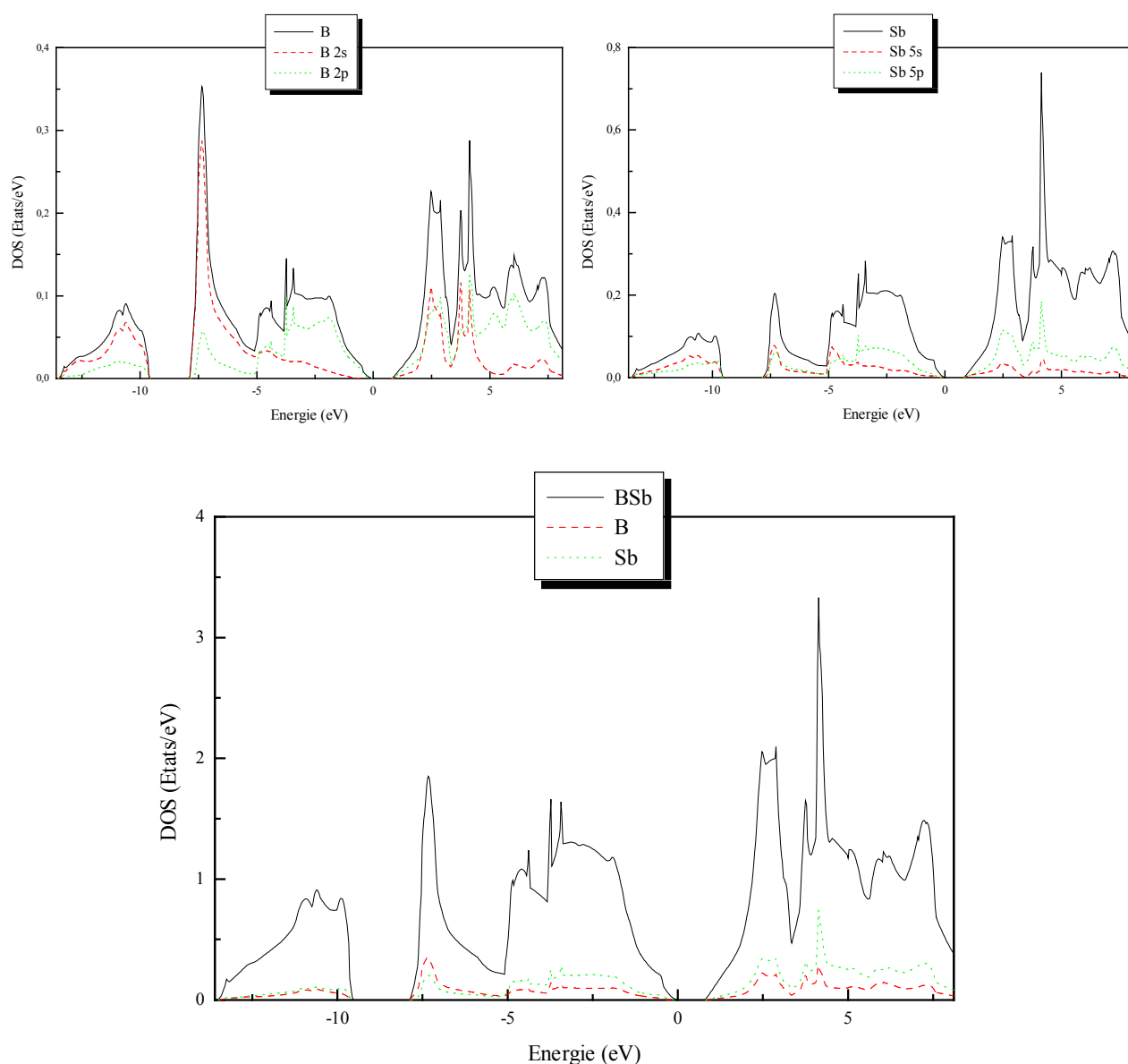


Figure (III.11) : Densité d'états (DOS) totale et partielle de BSb (Zinc blende).

