

50376
1989
115

50376
1989
115

Numéro d'ordre: 382

THESE

présentée à

L'Université des Sciences et Techniques de Lille
Flandres-Artois

Pour obtenir le grade de

Docteur en Science des Matériaux

par

Isabelle LEFEBVRE

Ingénieur ISEN

**STRUCTURE ELECTRONIQUE DES
CHALCOGENURES D'ANTIMOINE.**



Soutenue le 27 Juin 1989 devant la commission d'Examen

Président M. FOURET

Rapporteurs M. JUMAS
M. GAUTIER

Examineurs M. LANNOO
Mme. FOURCADE
M. LANGOUCHE

*A LA MEMOIRE DE MES GRANDS-PARENTS
ET A MON GRAND-PERE*

A MES PARENTS

A MES AMIS

Cette thèse a été préparée à l'ISEN
(Institut Supérieur d'Electronique du Nord)
au sein de l'Unité Associée 253 au CNRS

Elle a reçu un soutien financier
de la Fondation N. SEGARD.

Je remercie Monsieur M.LANNOO, qui a guidé mes travaux tout au long de cette thèse, pour l'excellent accueil qu'il m'a réservé au sein de son laboratoire et pour la qualité de son encadrement. Qu'il trouve ici toute l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens aussi à noter le plaisir que j'ai eu à travailler avec Monsieur J-C.JUMAS et Madame J.FOURCADE qui, à travers toutes les discussions animées et fructueuses que nous avons eues ont contribué à la qualité scientifique de ce travail. Je remercie Monsieur JUMAS d'avoir accepté d'être rapporteur de cette Thèse et Madame FOURCADE de participer au Jury.

Je remercie l'ISEN pour avoir mis à ma disposition toute l'infrastructure nécessaire au travail de recherche. Je remercie aussi la fondation N.SEGARD pour m'avoir attribué une bourse qui m'a permis de terminer ce travail dans de bonnes conditions.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur R.FOURET qui a accepté la présidence de ce Jury.

Que Monsieur le Professeur F.GAUTIER trouve ici l'expression de mes remerciements pour sa participation au Jury ainsi que pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur G.LANGOUCHE pour l'intérêt qu'il porte à mon travail en acceptant de participer à ce Jury.

Monsieur G.ALLAN m'a offert au long de ce travail son expérience scientifique et son assistance sur le plan informatique. Qu'il en soit ici remercié.

Je remercie Monsieur A.IBANEZ de m'avoir aidée avec gentillesse et patience à aborder les travaux réalisés en physicochimie.

Je remercie également Monsieur E.BEAUREPAIRE qui m'a aidée à aborder et exploiter les spectres de photoémission.

Monsieur X.WALLART quant à lui m'a initiée aux principes de la spectroscopie Auger et a contribué à parfaire cette étude. Qu'il soit assuré de ma reconnaissance pour sa disponibilité et sa compétence.

Je tiens aussi à exprimer toute mon amitié à Madame C.PRIESTER pour sa disponibilité et l'aide morale qu'elle m'a apportée à tout instant.

Enfin, que tous les membres du Laboratoire soient remerciés pour l'ambiance sympathique qu'ils créent, ambiance qui chaque jour m'a aidée à accomplir ma tâche.

Laboratoires ayant participé à cette Thèse:

U.A. 235 Laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces	LILLE	M. LANNOO
U.A. 407 Laboratoire de Physicochimie des Matériaux Solides	MONTPELLIER	M. MAURIN
U.A. 306 Laboratoire de Magnétisme et Structure Electronique des Solides	STRASBOURG	F. GAUTIER
L.U.R.E. Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique.	ORSAY	H. DEXPERT

Avertissement:

Pour faciliter la lecture de cette thèse, les matériaux étudiés sont désignés par le terme **chalcogénures** par simplification des appellations exactes de **Iodures, chalcogénures et chalcogénoiodures.**

