

Etude des propriétés structurales et électroniques des halogénures cuivreux

CuX (x=Br, Cl, I), en utilisant la FP-LMTO

H.Rekab-Djabri^{a,b,*}, S.Fasla^{a,b}

^aLaboratoire de Micro et de Nanophysique LaMiN - ENPO

^bDépartement de Physique-Chimie, Ecole Nationale Polytechnique d'Oran, BP 1523, El M'Naouer, 31000 Oran

*RekabDjabrihamza@yahoo.fr

Résumé : Nous présentons les résultats obtenus pour les halogénures cuivreux, CuCl et CuBr et CuI comparés avec d'autres travaux ab-initio et expérimentaux. Nous avons utilisée le code mindlab basé sur la méthode des orbitales muffins-tins linéarisée (FP-LMTO), dans son cas non relativistes. Pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisé GGA.

1. INTRODUCTION:

Les composés à base de Cuivre (Cu) sont des semi-conducteurs fortement ioniques, ils sont stables dans la structure PbO et encore plus stables dans la structure Zincblend (Zb). Les semi-conducteurs I et VII sont constitués des éléments des colonnes VIIA et IB de la classification périodique des éléments et plus particulièrement le CuBr, CuCl et CuI ont suscité une attention particulière des théoriciens à cause de leur haut intérêt technologique. Ils sont sélectionnés comme matériaux prometteurs pour la fabrication des composés optoélectroniques.

2.-LA METHODE DE CALCUL :

Nous avons utilisé la méthode *FP-LMTO* (Full Potential Linearized Muffin Tin Orbitals) qui fondée sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) dans le Cadre de la densité local (LDA) et le gradient généralisé (GGA). Nous avons choisi les rayons muffin-tin, pour le Cu, Br, Cl et I. Dans le calcul, on a introduit plusieurs ondes planes pour nos matériaux. En ce qui concerne les sphères muffin-tin on utilise les harmoniques du réseau jusqu'à $l_{\max}=6$. Un degré de convergence satisfaisant est achevé en considérant un nombre de fonctions de base

FP-LMTO $R_{MT} * K_{max} = 8$ (où R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{max} est la valeur maximum du vecteur d'onde $K=k+G$).

Les paramètres utilisés dans nos calculs sont classés dans les trois tableaux ci-dessous.

Paramètre	NaCl(B1)		NiAs(B8_1)		ZinBlend(B3)		Wirtzite(B4)		PbO(B10)	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
L_{MAX}	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
NPLW	180	180	178	178	228	228	686	686	546	546
RMTS(Cu)	2.374	2.457	2.116	2.236	2.142	2.142	1.397	1.397	1.601	1.601
RMTS(Br)	2.572	2.662	2.386	2.386	2.416	2.416	1.64	1.64	1.879	1.879
E_{cut}	12.9	12.0	17.5	13.1	12.5	17.1	37.2	37.2	28.6	20.6

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

Paramètre	NaCl(B1)		NiAs(B8_1)		ZinBlend(B3)		Wirtzite(B4)		PbO(B10)	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
L_{MAX}	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
NPLW	180	180	146	146	306	306	524	524	432	432
RMTS(Cu)	2.298	2.386	2.634	2.776	2.233	2.314	2.361	2.314	2.80	2.317
RMTS(Br)	2.392	2.483	2.634	2.776	2.324	2.408	2.458	2.437	2.80	2.412
E_{cut}	14.3	13.3	10.7	9.60	15.3	14.3	12.2	12.4	13.7	13.8

Tableau 2 : les Paramètres constitutifs des halogénures cuivreux utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO. (1 u.a.=0.529177 Å et 1 Ry =13.605814 eV), pour le CuCl.

Paramètre	NaCl(B1)		NiAs(B8_1)		ZinBlend(B3)		Wirtzite(B4)		PbO(B10)	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
L_{MAX}	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
NPLW	228	180	136	136	228	228	390	390	310	310
RMTS(Cu)	2.407	2.504	1.452	1.519	2.580	2.314	2.323	2.314	2.277	2.317
RMTS(Br)	2.825	2.939	1.848	1.933	3.029	2.408	2.839	2.437	2.783	2.412
E_{cut}	12.6	13.3	21.7	33.1	11.0	14.3	9.10	12.4	9.82	13.8

Tableau 3: les Paramètres constitutifs des halogénures cuivreux utilisés dans nos calculs par La méthode FP-LMTO. (1 u.a.=0.529177 Å et 1 Ry =13.605814 eV), pour le CuI.