## III.2. Densité de charge [46]

### III.2.1. Nitrure de bore BN

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

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

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

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

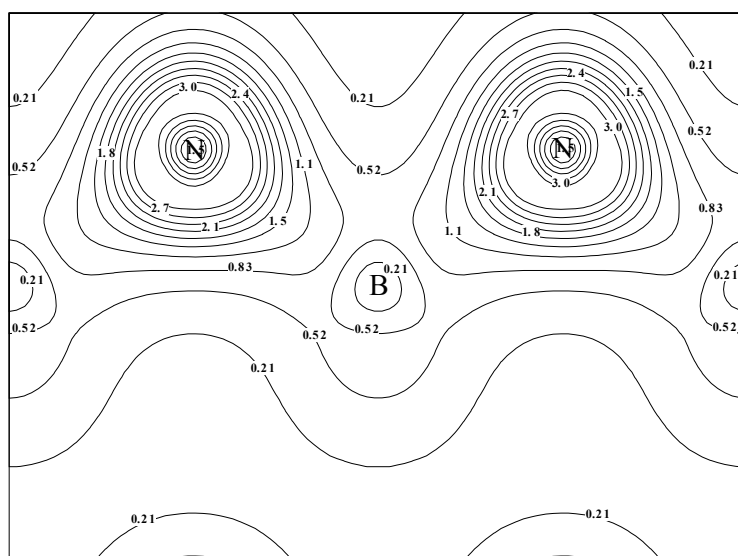


Figure (III.12) : *Distribution de la densité de charge de valence de BN (Zinc blende) dans le plan (1-10).*

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

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

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

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

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

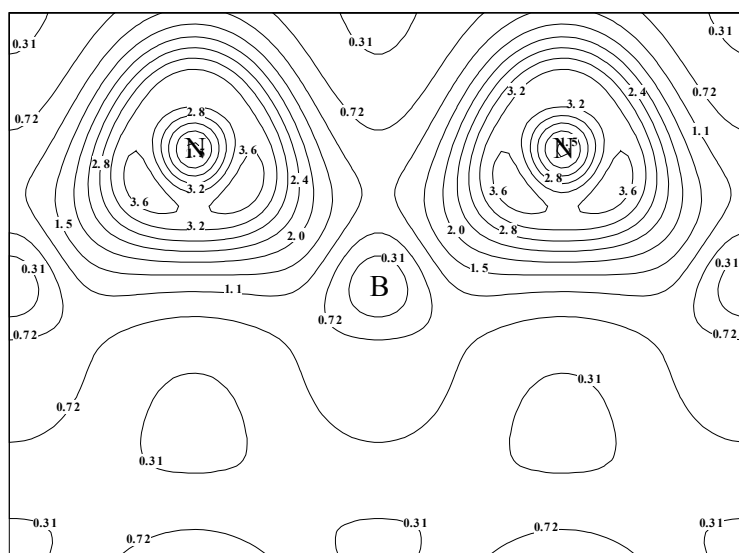


Figure (III.13) : Distribution de la densité de charge de valence de BN (Zinc blende) dans le plan (1-10) à la pression de transition.

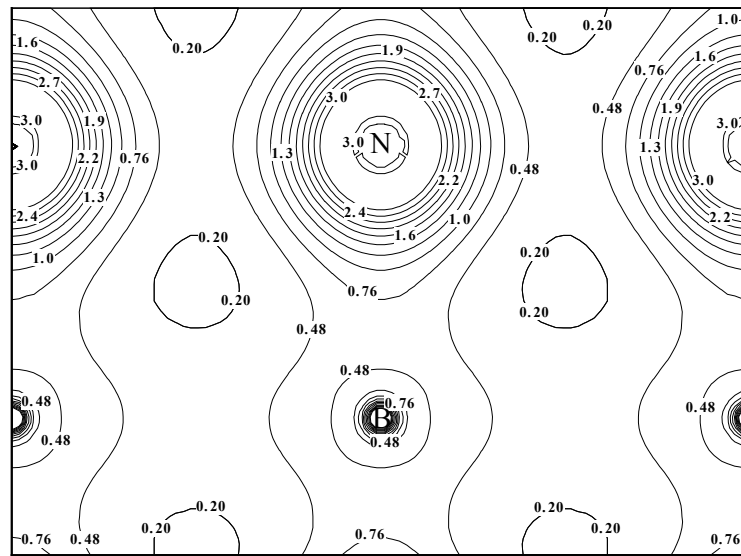


Figure (III.14) : Distribution de la densité de charge de valence de BN (Structure NaCl) dans le plan (1-10).

