

## *Chapitre IV*

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

## Introduction

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

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

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

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

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

## IV.1. Les paramètres du calcul

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

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

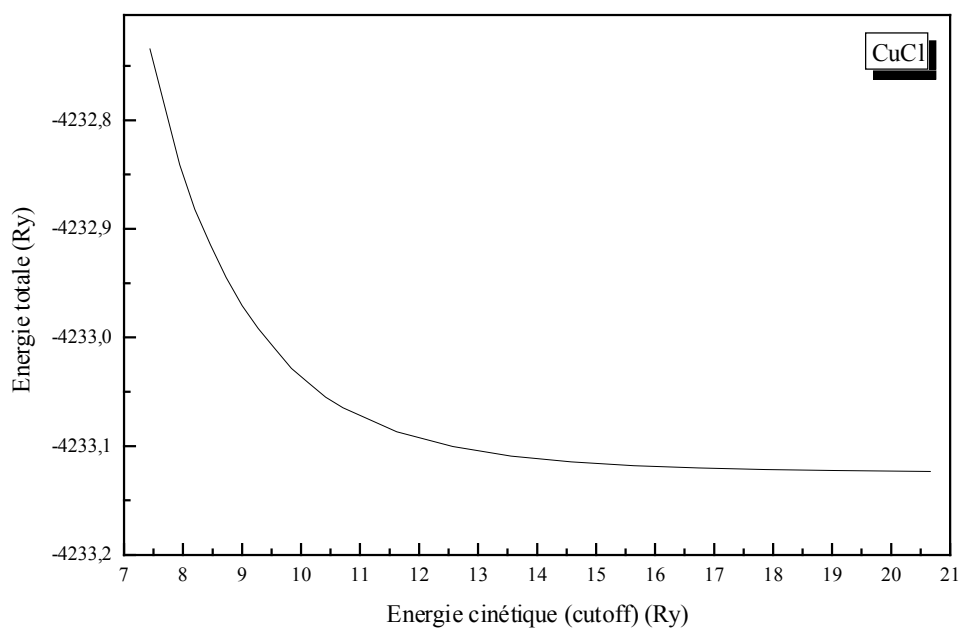


Figure (IV.1a) : Convergence de l'énergie totale de  $CuCl$  en fonction de l'énergie cinétique (cutoff) .

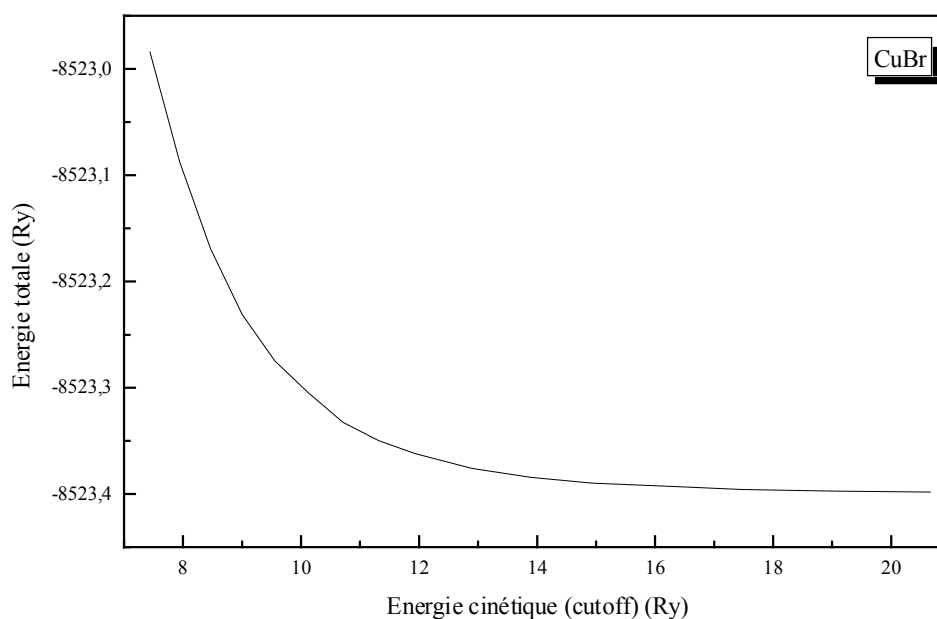


Figure (IV.1b) : Convergence de l'énergie totale de  $CuBr$  en fonction de l'énergie cinétique (cutoff).

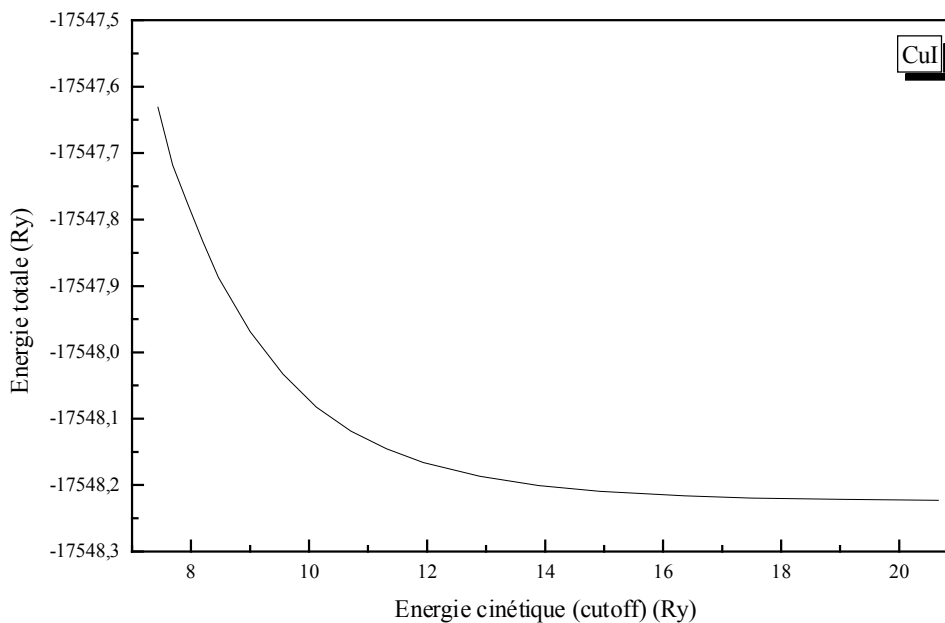


Figure (IV.1c) : Convergence de l'énergie totale de  $CuI$  en fonction de l'énergie cinétique (cutoff).