Avec:

NPLW est le nombre d'ondes planes utilisées dans les régions interstitielles, E_{CUT} est l'énergie de cut-off dans Rydbergs, RMTS est en unités atomiques.

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS:

3.1 Les propriétés structurales :

Dans le but de déterminer les constantes structurales telles que le module de compressibilité, sa dérivée et le paramètre du réseau à l'équilibre (a_0), on calcul l'énergie total pour différentes valeurs du paramètre de réseau a . nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction de volume pour les structures (B1 et B3). Dans le cas de les structures wurtzite (B4), NiAs (B8_1) et PbO (B10) on calcul l'énergie totale en fonction du rapport c/a et du paramètre interne u .

En utilisant l'équation de Murnaghan, on peut tiret les propriétés structurales cité dans le tableau ci-dessous.

Les figures (IV-7, IV-8 et IV-9), suivants montrent une comparaison entre les deux méthodes (LDA et GGA), pour notre trois matériaux.

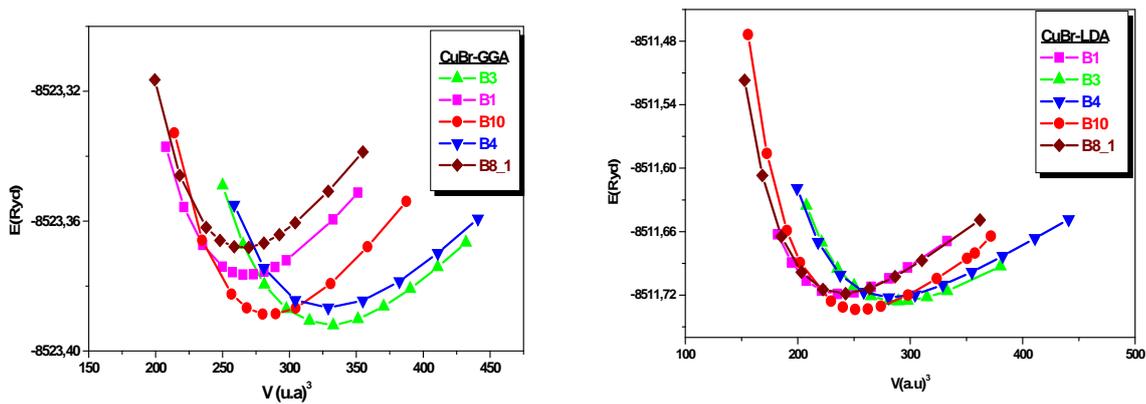


Figure IV-7: Variations de l'énergie totale du système en fonction du volume V de maille élémentaire : Comparaison entre les deux méthodes, LDA et GGA pour le matériau CuBr.