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

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

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

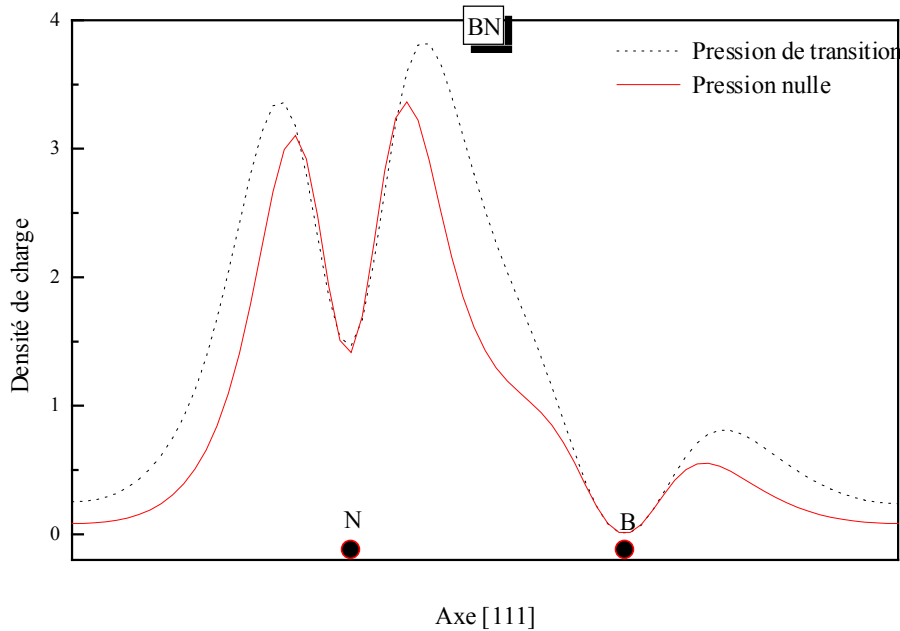


Figure (III.15) : Profil de la densité de charge de BN à une pression nulle et à la pression de transition structurale (l'unité de la densité de charge est arbitraire).

### III.2.2. Phosphure de bore BP

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

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

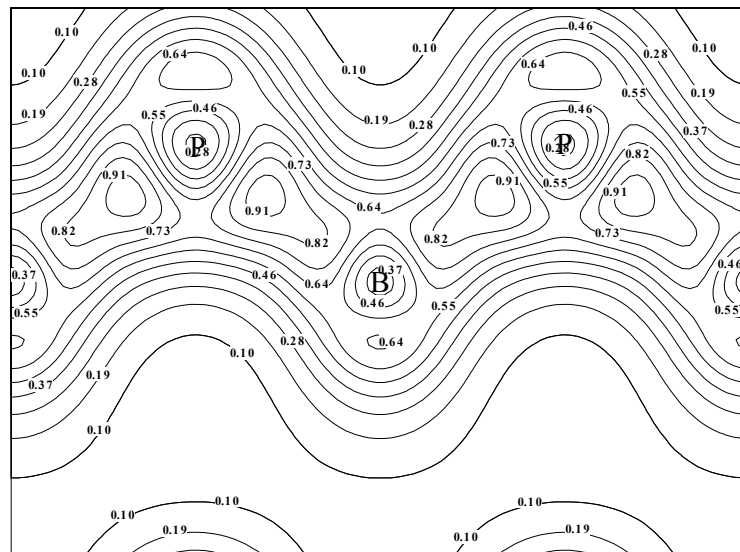


Figure (III.16) : Distribution de la densité de charge de valence de BP (Zinc blende) dans le plan (1-10) à une pression nulle.