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : PRESENTATION DES CHALCOGENURES D'ETAIN ET D'ANTIMOINE...	4
I.1. - DESCRIPTION DES SYSTEMES ETUDIES.....	4
I.1.1. - Nature des matériaux.....	4
I.1.2. - La paire électronique libre.....	5
I.2. - GENERALITES SUR LA SPECTROSCOPIE MOSSBAUER.....	8
I.2.1. - Principe et technique.....	9
I.2.2. - Les paramètres mesurés.....	11
I.3. - ETUDES REALISEES PAR LES PHYSICOCHEMISTES.....	13
I.3.1. - Techniques expérimentales utilisées.....	13
I.3.2. - Motifs de première coordination.....	16
I.3.3. - Concept unitaire de la liaison.....	19
I.3.4. - Classification adoptée.....	25
I.3.5. - Structures électroniques qualitatives.....	26
I.3.6. - Conclusions sur cette approche.....	28
CHAPITRE II : CHOIX ET DESCRIPTION DE MATERIAUX TYPE.....	32
II.1. - SbI_3	33
II.2. - Sb_2Te_3	34
II.3. - $SbTeI$	35
II.4. - $TlSbS_2$	36
II.5. - Tl_3SbS_3	37
CHAPITRE III : CALCUL DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE.....	39
III.1. - LA METHODE DES LIAISONS FORTES.....	40
III.1.1. - Rappels.....	40
III.1.2. - Structures de bandes.....	42
III.1.3. - Paramètres décrivant l'Hamiltonien.....	43

III.2. - APPLICATION A CsSnBr ₃	47
III.2.1. - Calculs en liaisons fortes.....	48
III.2.2. - Calculs en pseudopotentiels empiriques.....	53
III.2.3. - Conclusion de l'étude de CsSnBr ₃	57
III.3. - RESULTATS POUR LES CHALCOGENURES.....	58
III.3.1. - Structures de bandes.....	58
III.3.2. - Densités d'états.....	63
III.3.3. - Densités partielles s(Sb).....	68
III.4. - AUTRES APPLICATIONS DE LA NOTION DE RAYON DE COUPURE..	70
III.4.1. - Structure de bandes de CoSi ₂	70
III.4.2. - Spectres Auger des siliciures de titane.....	73
III.5. - MODELES MOLECULAIRES DES CHALCOGENURES.....	77
III.5.1. - Principes de construction des modèles.....	77
III.5.2. - Application aux chalcogénures.....	80
III.6. - CONCLUSIONS SUR LA STRUCTURE ELECTRONIQUE.....	91
CHAPITRE IV : CALCUL DU DEPLACEMENT ISOMERIQUE.....	97
IV.1. - UTILISATION DES MODELES MOLECULAIRES.....	98
IV.1.1. - Interprétation.....	99
IV.1.2. - Application numérique.....	102
IV.2. - UTILISATION DU CALCUL COMPLET.....	103
IV.2.1. - Dépendance linéaire.....	103
IV.2.2. - Valeur numérique du déplacement.....	105
IV.3. - CONCLUSIONS SUR L'INTERPRETATION.....	107
IV.3.1.- Confirmation apportée par la photoabsorption	107
IV.3.2. - Quantification de la perte électronique.....	111
CONCLUSION.....	113

TABLE DES ANNEXES

Ann. 1	STRUCTURES CRISTALLINES.....	116
Ann. 2	SPECTROSCOPIES X.P.S. ET U.P.S.....	121
Ann. 3	SPECTROSCOPIE D'ELECTRONS AUGER.....	126
Ann. 4	PARAMETRES MOSSBAUER.....	129

INTRODUCTION

La recherche de nouvelles propriétés et la plus grande spécificité des propriétés déjà connues conduisent à l'utilisation de matériaux dont la structure atomique est de plus en plus complexe. C'est ainsi que le transfert et le traitement de l'information en optoélectronique nécessitent l'utilisation de matériaux non-conventionnels, présentant une grande diversité de propriétés électroniques et optiques. Parmi ces matériaux, on trouve la famille des **chalcogénures d'étain ou d'antimoine à paire non liée**. Il s'agit de composés, contenant un élément de la colonne VI du tableau de Mendeleïev: S, Se ou Te), dont une caractéristique commune est l'existence d'une paire non liée constituée par les électrons de valence $5s^2$ de l'étain ou de l'antimoine, ceux-ci ne participant pas directement aux liaisons avec les voisins.