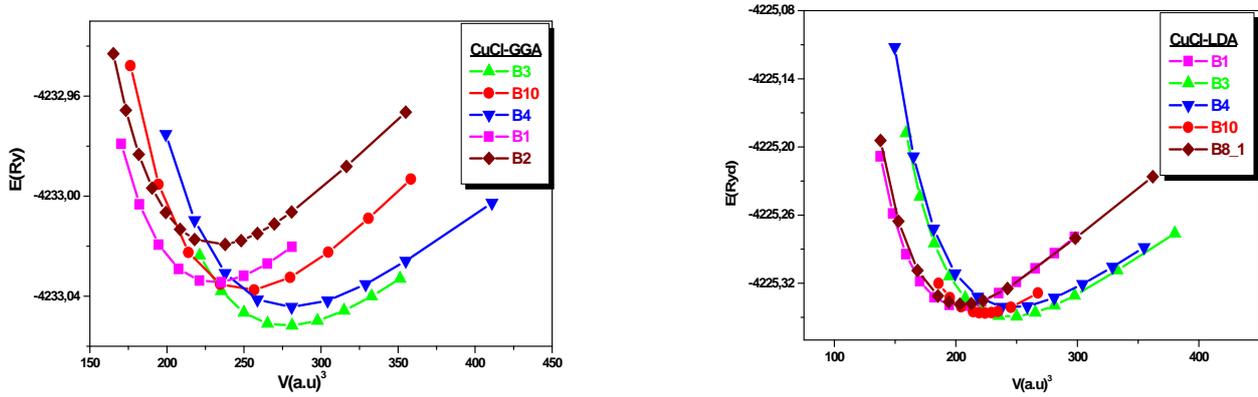


Figure IV-8: Variations de l'énergie totale du système en fonction du volume V de maille élémentaire : Comparaison entre les deux méthodes, LDA et GGA pour le matériau

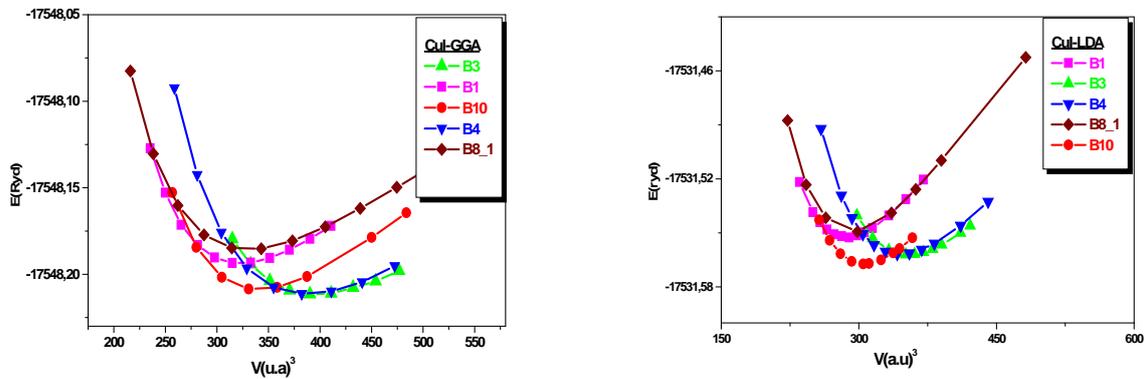


Figure IV-9: Variations de l'énergie totale du système en fonction du volume V de maille élémentaire : Comparaison entre les deux méthodes, LDA et GGA pour le matériau CuI.

Le tableau suivant compare les phases d'équilibre pour les trois matériaux, en utilisant les deux approximations la LDA et la GGA.

Le matériau	La méthode	
	LDA	GGA
CuBr	PbO(B10)	Zb(B3)
CuCl	Zb(B3)	Zb(B3)
CuI	PbO(B10)	Zb(B3)

Tableau IV-4: Phases d'équilibre pour les trois matériaux étudié.