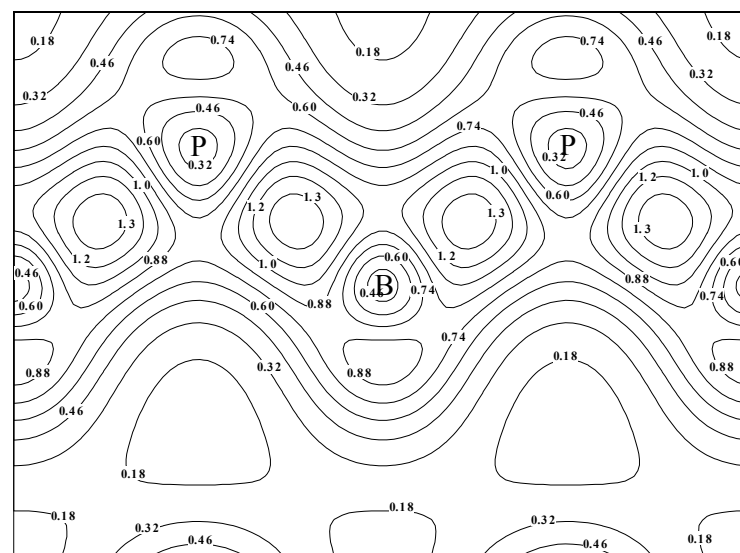


Figure (III.17) : Distribution de la densité de charge de valence de BP (Zinc blende) dans le plan (1-10) à la pression de transition.

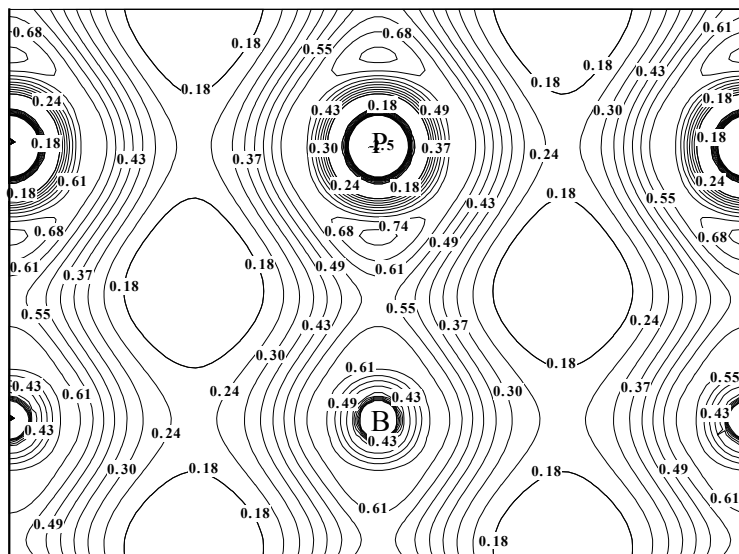


Figure (III.18) : Distribution de la densité de charge de valence de BP (Structure NaCl) dans le plan (1-10).

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

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

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

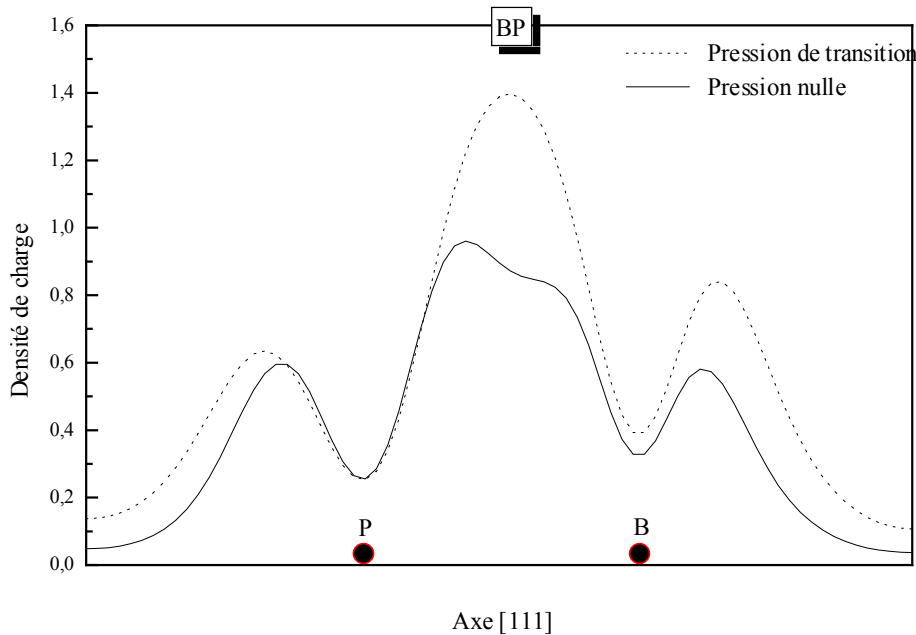


Figure (III.19) : Profil de la densité de charge de BP à une pression nulle et à la pression de transition structurale.