Cette famille de matériaux avait déjà été étudiée par des méthodes de physicochimie afin de déterminer les facteurs prépondérants qui influencent les largeurs de bandes interdites, les conductivités, les mobilités...(toutes propriétés essentielles en optoélectronique). Ces matériaux ont d'abord été caractérisés structuralement par diffraction de rayons X sur monocristaux. La spectroscopie Mössbauer a ensuite permis de définir l'environnement électronique local de l'atome central (Sn ou Sb) à l'aide de deux paramètres: le déplacement isomérique (densité $5s$ au noyau) et l'interaction quadrupolaire (répartition des charges autour du noyau). La corrélation des résultats de diffraction de rayons X et de spectroscopie Mössbauer permet de déterminer l'influence de la répartition de la paire non liée autour du noyau (son "activité") sur la géométrie de la structure atomique (la "stéréochimie"). Les liaisons mises en jeu sont variées. Une tentative de description des liaisons chimiques à partir d'un ensemble de caractéristiques a été réalisée afin de mieux rendre compte des situations intermédiaires dans le modèle habituel (covalent, ionique ou métallique).

Elle montre qu'une synthèse de ces caractéristiques ne permet pas de reproduire de manière cohérente l'évolution de l'activité stéréochimique. Enfin, les relations entre certaines propriétés électroniques (largeurs de bandes interdites et conductivités électroniques) et arrangements structuraux ont été mises en évidence. Cet ensemble de résultats conduit à un classement des matériaux en trois types, selon l'activité stéréochimique de la paire électronique non liée (puisque'elle semble conditionner les arrangements structuraux, le type de liaisons chimiques et les propriétés électroniques).

Cette approche qualitative de la structure électronique de cette famille de chalcogénures se base d'une part, sur l'hypothèse d'une variation importante du niveau d'énergie de la paire libre avec son activité stéréochimique et, d'autre part, sur la notion admise d'une "délocalisation" plus ou moins importante de cette paire. Comme aucune structure électronique n'avait été déterminée du fait de la complexité des structures atomiques, ces hypothèses n'étaient pas vérifiables. L'objet de notre étude a donc été de préciser la nature de ces liaisons inhabituelles ainsi que la notion d'activité stéréochimique. Pour ceci, nous avons décrit la structure électronique de ces matériaux en utilisant des méthodes de physique des solides. Cette démarche permet d'étudier de façon plus quantitative en particulier la paire libre ainsi que l'influence de la structure atomique sur la structure électronique. Elle permet aussi de comprendre et de quantifier la notion d'activité stéréochimique.

Dans ce mémoire, nous commençons donc par préciser la particularité des chalcogénures d'étain et d'antimoine à paire électronique non liée. Nous décrivons la nature des matériaux ainsi que la notion de paire électronique libre. Puis nous présentons l'état des travaux qui ont été réalisés sur ces systèmes au moment où cette étude a débuté. Nous explicitons les liens qui sont constatés entre structures et propriétés. Nous développons aussi le raisonnement qui a abouti à la construction des structures électroniques qualitatives. Nous présentons en particulier le "concept unitaire de la liaison chimique" discuté par A.Ibanez dans son travail de thèse.

Cette présentation des chalcogénures d'éléments à paire libre étant faite, nous abordons les études théoriques que nous avons réalisées. Nous explicitons les critères de sélection des matériaux à étudier. Nous calculons ensuite leur structure électronique en utilisant deux méthodes:

un calcul complet en liaisons fortes et un calcul simplifié à partir de modèles moléculaires. Dans le calcul complet, nous introduisons la notion nouvelle de "rayon de coupure" des interactions dans l'espace réel, ainsi que la loi d'évaluation des éléments de matrice de l'Hamiltonien. Ces extensions par rapport à la méthode habituellement utilisée sont testées et appliquées à d'autres types de composés. Nous avons voulu confronter nos résultats à des résultats expérimentaux, ce qui nous a amenés à faire développer l'étude de ces matériaux en photoémission et photoabsorption. Enfin, ayant ainsi calculé la structure électronique, nous abordons l'activité stéréochimique de la paire libre par le biais de l'un des résultats de spectrométrie Mössbauer: le déplacement isomérique. Pour son calcul, nous reprenons les deux méthodes développées précédemment. Ceci nous permet alors de relier le déplacement isomérique à la structure atomique et donc d'évaluer l'activité stéréochimique de la paire électronique non liée.