		Nos Calculs			
		FPLMTO			
		LDA	GGA	Résultats expérimental	Autres Calculs
<i>CuCl</i>					
NaCl (B1)	a(A°)	4.964	5.152	4.929 ^a	4.893 ^c , 4.938 ^d , 5.021 ^c
	V _o	30.585	39.768	-	30.436 ^r , 27.721 ^r
	B(GPa)	68.110	55.312	-	92.7 ^c , 80.3 ^c , 95.5 ^d
	B'	4.694	4.680	4 ^a	7.93 ^d
NiAs(B8_1)	a(A°)	3.218	3.193	-	3.1728 [*]
	V _o	33.324	39.093	-	29.0147 [*]
	B(GPa)	105.47	45.014	-	96.5026 [*]
	B'	2.791	5.340	-	4.4662 [*]
ZnS(B3)	a(A°)	5.569	5.77	5.424 ^a	5.444 ^b , 5.273 ^c , 5.343 ^c
	V _o	43.193	41.094	-	35.354 ^r , 32.385 ^r
	B(GPa)	54.576	44.426	39.8 ^e , 54.5 ^f , 38.1 ^a	49 ^b , 35.699 ^g , 58.422 ^g
	B'	4.573	5.018	4 ^a	5.172 ^b , 11.25 ^d .
Wz(B4)	a(A°)	4.198	4.162	-	4.1771 [*]
	c/a	1.601	1.601	-	1.64 [*]
	u	0.382	0.382	-	0.374 [*]
	V _o	42.736	41.623	-	38.0569 [*]
	B(GPa)	319.664	40.601	-	69.8761 [*]
	B'	4.614	4.92	-	3.8967 [*]
PbO (B10)	a(A°)	3.487	3.575	-	-
	c/a	1.560	1.633	-	-
	V _o	33.102	37.306	-	-
	B(GPa)	83.851	54.724	-	-
	B'	4.747	4.806	-	-
<i>CuBr</i>					
NaCl (B1)	a(A°)	5.234	5.118	5.1701 ^a	5.1425 ^d , 5.138 ^k .
	V _o	35.848	39.768	-	35.798 ^r , 32.280 ^r
	B(GPa)	64.138	48.398	84 ^a	86.5 ^d .
	B'	4.468	4.967	-	6 ^d .
NiAs (B8_1)	a(A°)	3.299	3.209	-	3.2518 [*]
	V _o	35.933	33.053	-	34.3882 [*]
	B(GPa)	52.811	53.841	-	80.1736 [*]
	B'	4.337	4.908	-	4.0713 [*]
ZnS(B3)	a(A°)	5.569	5.797	5.695 ^a	5.732 ^b , 5.689 ^d .
	V _o	43.193	48.702	-	41.802 ^r , 38.319 ^p
	B(GPa)	54.576	37.806	36.6 ^a	44 ^b , 34.8 ^d .
	B'	4.573	4.754	4 ^a	4.528 ^b , 10.35 ^d .
Wz(B4)	a(A°)	4.098	4.082	-	3.9797 [*]
	c/a	1.601	1.601	-	1.638 [*]
	u	0.382	0.382	-	0.374 [*]
	V _o	42.736	48.65	-	44,7080 [*]
	B(GPa)	31.66	37.218	-	60.7554 [*]
	B'	4.614	5.299	-	4.2495 [*]
PbO (B10)	a(A°)	3.624	3.729	-	-
	c/a	1.597	1.633	-	-
	V _o	38.025	42.352	-	-
	B(GPa)	66.051	49.428	-	-
	B'	4.725	4.732	-	-

		Notre Calcule		Résultats expérimental	Autres Calcules
		FPLMTO			
		LDA	GGA		
<i>CuI</i>					
NaCl (B1)	a(A°)	5.537	5.760	-	4.148 ^k , 5.54 [*]
	V _o	42.448	47.798	-	42.6806 [*]
	B(GPa)	65.48	57.69	-	63.69 [*]
	B'	5.262	5.016	-	5.16 [*]
NiAs (B8_1)	a(A°)	3.493	3.553	-	3.49 [*]
	V _o	42.636	48.747	-	42.5729 [*]
	B(GPa)	49.722	27.803	-	56.7835 [*]
	B'	4.728	5.410	-	4.1086 [*]
ZnS(B3)	a(A°)	5.936	6.076	6.054 ^a	6.082 ^b , 6.062 ^l , 6.042 ^m
	V _o	52.294	47.798	-	52.4713 [*]
	B(GPa)	51.193	42.219	36.6 ^a , 31 ^o	39.7 ^b , 35.2 ^l
	B'	5.226	5.015	4 ^a	4.695 ^b , 3.22 ^l , 12.05 ⁿ
Wz(B4)	a(A°)	4.458	4.598	-	4.46 [*]
	c/a	1.601	1.638	-	1.638 [*]
	u	0.382	0.382	-	0.374 [*]
	V _o	51.147	57.426	-	54.8365 [*]
	B(GPa)	51.193	37.776	-	54.72 [*]
	B'	4.878	4.425	-	4.13 [*]
	B''	-	-	-	-
PbO (B10)	a(A°)	3.825	3.953	-	-
	c/a	1.619	1.633	-	-
	V _o	45.327	50.436	-	-
	B(GPa)	60.608	42.219	-	-
	B'	5.141	5.223	-	-