### III.2.3. Arséniure de bore BAs

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

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

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

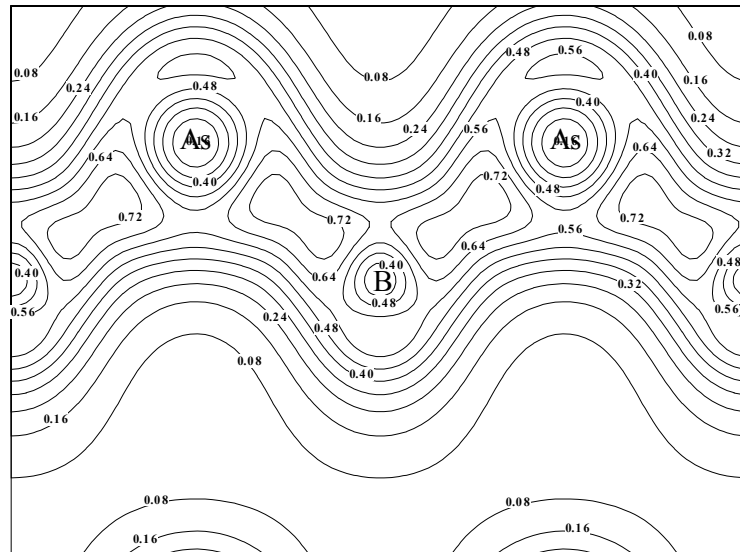


Figure (III.20) : Distribution de la densité de charge de valence de BAs (Zinc blende) dans le plan (1-10) à une pression nulle.

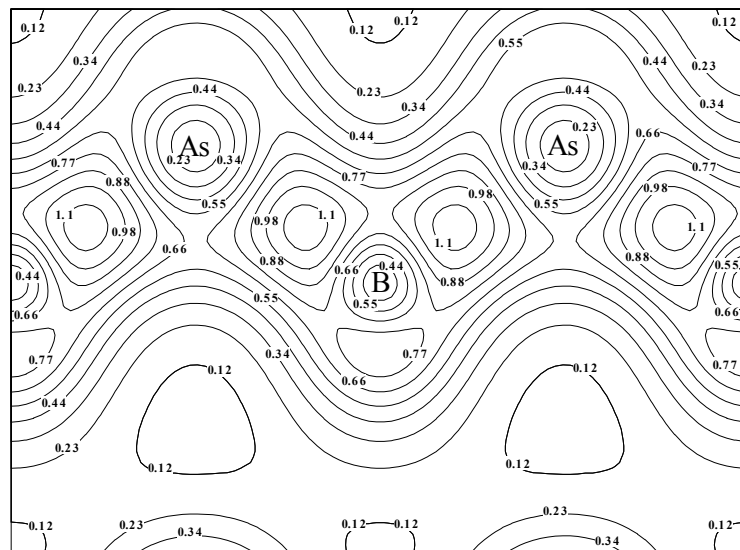


Figure (III.21) : Distribution de la densité de charge de valence de BAs (Zinc blende) dans le plan (1-10) à la pression de transition.

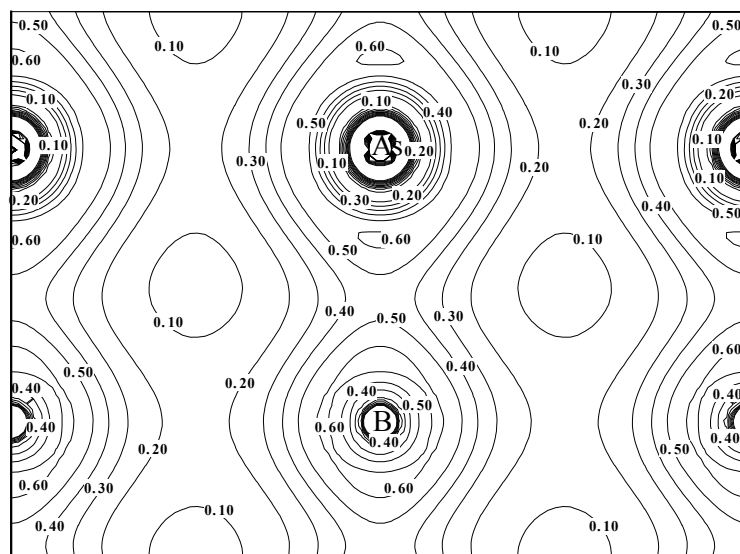


Figure (III.22) : Distribution de la densité de charge de valence de BAs (Structure NaCl) dans le plan (1-10).