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

Tableau (IV.1) : Paramètres constitutifs des halogénures cuivreux utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LAPW. (1 u.a.=0.529177 Å et 1 Ry =13.605814 eV)

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

### IV.2.1. Chlorure cuivreux CuCl

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

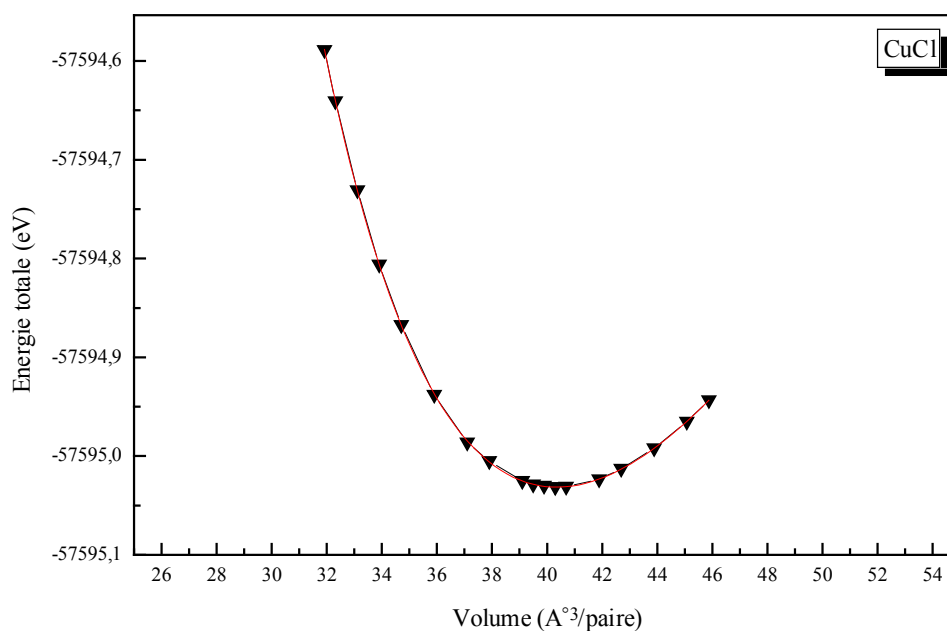


Figure (IV.2) : Variation de l'énergie totale de CuCl (zinc blende) en fonction du volume.

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

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

## IV.2.2. Bromure cuivreux $CuBr$

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

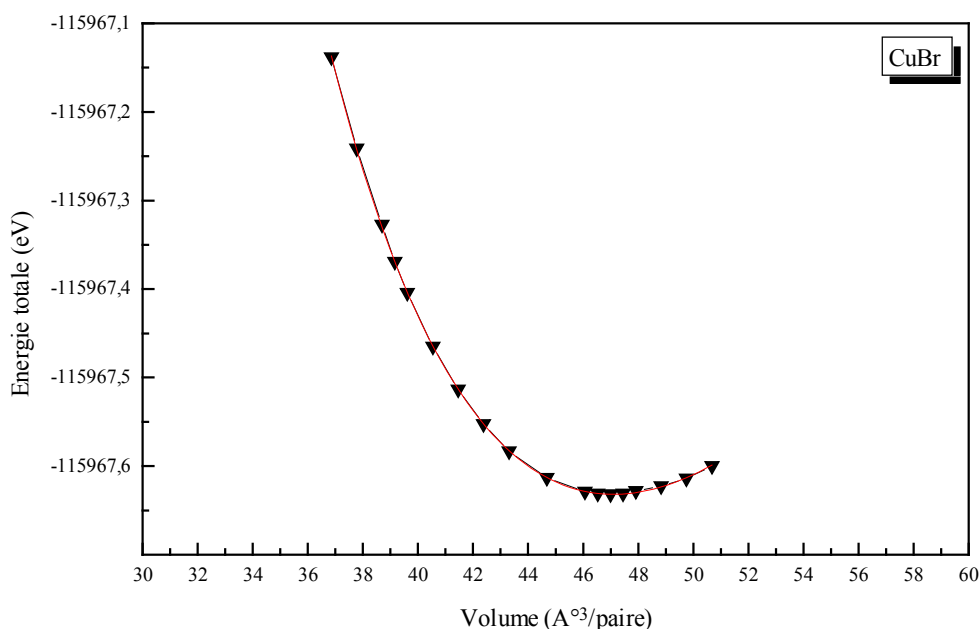


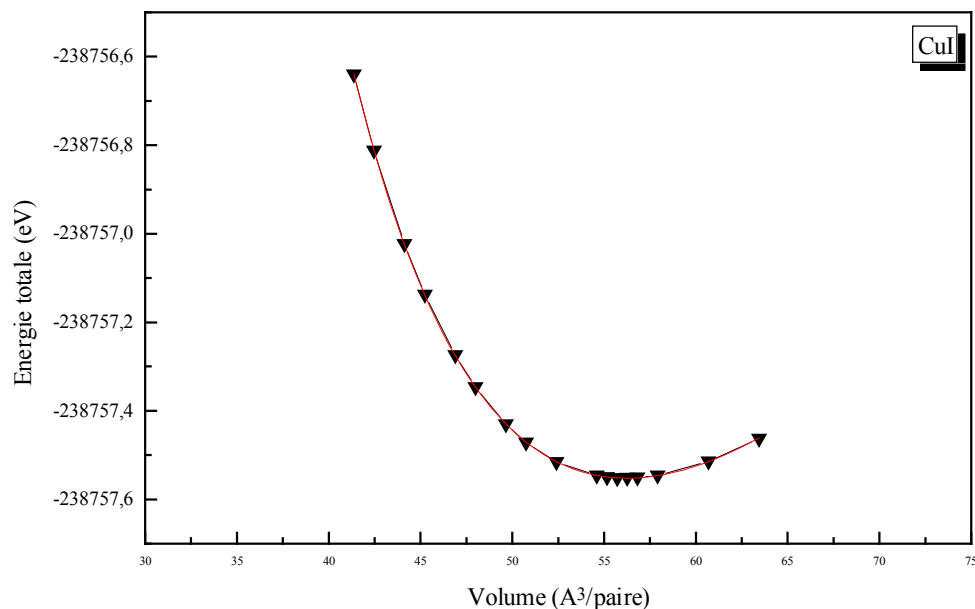
Figure (IV.3) : Variation de l'énergie totale de  $CuBr$  (zinc blende) en fonction du volume.