L'originalité de ce travail consiste donc en l'utilisation de méthodes de physique du solide appliquées à des systèmes tout à fait différents des semiconducteurs usuels. Nous verrons plus loin que ces méthodes nous ont permis de préciser la notion d'activité stéréochimique de la paire électronique non liée de l'antimoine dans les chalcogénures.

CHAPITRE I

PRESENTATION DES CHALCOGENURES

D'ETAIN ET D'ANTIMOINE

Un grand nombre de résultats expérimentaux ont été acquis sur les chalcogénures d'étain et d'antimoine à paire électronique libre. Une étude réalisée en physicochimie sur l'ensemble de ces résultats aboutit à donner un rôle important à la paire électronique libre (en particulier à son "activité stéréochimique"). Notre but dans ce chapitre est de décrire l'état des travaux qui avaient été réalisés au moment où notre étude a débuté. Nous pourrions ainsi dégager l'intérêt de l'utilisation de méthodes de physique du solide pour l'étude de ces matériaux et, par la suite, préciser notre contribution à la connaissance de la notion d'activité stéréochimique de la paire électronique libre.

I.1. - DESCRIPTION DES SYSTEMES ETUDIES

I.1.1. - NATURE DES MATERIAUX

Les composés synthétisés ont pour formule générale $A_a B_b X_x I_i$ avec:

A = métal alcalin, alcalino terreux, thallium, étain ou plomb

B = étain ou antimoine

X = soufre, sélénium ou tellure

I = iode

où a, b, x et i représentent la stoechiométrie de chaque phase, a et i pouvant être nuls.

Il s'agit de chalcogénures ou de chalcogénoiodures cristallisés. Ce sont des phases binaires, ternaires ou quaternaires d'éléments lourds (B). La nature des éléments X influe principalement sur la géométrie de coordination autour de l'atome central (B) et sur le caractère des liaisons. La composition impose le type d'association des motifs entre eux, ce qui constitue l'ordre à longue distance.

Les atomes d'étain et d'antimoine ont comme configuration électronique, pour Sn: $4d^{10}5s^25p^2$ et pour Sb: $4d^{10}5s^25p^3$. Ils présentent deux états d'oxydation possibles: (II, IV) pour Sn et (III, V) pour Sb suivant le nombre de leurs électrons participant aux liaisons. Dans les chalcogénures où ces éléments ont le degré d'oxydation le plus élevé (*i.e.* tous les électrons 5s et 5p sont engagés dans les liaisons), les environnements sont tétraédriques ou octaédriques peu déformés et les liaisons ont un caractère covalent marqué. Leurs propriétés électriques sont généralement du type isolant. Le cas des composés où l'étain et l'antimoine sont au degré d'oxydation le plus faible (II, III) est plus complexe. Ils présentent des arrangements structuraux variés et une large gamme de propriétés électroniques. Leur particularité se situe au niveau des deux électrons 5s. En effet, comme le degré d'oxydation l'indique, ces électrons ne participent plus aux liaisons avec les autres éléments, d'où le nom de "paire électronique libre".

I.1.2. - LA PAIRE ELECTRONIQUE LIBRE

L'influence des paires électroniques libres a été étudiée en chimie pour différentes classes de matériaux [1-6]. De nombreux travaux ont montré qu'il existe une relation entre paires électroniques et arrangement structural. En effet, cette paire, bien que non engagée directement dans les liaisons, est plus ou moins impliquée dans l'environnement atomique de l'élément concerné puisqu'elle perturbe la géométrie de l'arrangement atomique. C'est ce comportement qui est appelé "activité stéréochimique" au sens où stéréochimie signifie arrangement structural tridimensionnel.