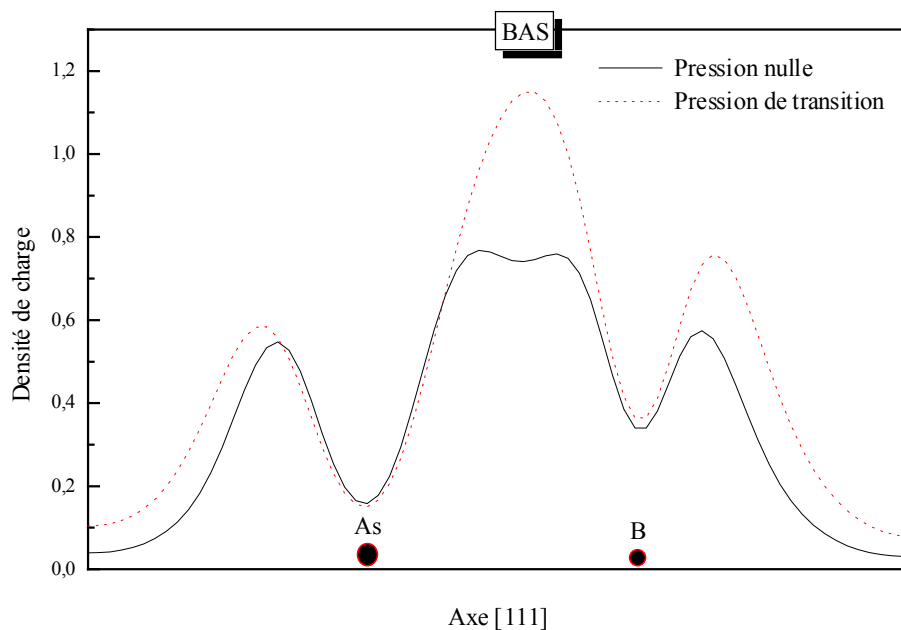


Figure (III.23) : Profil de la densité de charge de BAs à une pression nulle et à la pression de transition structurale.

### III.2.4. Antimoniure de bore BSb

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

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

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

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

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

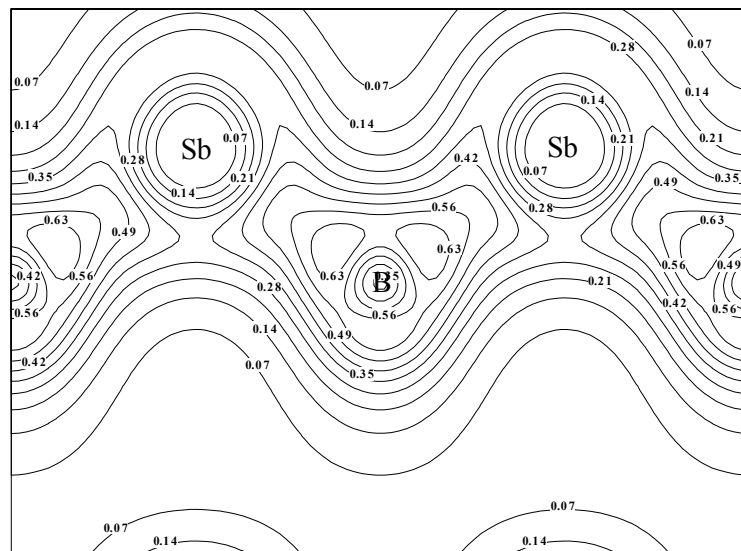


Figure (III.24) : Distribution de la densité de charge de valence de BSb (Zinc blende) dans le plan (1-10) à une pression nulle.