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

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

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

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

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

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

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

## IV.2.4. Constantes élastiques

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

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

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

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

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

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

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

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

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

qui, une fois diagonalisé, devient :

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

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

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

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

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

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

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

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

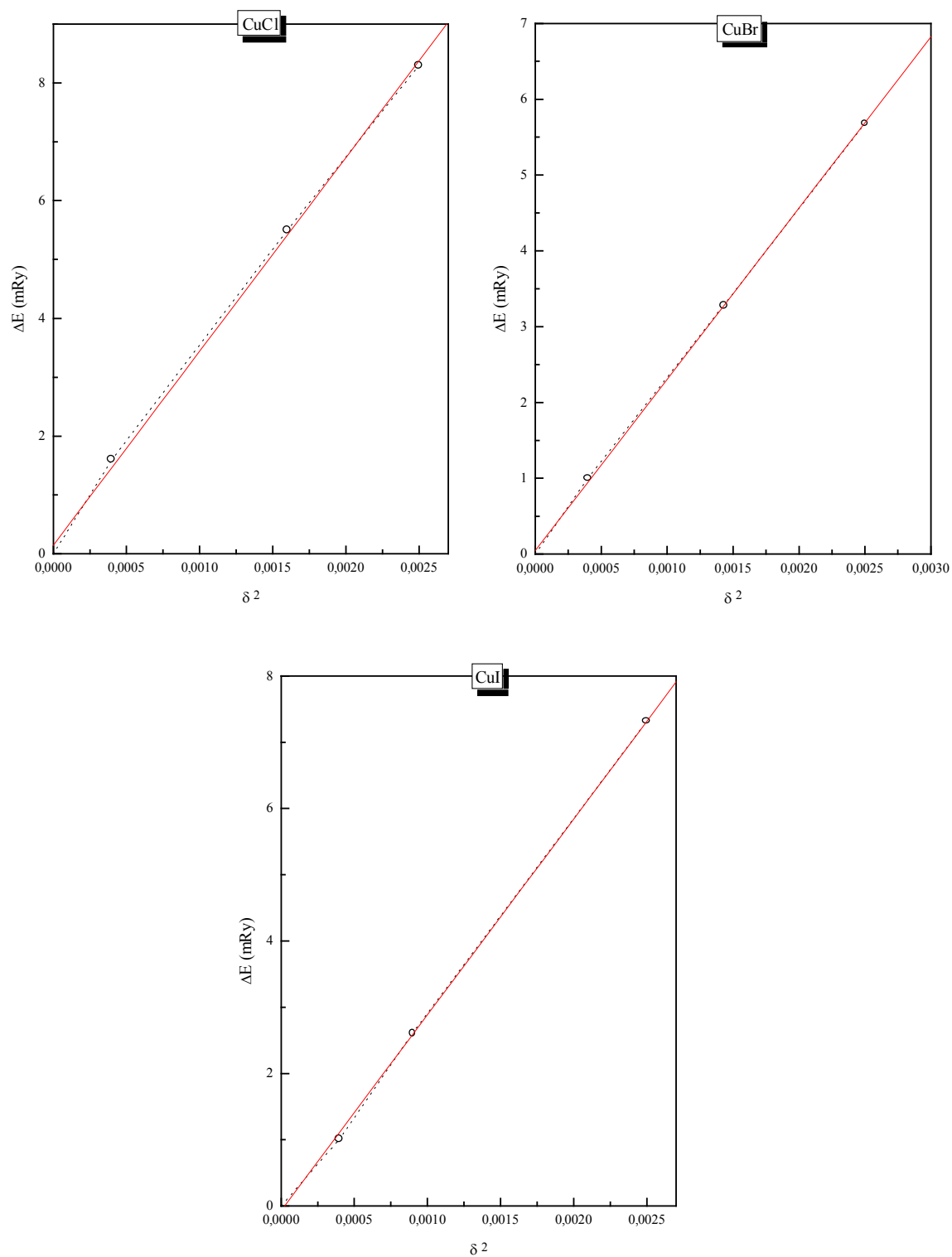


Figure (IV.5) : Variations de  $\Delta E_i = E(\delta_{i+1}) - E(\delta_i)$  de CuCl, CuBr et CuI en fonction de  $\delta^2$ .  
Application au calcul de  $C_{11} - C_{12}$ .