Les types structuraux peuvent se classer à l'aide de la théorie des répulsions des paires électroniques appartenant aux couches de valence, théorie VSEPR développée par Gillespie et Nyholm [5,7]. Cette théorie propose un ensemble de règles permettant de prévoir les arrangements possibles pour un nombre donné de liaisons autour d'un atome central. Ces arrangements dépendent directement des paires d'électrons de valence. En

effet, la conséquence physique du principe de Pauli correspond à la répulsion mutuelle des paires d'électrons de valence jusqu'à ce que la distance entre elles soit maximum. Pour construire la base du modèle, cette théorie prend pour hypothèse que toutes les paires d'une couche de valence sont à la même distance du noyau. L'utilisation d'une sphère permet de décrire l'arrangement des paires. Pour cela, chaque paire est représentée par un point sur la surface. Ces points sont disposés géométriquement pour que la distance entre les paires de points soit maximum. Les arrangements que l'on obtient pour deux à six points sont représentés à la figure I.1.

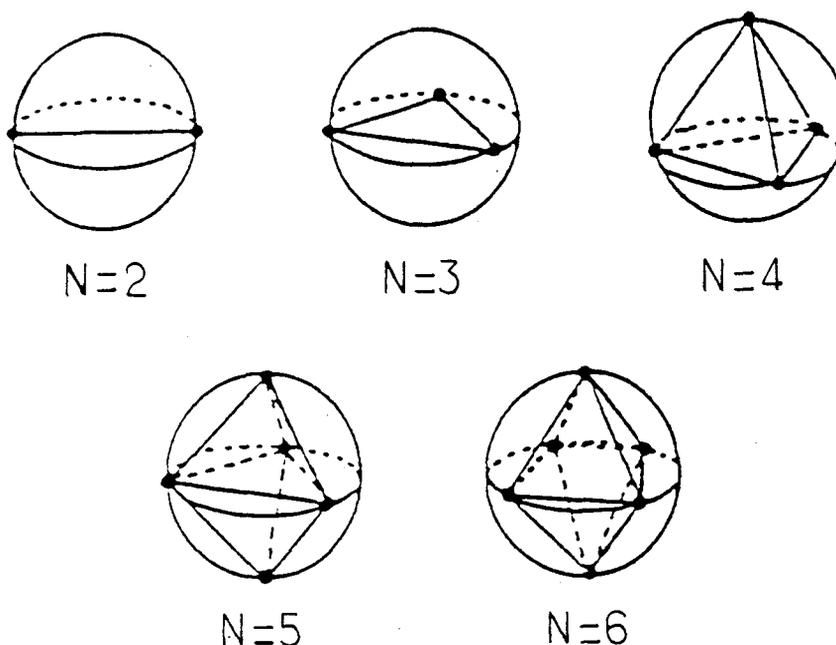
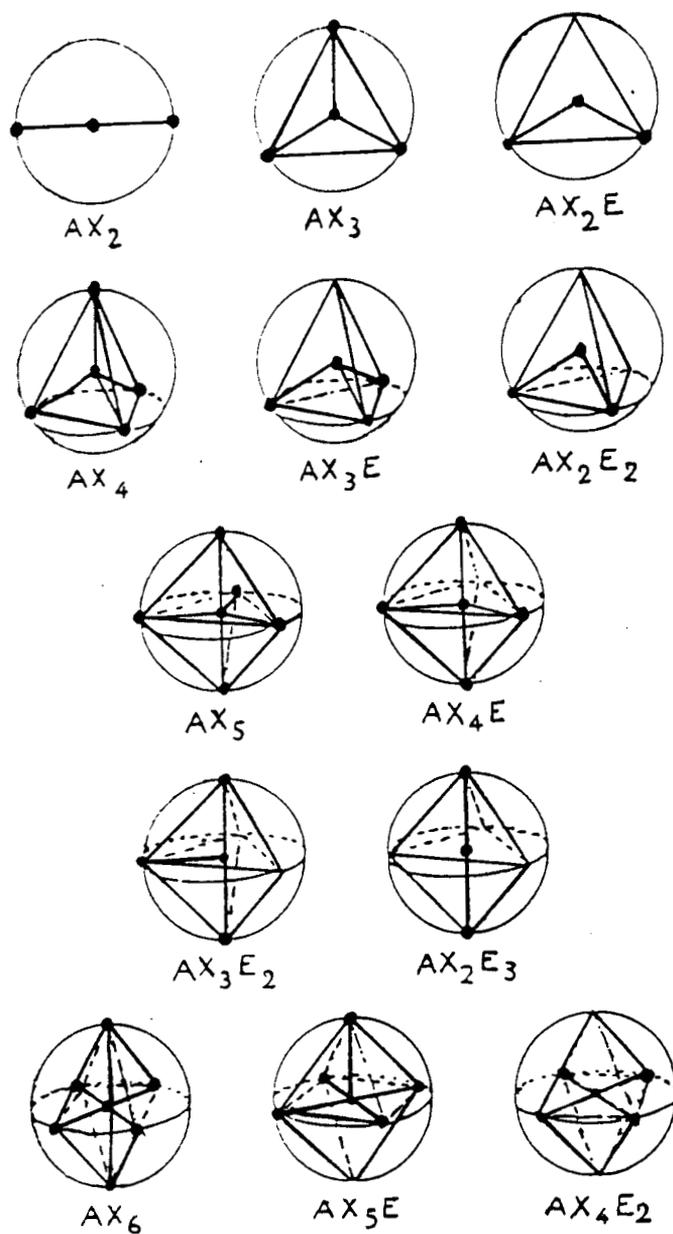