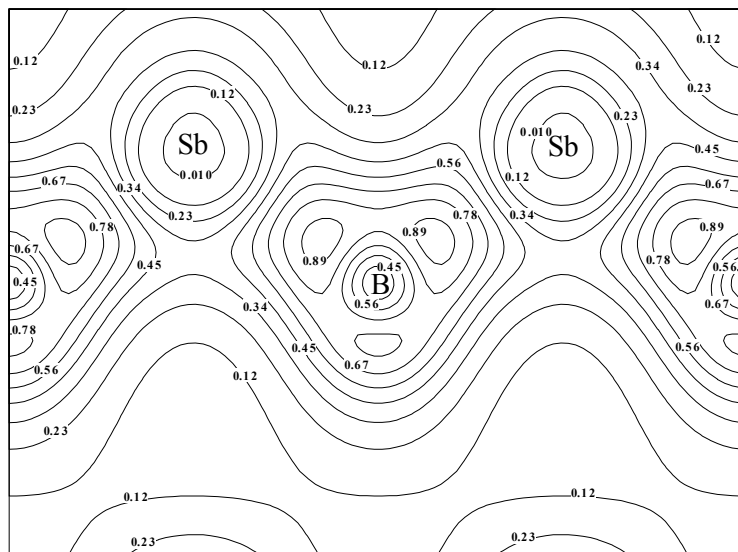


Figure (III.25) : Distribution de la densité de charge de valence de BSb (Zinc blende) dans le plan (1-10) à la pression de transition.

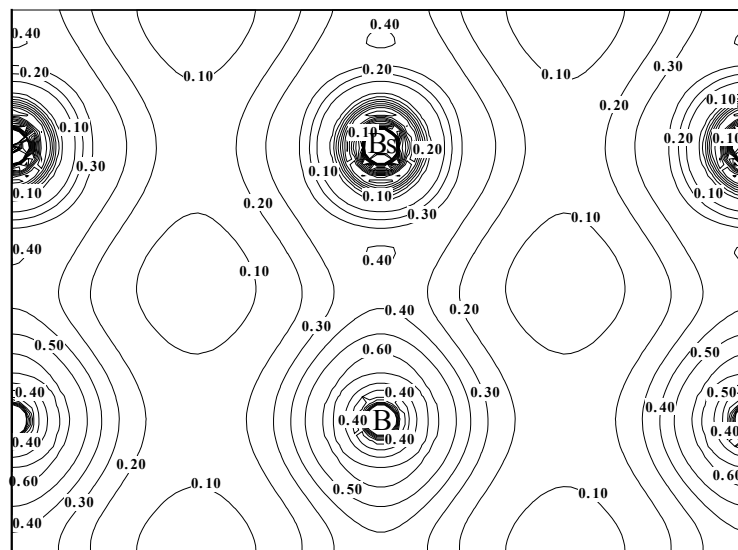


Figure (III.26) : Distribution de la densité de charge de valence de BSb (Structure NaCl) dans le plan (1-10).

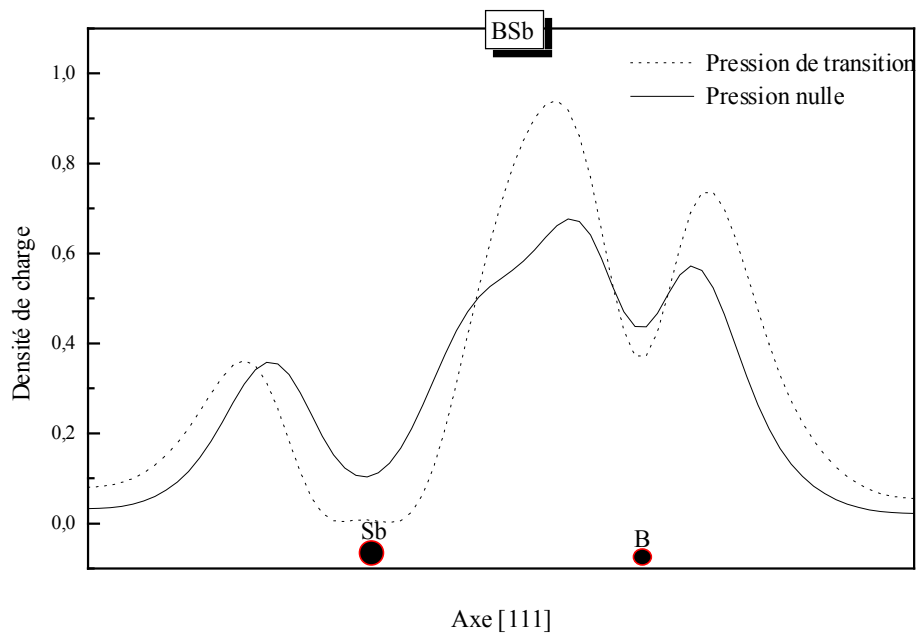


Figure (III.27) : Profil de la densité de charge de BSb à une pression nulle et à la pression de transition structurale.

## Références

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

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