Tableau 4: Les propriétés structurales du CuCl, CuBr et CuI: paramètre du réseau d'équilibre a_0 en (A°), le module de compressibilité B en (Mbar) et sa dérivé B', pour les cinq phases (B1, B2, B3, B4, B10)

^aRef [1], ^bRef [2], ^cRef [3], ^dRef[4], ^eRef[5], ^fRef [6], ^gRef [7], ^hRef [8], ⁱRef [9], ^jRef [10], ^kRef[11], ^lRef[12],

^mRef[13], ⁿRef[14], ^oRef[15], ^pRef[16], ^{*}Ref[17]

3.2 Stabilité et transition de phase :

Dans les figures (1, 2 et 3), nous avons présenté les courbes d'énergie totale en fonction de volume. Nous avons étudié cinq phases (B1, B2, B3, B4 et B10). On remarque que l'énergie la plus basse est celle de la structure zincblend, la structure la plus stable, sous effet de

pression nos matériaux peuvent transiter aux structures wz, PbO et NaCl avec une augmentation du volume $V_2/V_0=1.05$

Les pressions de transition reportées dans les tableaux 5, 6 et 7 pour les trois matériaux CuCl et CuBr et CuI respectivement.

Les résultats sont comparés avec les travaux théoriques récents.

La pression de transition P_t en GPa

CuBr	Nos calculs	Calculs théorique	Calculs expérimentales	Différence en (%)
	Zb to PbO	3.52	/	/
Zb to NaCl	5.97	6.4-8.5 ^[h]	6.6 ^[e]	7.20 ^[h]
Zb to NiAs	20.38	/	/	/

Tableau 5: présentation des valeurs de la pression de transition
Pour le matériau CuBr.

La pression de transition P_t en GPa

CuCl	Nos calculs	Calculs théorique	Calculs expérimentales	Différence en (%)
	Zb to PbO	5.37	/	/
Zb to NaCl	6.89	6 ^[e] 7.7 ^[f]	6.35 ^[g]	8.50 ^[g]
Zb to NiAs	24.7	/	/	

Tableau 6: présentation des valeurs de la pression de transition
Pour le matériau CuCl.

La pression de transition P_t en GPa

CuI	Nos calculs	Calculs théorique	Calculs expérimentales	Différence en (%)
	Zb to PbO	4.20	/	/
Zb to NaCl	6.021	7.5 ^[i]	/	24.56 ^[i]
Zb to NiAs	26.95	/	/	/

Tableau 7 : présentation des valeurs de la pression de transition
Pour le matériau CuI.

^eRéf[18] , ^fRéf[19] , ^jRéf[20] , ^hRéf[21] , ⁱRéf[22]

3.3. Propriétés électroniques :

3.3.a Structure de bande :

On a calculé la structure de bandes de nos matériaux, dans la structure Zb, la structure la plus stable, par la méthode (FP-LMTO) en se basant sur l'approximation du gradient généralisé(GGA). Les structures de bandes sont illustrées sur les figures (2, 3 et 4).