Fig I.1 : Arrangements géométriques des paires électroniques de valence, suivant leur nombre N

Ces arrangements de paires d'électrons permettent de prédire la forme des molécules. La théorie VSEPR utilise la nomenclature suivante: l'atome central est désigné par A, le coordinaat par X et la paire d'électrons libre par E. Prenons quelques exemples de molécules simples. Deux paires d'électrons auront un arrangement linéaire. C'est le cas des molécules AX_2 comme $BeCl_2$ par exemple. Dans le cas de trois paires, un arrangement de géométrie triangulaire est prévu. Ainsi, les molécules du type AX_3 (par exemple, BF_3) sont triangulaires (Fig I.2). Pour celles du type AX_2E , telles que $SnCl_2$, les deux paires liantes forment un angle de 120° et la paire non liante occupe la troisième direction du triangle équilatéral. L'ensemble des molécules ainsi formées est reporté à la figure I.2.

Fig I.2 : Arrangements possibles des atomes suivant le nombre de coordinats X et de paires électroniques libres E.



Ces règles générales peuvent être affinées en tenant compte, en particulier en ce qui nous concerne, des effets de la non-équivalence des paires électroniques. En effet, étant donné qu'une paire liante est sous l'influence de deux coeurs positifs, elle occupe une région de l'espace plus petite qu'une paire libre qui n'est elle soumise qu'à l'influence d'un seul noyau. Par conséquent, l'angle entre paire libre et paire liante est supérieur à celui formé par deux paires liantes (Fig I.3).

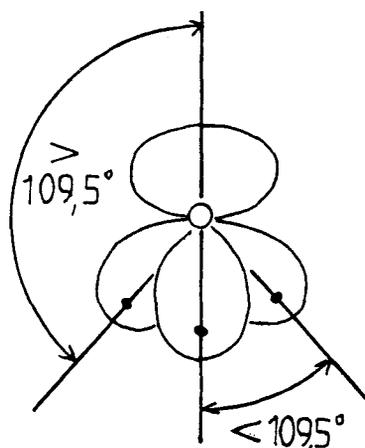


Fig I.3 : Effet dû à la non-équivalence des paires: la paire libre repousse les paires liantes, modifiant ainsi les angles de $109,5^\circ$.