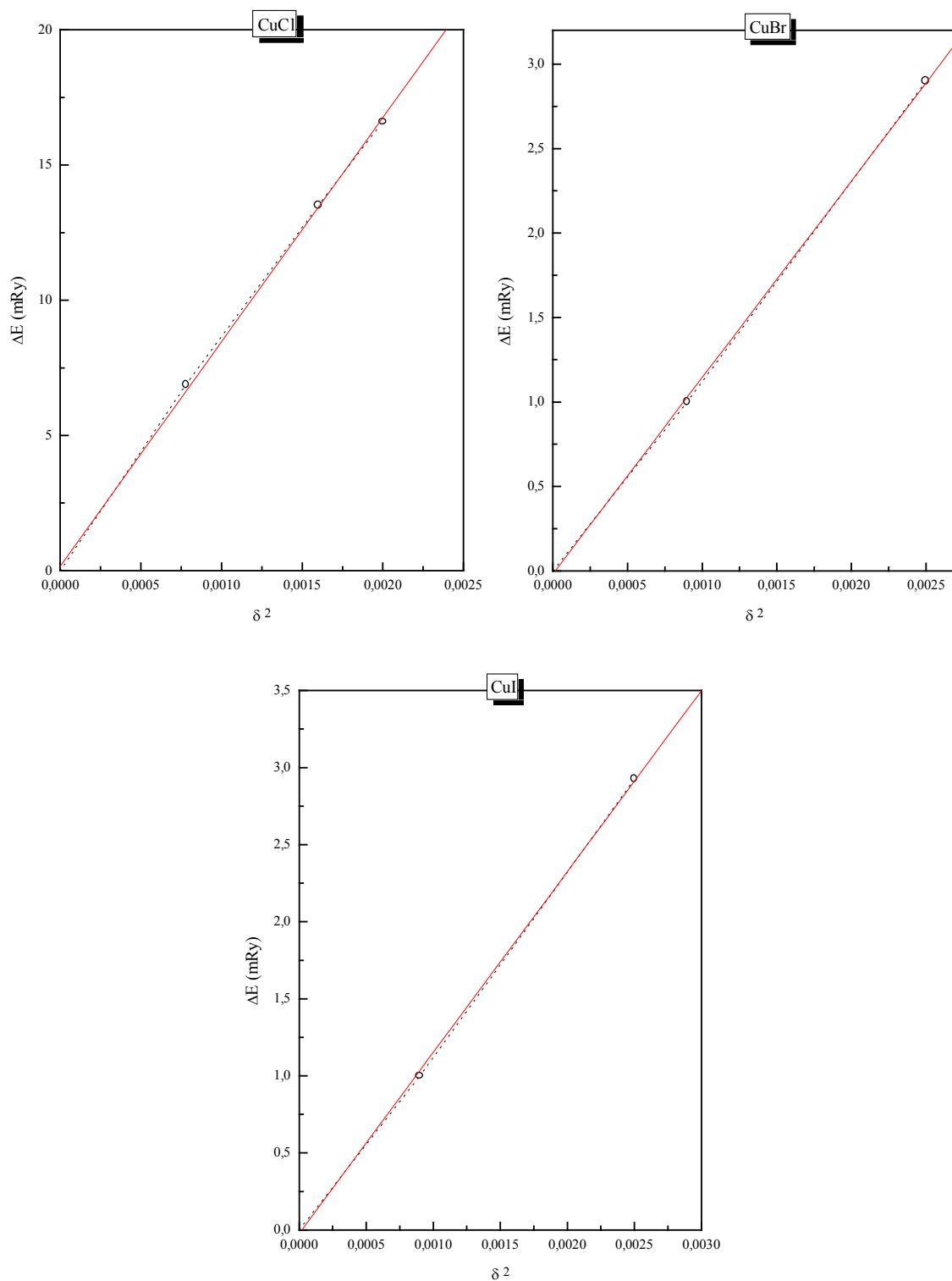


Figure (IV.6) : Variations de  $\Delta E_i = E(\delta_{i+1}) - E(\delta_i)$  de CuCl, CuBr et CuI en fonction de  $\delta^2$ .  
Application au calcul de  $C_{44}$ .

## IV.3. Propriétés électroniques

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

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

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

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

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

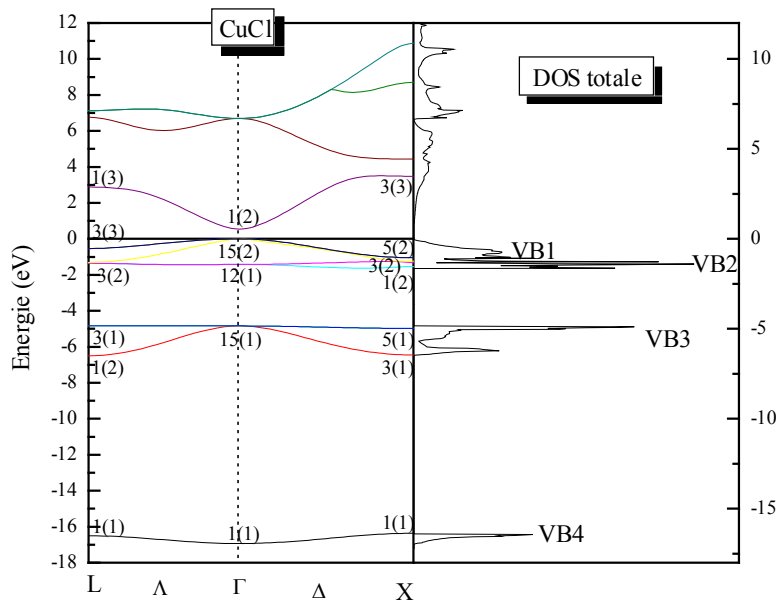


Figure (IV.7) : Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de CuCl.

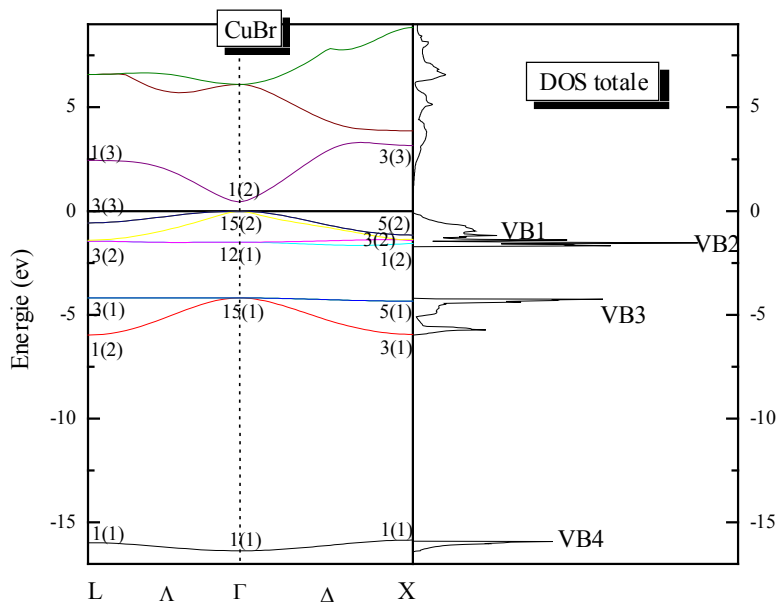


Figure (IV.8) : Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de CuBr.

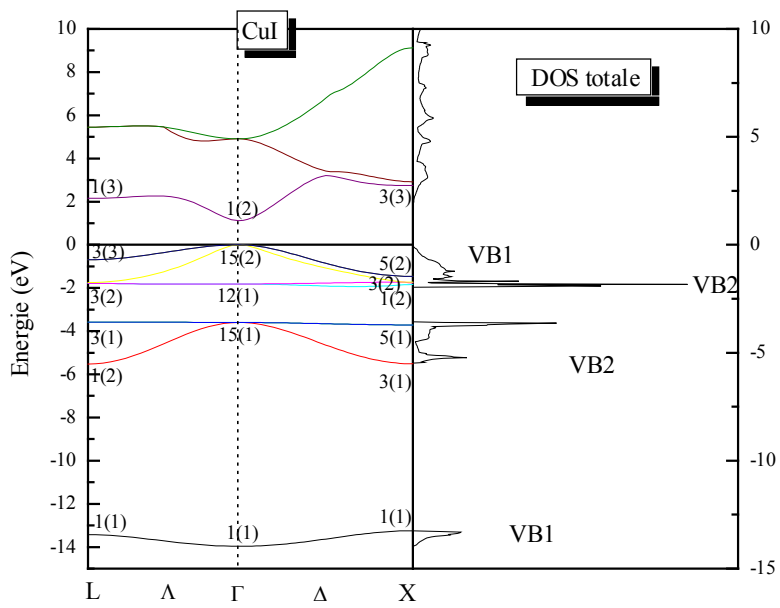


Figure (IV.9) : Structure de bandes et densité d'états totale (DOS) de  $CuI$ .