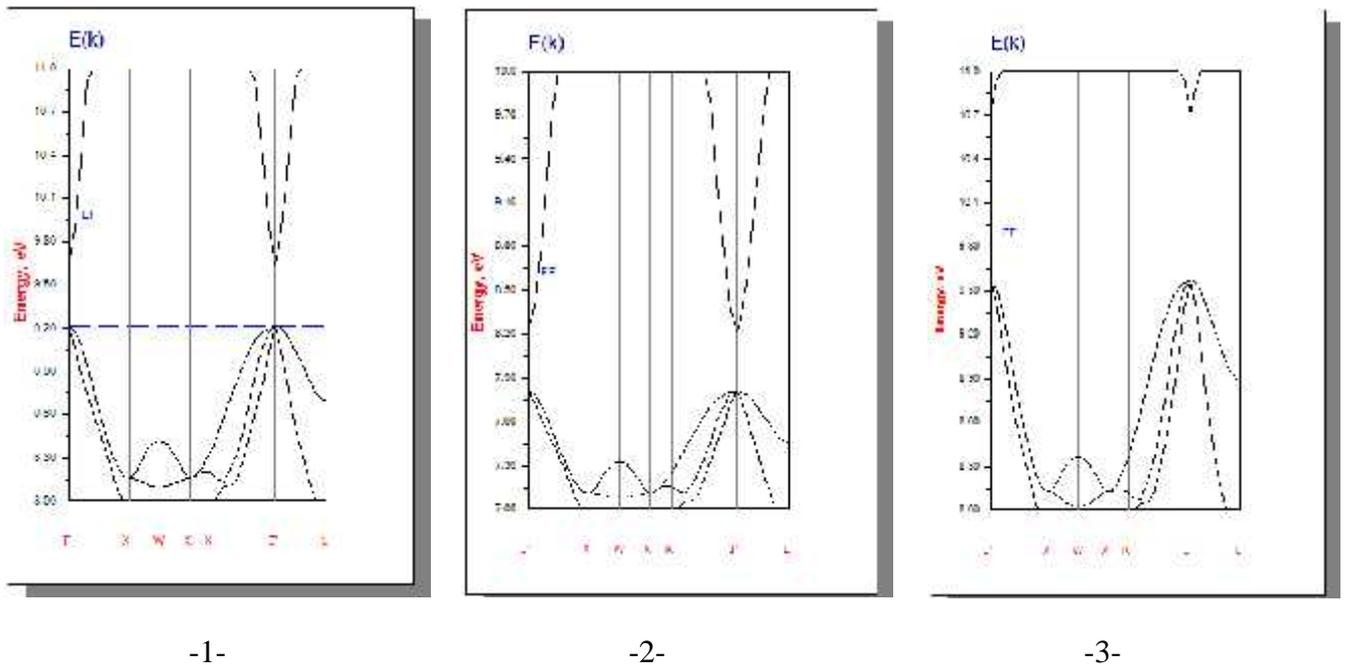


Figure 2: Spectre énergétique des matériaux CuBr, CuCl et CuI en phase Zb avec la GGA respectivement.

Le tableau 8 ci-dessus montre le type du gap, pour les trois matériaux et dans les phases les plus stables.

Le matériau	La phase	gaps	Valeur en (eV)	type	Résultats expérimental	Autres calculs
CuBr	B3	—>	0.4256	Directe	3.05 ^d	0.418 ^a 0.445 ^b
CuCl	B3	—>	0.4132	Directe	3.40 ^e	0.509 ^a 0.538 ^b
CuI	B3	—>	0.8090	Directe	2.95 ^e	1.077 ^a 1.118 ^b

Tableau 8 : Gap de CuBr, CuCl et CuI en utilisant la GGA.

Le matériau	La phase	gaps	Valeur en (eV)	type	Résultats expérimental	Autres calculs
CuBr	B3	—>	0.4982	Directe	3.05^d	0.418^q 0.445^b
CuCl	B3	—>	0.4306	Directe	3.40^c	0.509^q 0.538^b
CuI	B3	—>	1.1907	Directe	2.95^e	1.077^q 1.118^b

Tableau 8 :Gap de CuBr, CuCl et CuI en utilisant la LDA.

^aRef[27], ^bRef[28], ^cRef[29], ^dRef[30], ^eRef[31].

4. CONCLUSION :

Dans le cadre de ce travail de magister, nous nous sommes intéressé à l'étude des propriétés structurales et électroniques des halogénures cuivreux en utilisant la méthode des orbitales muffins-tins linéarisée (FP-LMTO) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA).

Douze configurations cristallographiques suivantes (B1, B2, B3, B4, B9, B10, B17, A3, A5, L0_1, B8_1, B8_2) ont été envisagées dans ce travail. Notre contribution sur ces matériaux a concerné essentiellement l'étude du comportement des propriétés structurales de CuCl, CuBr et CuI sous pression et l'examen de la stabilité des structures intermédiaires.

Cette étude a permis de fournir une description détaillée des propriétés structurales, électroniques de ces matériaux. Nos résultats indiquent clairement que :

- Les propriétés structurales ont été consécutivement étudiées en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA). On retrouve dans nos calculs, les tendances usuelles, à savoir que la (GGA) surestime le paramètre de maille et sous-estime le module d'incompressibilité.
- Les propriétés électroniques sont obtenues par la (GGA), qui donne une meilleure topographie de la structure de bande et des valeurs des gaps d'énergie inférieures à celles données par l'expérience.