Cette théorie permet de ramener la structure à un environnement compact de paires et d'anions en donnant un volume défini à la paire [3,6]. Mais pour certains matériaux, elle s'avère trop simple et il faut alors faire intervenir des "liaisons longues" [2,4]. Les longueurs de ces liaisons restent inférieures à la somme des rayons de Van der Waals et se présentent dans des directions stériquement significatives (Fig I.2). Enfin, Verbaere *et al.* [1] ont montré que les modèles géométriques posent problèmes pour des systèmes avec des éléments plus gros (Tl^I , Pb^{II} ou Bi^{III}) possédant aussi une paire électronique libre.

I.2. - GENERALITES SUR LA SPECTROSCOPIE MOSSBAUER

Les travaux réalisés en physicochimie sur les chalcogénures d'éléments à paire libre exploitent les spectres Mössbauer de ces matériaux. Il est donc primordial, pour comprendre ces travaux, de préciser les informations qu'apporte la spectroscopie Mössbauer [8]. Pour cela, nous commençons par présenter son principe et la technique expérimentale utilisée. Puis nous détaillons les paramètres qui sont mesurés afin de montrer à quelles caractéristiques de l'environnement électronique local ils sont reliés.

I.2.1. PRINCIPE ET TECHNIQUE

La spectroscopie Mössbauer se base (Fig I.4) sur une comparaison entre les rayonnements émis par les noyaux A dans un matériau de référence (la source) et ceux absorbés par les noyaux A du système étudié (l'absorbant). Nous expliquons cette spectroscopie dans le cas d'un rayonnement γ puisque c'est ce rayonnement qui a été utilisé pour l'étude des chalcogénures d'étain et d'antimoine à paire libre.

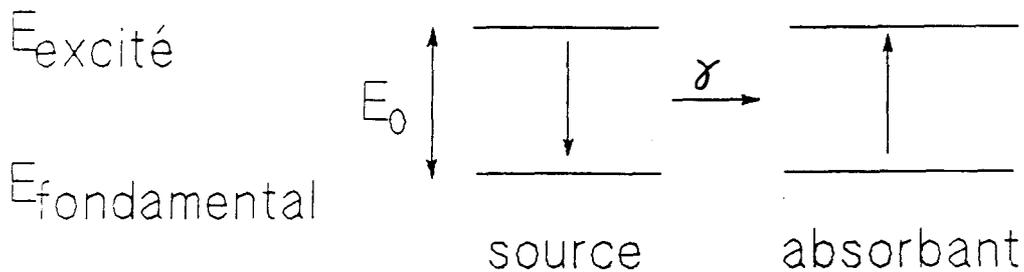


Fig I.4 : Principe de la spectroscopie Mössbauer: un rayonnement γ , émis par les noyaux d'un matériau source est absorbé par les noyaux du matériau étudié.

Pour un noyau excité constituant la source, au moment de l'émission γ (Fig I.5a) les équations de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie conduisent à l'expression:

$$E_{\gamma} = E_0 - E_R \pm E_D \quad (\text{I.1})$$

où: - E_0 est l'énergie de transition nucléaire.

- E_D est l'élargissement dû à l'agitation thermique. Il est relié à la durée de vie τ ($\simeq 10^{-8}$ s pour un rayonnement γ) par l'expression (incertitude de Heisenberg) $E_D = \hbar/2\tau$, soit une valeur $E_D \simeq 10^{-9}$ eV.

- E_R est l'énergie de recul du noyau.

De même, pour un noyau de transition nucléaire E_0 l'énergie absorbée (Fig I.5b) est:

$$E_{\gamma} = E_0 + E_R \pm E_D \quad (\text{I.2})$$

Cette formulation de l'énergie est valable pour l'atome libre et pour le solide mais la valeur de l'énergie de recul est différente entre ces deux cas. En effet, pour l'atome libre (Fig I.5ab), l'énergie de recul E_R est en général très grande par rapport à l'élargissement E_D . Il n'y a donc pas de recouvrement entre la raie d'émission à l'énergie $E_0 - E_R$ et celle d'absorption à $E_0 + E_R$. Par contre, dans le solide, la vibration du réseau associée à l'inertie du solide permet à une fraction f (facteur de Lamb Mössbauer [8]) des atomes d'émettre ou d'absorber le rayonnement sans recul. Il y a donc parfaite résonance quand l'énergie de transition de la source est identique à celle de l'absorbant.