|   | Nos<br>calculs | Expériences                         | Autres calculs |                  |               |                  |                |              |
|---|----------------|-------------------------------------|----------------|------------------|---------------|------------------|----------------|--------------|
|   |                |                                     | Empiriques     |                  |               | <i>Ab-initio</i> |                |              |
|   |                |                                     | ETB*<br>[45]   | ETB<br>*<br>[19] | EPM**<br>[18] | LAPW<br>[31]     | Pseudo<br>[31] | LMTO<br>[31] |
| L <sub>1</sub> (1)  | -16.504        |                                     |                |                  |               |                  |                |              |
| L <sub>1</sub> (2)  | -6.500         | -6.1[44]                            |                |                  |               |                  |                |              |
| L <sub>3</sub> (1)  | -4.830         | -4.90[44]                           | -4.909         |                  |               |                  |                |              |
| L <sub>3</sub> (2)  | -1.301         | -1.90[44]                           | -1.904         |                  |               |                  |                |              |
| L <sub>3</sub> (3)  | -0.536         | -0.6[44]                            |                |                  |               |                  |                |              |
| L <sub>1</sub> (3)  | 2.880          |                                     |                |                  |               |                  |                |              |
| Γ <sub>1</sub> (1)  | -16.934        | -15.8[11]                           | -16.09         |                  | -15.7         |                  |                |              |
| Γ <sub>15</sub> (1)   | -4.841         | -4.9[44]                            |                |                  | -5.20         |                  |                |              |
| Γ <sub>12</sub> (1)   | -1.422         | -1.9[44]                            | -1.899         |                  | -1.90         |                  |                |              |
| Γ <sub>15</sub> (2)   | 0              | 0                                   | 0              | 0                | 0             |                  |                |              |
| Γ <sub>1</sub> (2)  | 0.538          | 3.4[44, 46]<br>4.32[47]<br>3.25[48] | 3.398          | 3.4              | 3.31          |                  |                |              |
| X <sub>1</sub> (1)  | -16.366        |                                     |                |                  |               |                  |                |              |
| X <sub>3</sub> (1)  | -6.454         | -6.10[44]                           | -6.14          |                  | -6.31         |                  |                |              |
| X <sub>5</sub> (1)  | -4.976         | -4.9[44]                            |                |                  | -4.22         |                  |                |              |
| X <sub>1</sub> (2)  | -1.243         | -1.90[44]                           | -1.899         |                  | -1.79         |                  |                |              |
| X <sub>3</sub> (2)  | -1.319         | -1.5[44]                            |                |                  |               |                  |                |              |
| X <sub>5</sub> (2)  | -1.049         | -1.0[44]                            |                |                  | -0.8          |                  |                |              |
| X <sub>3</sub> (3)  | 3.481          | 4.9[11]                             |                | 4.9              | 4.86          |                  |                |              |
| Gap direct<br>Γ <sub>15</sub> (2)→Γ <sub>1</sub> (2)                        | 0.538          | 3.40[44]                            | 3.398          | 3.4              | 3.31          | 0.707            | 0.351          | 0.5          |
| Largeur de la<br>bande de valence<br>Γ <sub>1</sub> (1)→Γ <sub>15</sub> (1) | 16.934         | 15.8[11]                            | 16.097         |                  | 15.7          |                  |                |              |