Nous avons trouvé qu'il existe une compétition entre les deux phases B3 et B10 en tant que phase de l'état fondamental selon l'approximation utilisé : la LDA ou la GGA.

5-REFERENCE :

- [1] F. El Haj Hassan, A. Zaoui, W. Sekkal, Mater. Sci. Eng. B **87** (2001) **40**.
- [2] A. Zaoui, M. Ferhat, M. Certier, H. Aourag, B. Khelifa, Phys. Lett. A **228** (1997) **378**.
- [3] R.C. Hanson, J.R. Hallberg, C. Schwab, Appl. Phys. Lett. **21** (1972) **490**.
- [4] G.J. Piermarini, F.A. Mauer, S. Block, A. Jayarman, T.H. Grballe, G.W. Hull, Solid State Commun. **32** (1979) **275**.
- [5] S. Hull, D. Keen, Phys. Rev. B **50** (1994) **5868**.
- [6] H.-C. Hsueh, J.R. Maclean, G.Y. Guo, M.-H. Lee, S.J. Clark, G.J. Ackland, J. Crain, Phys. Rev. B **51** (1995) **12216**.
- [7] W. Sekkal, H. Aourag, M. Certier, J. Phys. Chem. Solids **59** (8) (1998) **1293**.
- [8] W. Sekkal, A. Zaoui, A. Laref, M. Certier, H. Aourag, J. Phys.: Condens. Matter **12** (2000) **6173**.
- [9] O.Landolt-Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol. 22, Springer, Berlin, **1986**.
- [10] San-Guo Shen, J. Phys.: Condens. Matter **6** (1994) **8733**.
- [11] M. Hoffman, S. Hull, D.A. Keen, Phys. Rev. B **51** (1995) **12022**.
- [12] G. Kanelis, W. Kress, H. Bilz, Phys. Rev. B **33** (1986) **8724**.
- [13] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, vol. 1, Wiley, New York.
- [14] C. Schwab, A. Goltzene´, Progr. Cryst. Growth **5** (1982) **233**.
- [15] V.M. Nield, R.L. McGreevy, D.A. Keen, W. Hayes, Physica B **202** (1994) **159**.
- [16] S. Ves, D. Glo¨ tzel, M. Cardona, H. Overhof, Phys. Rev. B **24** (1981) 3073; H. Mu¨ ller, S. Ves, H.D. Hochheimer, M. Cardona, A. Jayaraman, Phys. Rev. B **22** (1980) **1052**.
- [17] W.A. Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids, the Physics of the solids.
- [18] V.Meisaloand M.Kalliomaki, High Temp. High pressures **5**,663(1973).
- [19]]H.C.Hsueh, J. R. Maclean, G. Y.Guo, M. H.Lee, S.J.Clark, G.J.Ackland, J Crain, Phys. Rev. B **51** (1995) **12216**.
- [20] J. R. Chelikowsky, Phys. Rev. B **35**, (1987) **1174**.
- [21] J. M. Tranquada and R. G. Ingalls, Phys. Rev. B **34**, (1986) **4267**.
- [22] B. Amrani, T. Benmessabih, M. Tahiri, I. Chiboub, S. Hiadsi, F. Hamdache Physica B **381** (2006) **179**.
- [23] J. G. Gross, S. Lewonczuk, M. A. Khan, and J. Ringeissen, Solid State Commun. **36**, 907 (1980).
- [24] B. Amrani, T. Benmessabih, and M. Tahiri Phys. B **81**, (2006).

- [25] A. Zaoui, F. El Haj Hassan, *Philos. Mag. B* 7 (2002) 791.
- [26] D. Westphal, A. Goldman, *J. Phys. C* 15 (1982) 6661.
- [27] J.G. Gross, S. Lewonczuk, M.A. Khan, J. Rengeissen, *Solid State Commun.* 36 (1980) 907.
- [28] S. Ves, D. Gloetzl, M. Cardona, H. Overhof, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 3073; H. Muller, S. Ves, H.D. Hochheimer, M. Cardona, A. Jayaraman, *Phys. Rev. B* 22 (1980) 1052.