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

\* ETB : Empirical Tight Binding

\*\* EPM: Empirical Pseudopotential Method

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

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

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

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

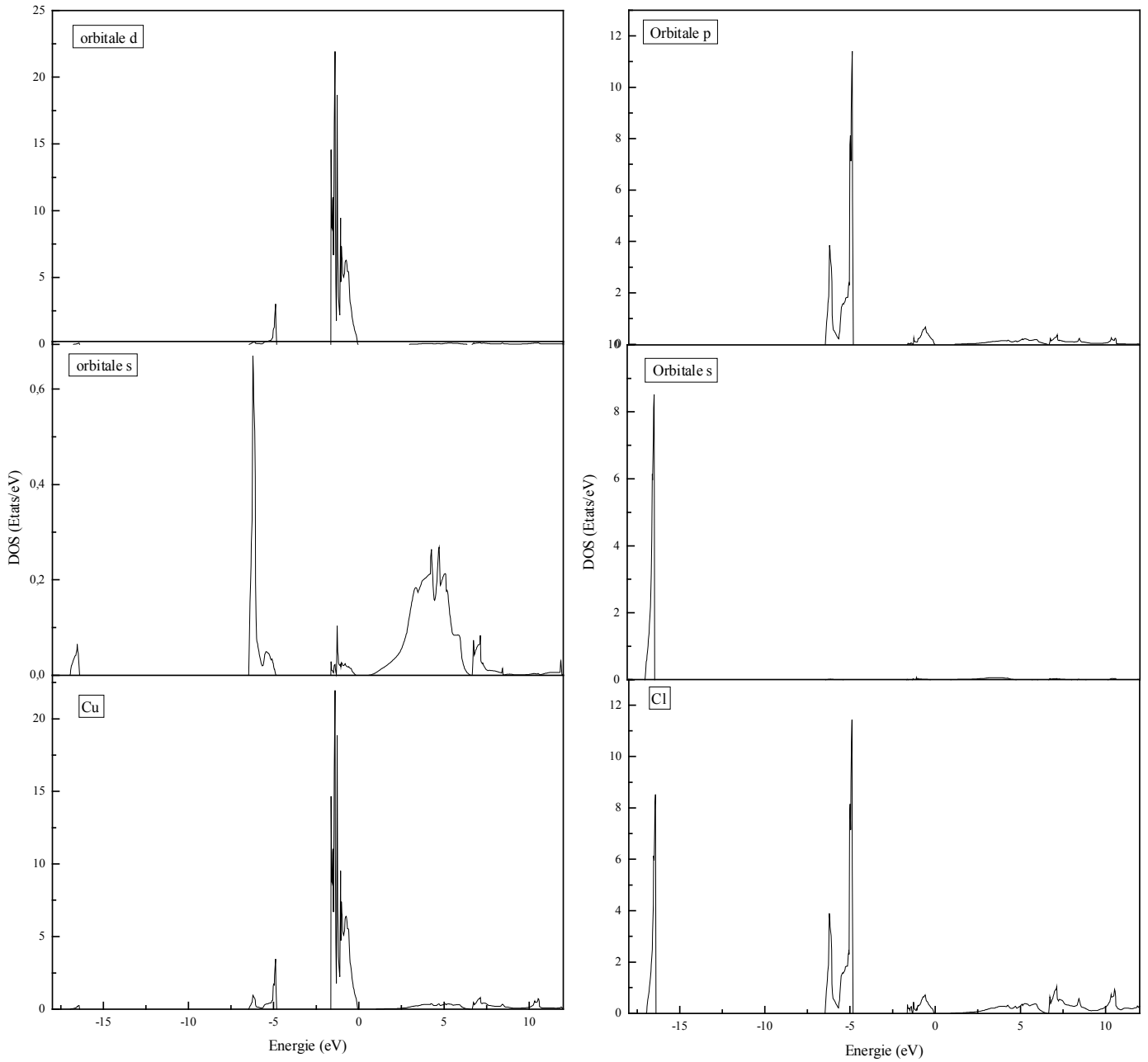


Figure (IV.10) : Densité d'états partielle calculée (PDOS) de  $CuCl$ .

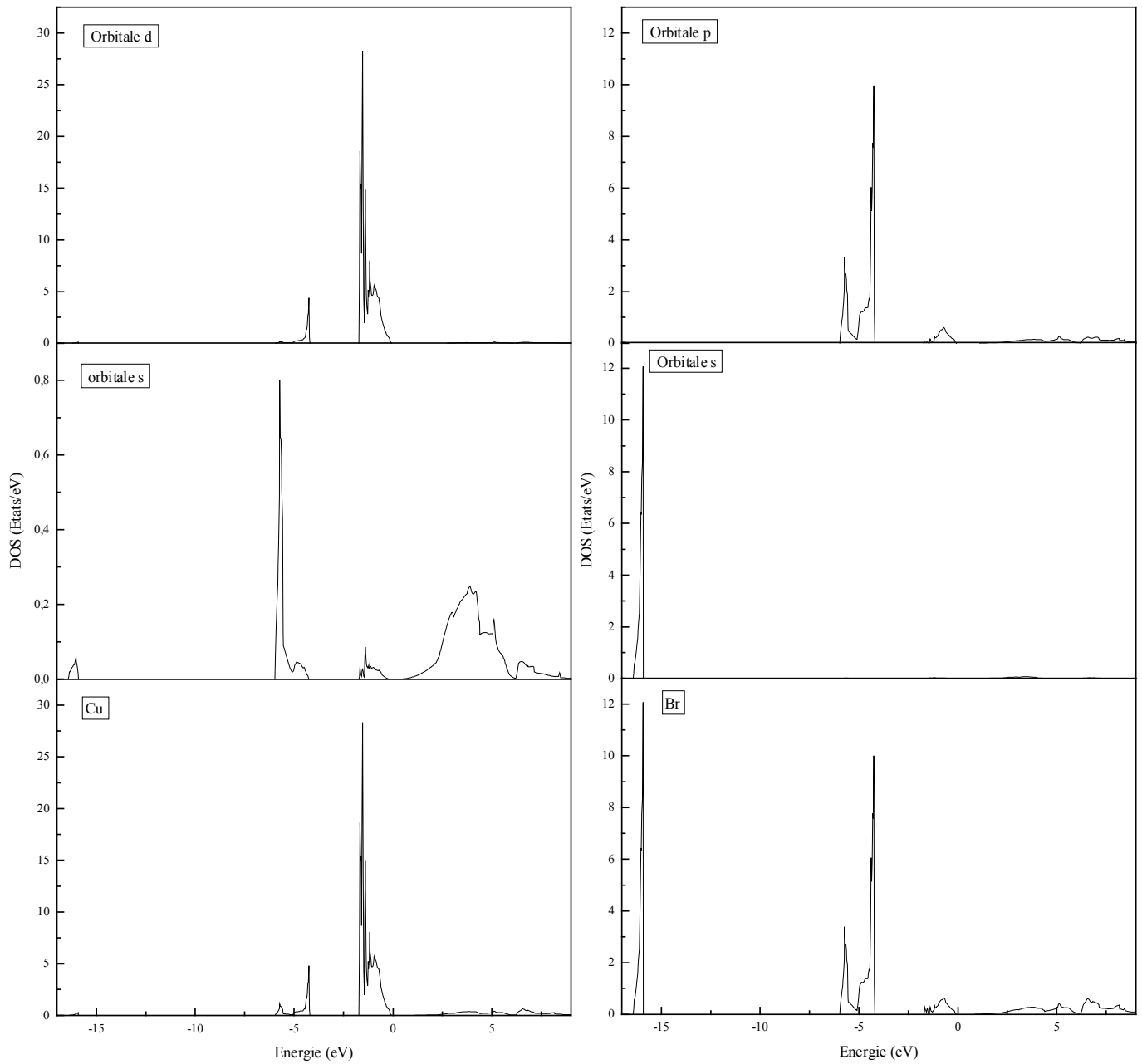


Figure (IV.11) : Densité d'états partielle calculée (PDOS) de CuBr.

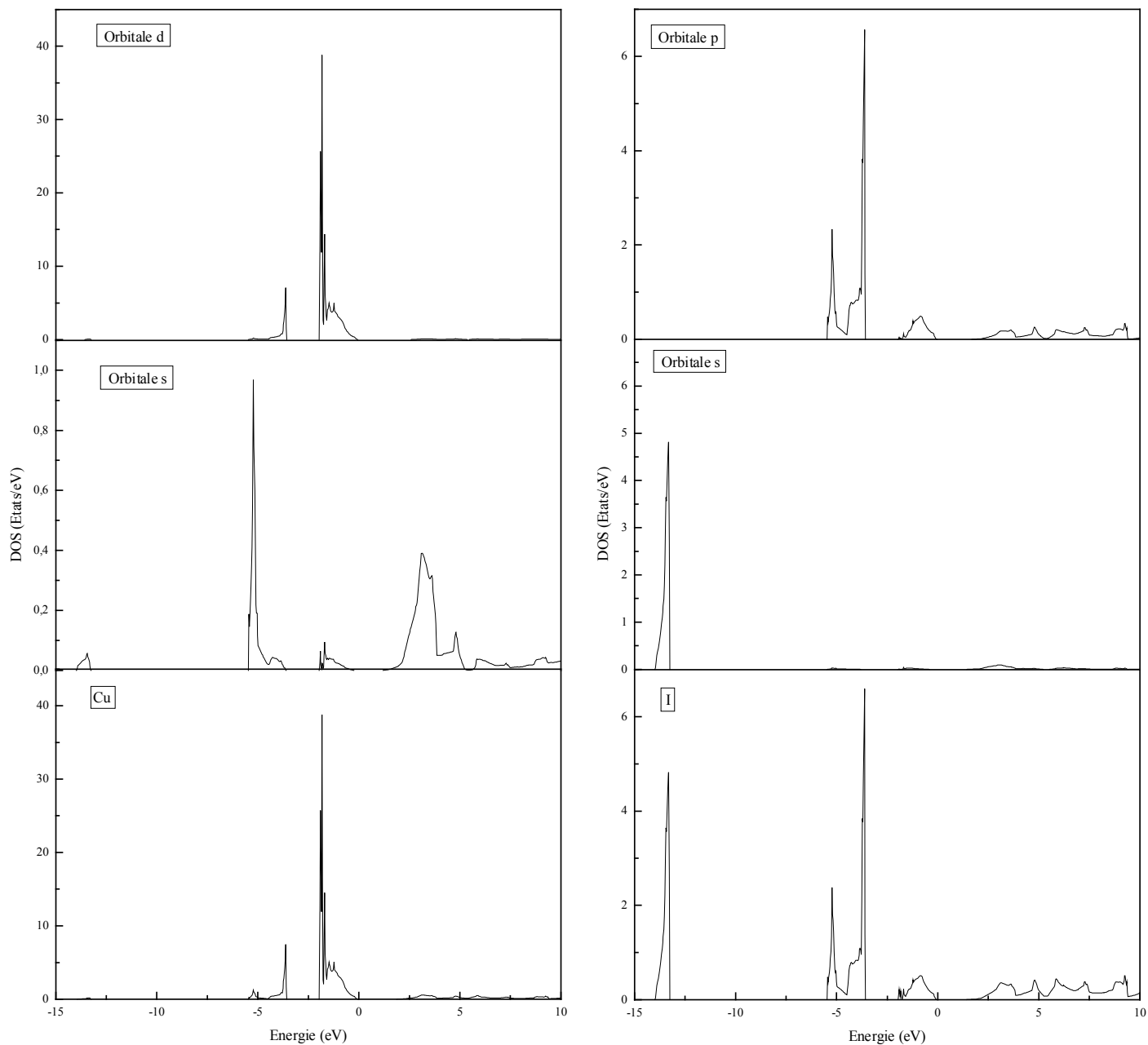


Figure (IV.12) : Densité d'états partielle calculée (PDOS) de  $CuI$ .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

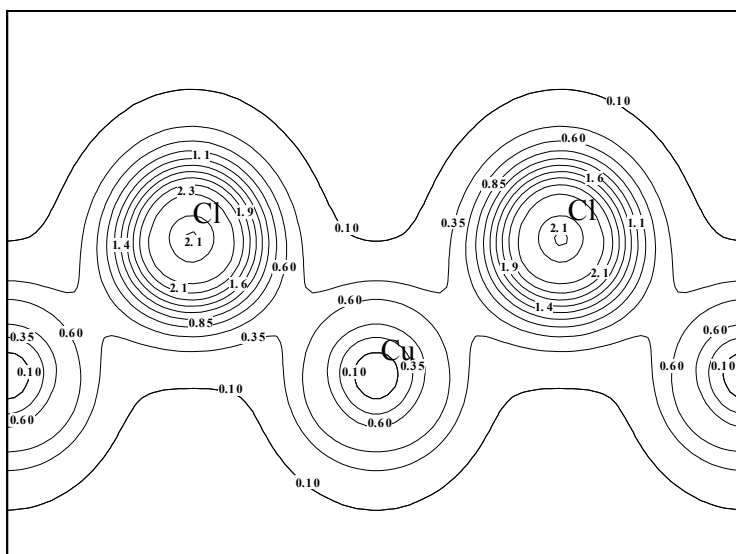


Figure (IV.13) : Densité de charge de valence totale de CuCl dans le plan (1-10).

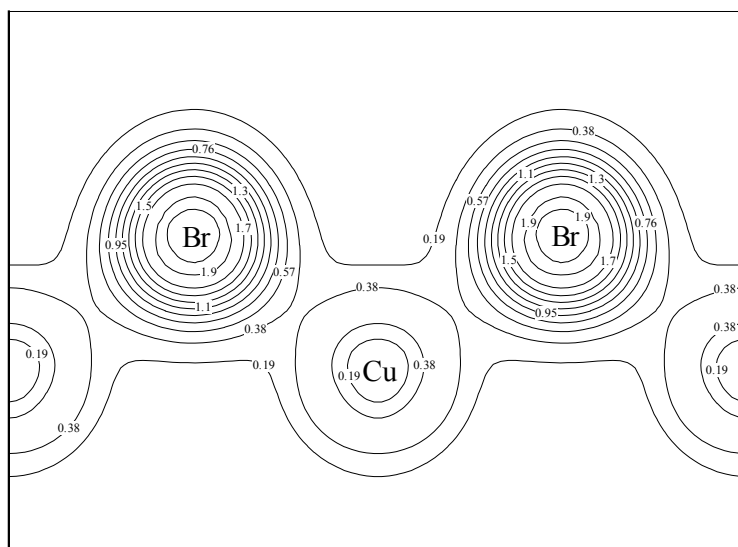


Figure (IV.14) : Densité de charge de valence totale de  $CuBr$  dans le plan (1-10).

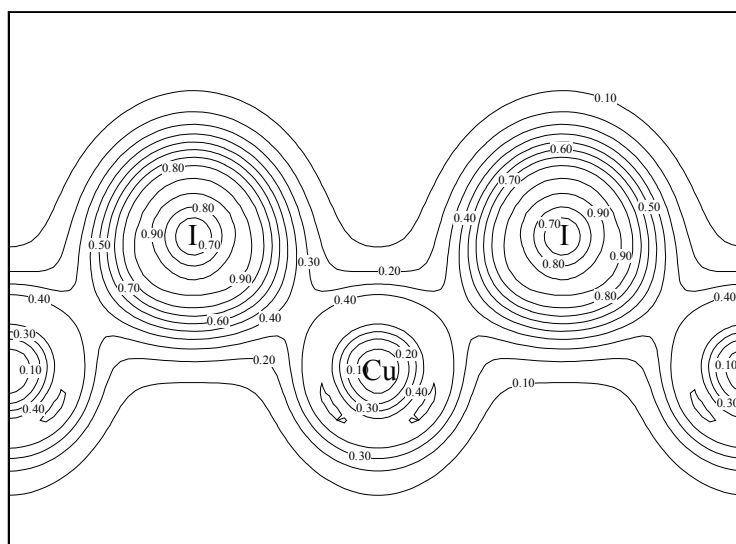


Figure (IV.15) : Densité de charge de valence totale de  $CuI$  dans le plan (1-10).

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

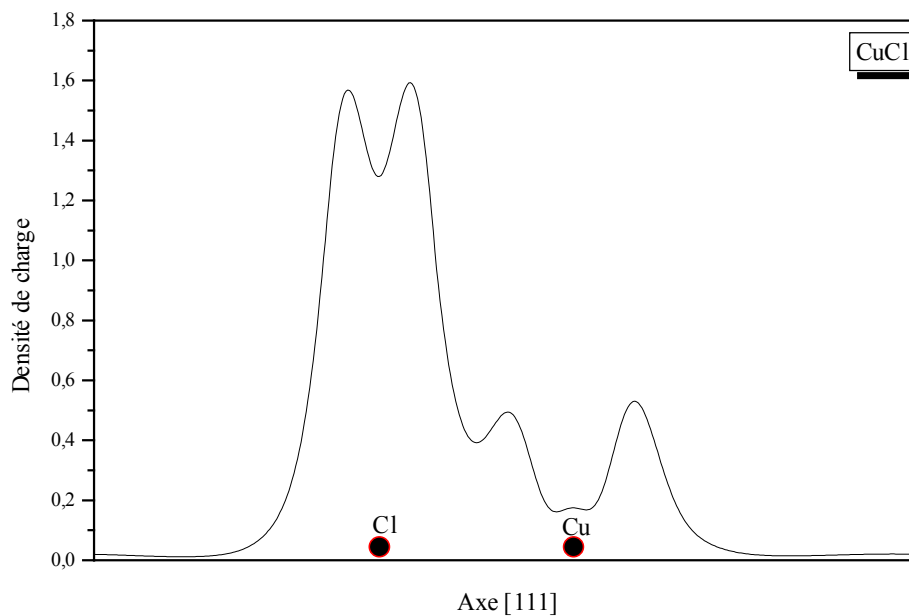


Figure (IV.16) : Profil de la densité de charge de valence totale de  $CuCl$  dans la direction  $\langle 111 \rangle$ .

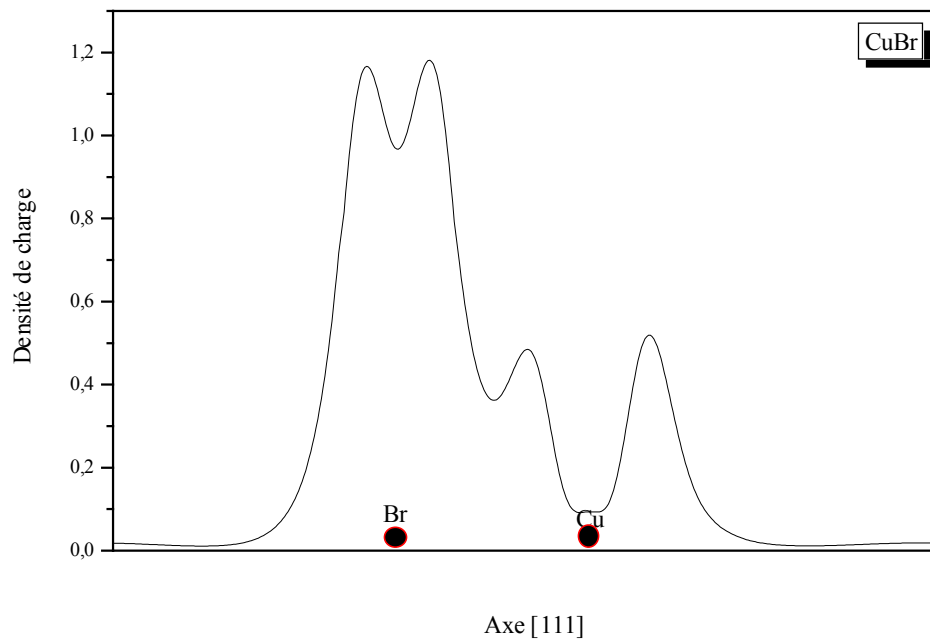


Figure (IV.17) : Profil de la densité de charge de valence totale de CuBr dans la direction  $\langle 111 \rangle$ .

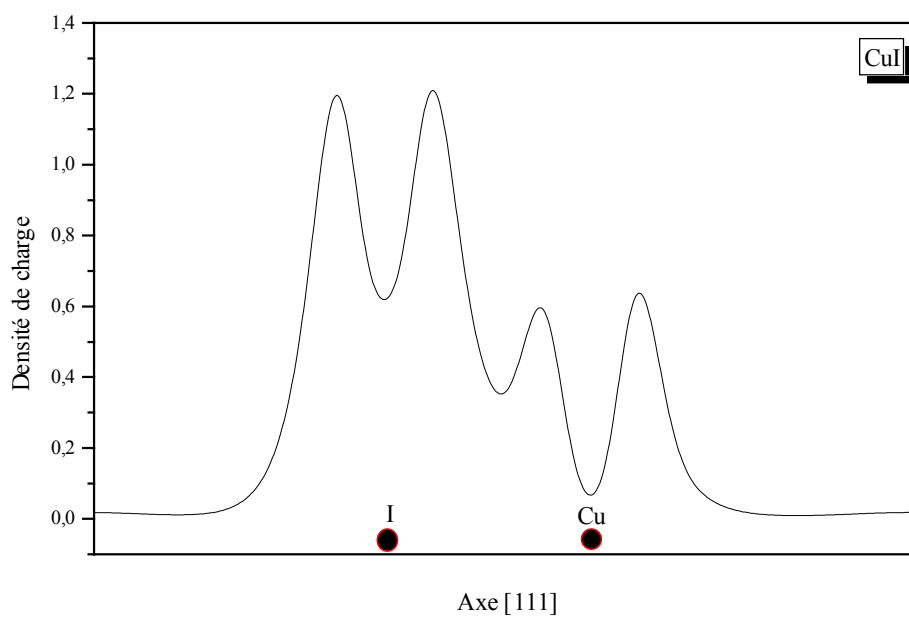


Figure (IV.18) : Profil de la densité de charge de valence totale de CuI dans la direction  $\langle 111 \rangle$ .

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

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

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

## Références

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

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

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