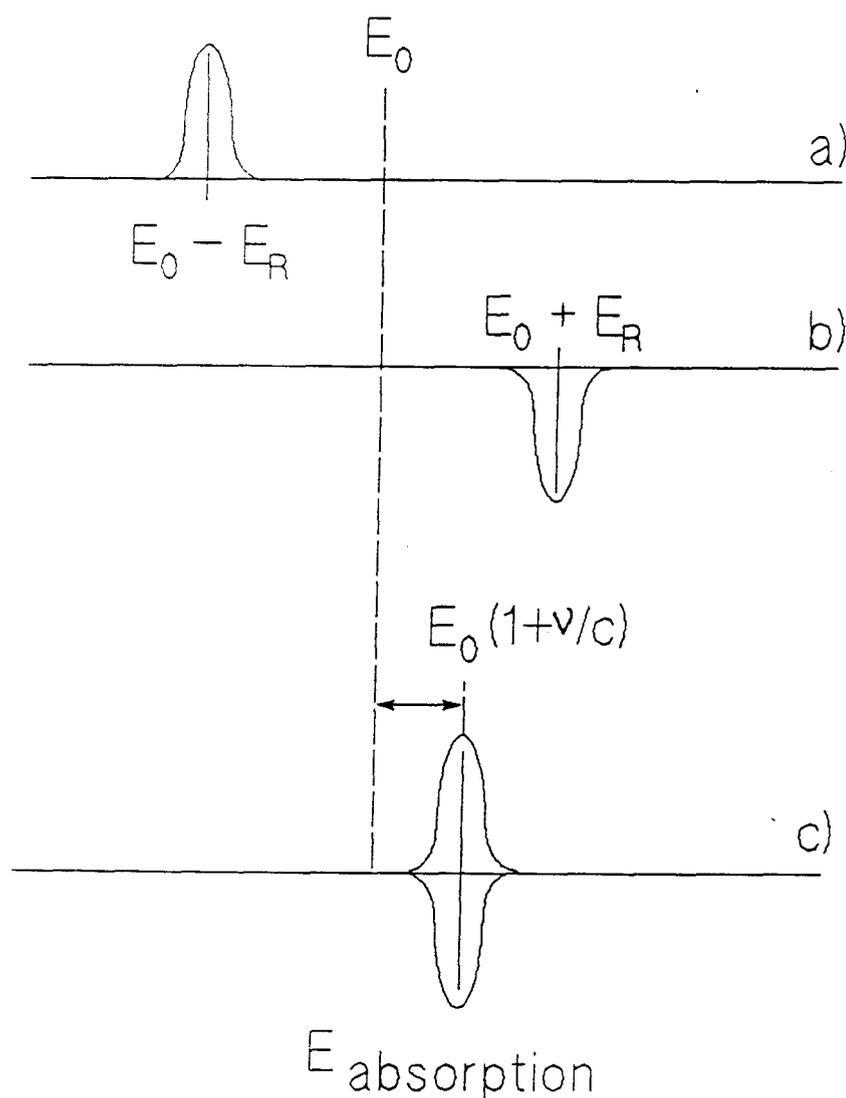


Fig I.5 : Positions énergétiques du rayonnement γ dans différentes situations: a) émission d'un noyau libre b) absorption par un noyau libre c) émission d'un noyau dans un solide, avec effet Doppler et absorption par le matériau étudié.

Mais, le but de l'expérience est justement de mesurer les différences d'énergie de transition des absorbants par rapport à une source donnée. Il faut donc faire varier l'énergie d'émission jusqu'à obtenir la résonance. Cela se fait en animant la source d'une vitesse v (effet Doppler). L'énergie d'émission est alors:

$$E_{emis} = E_0 \left(1 + \frac{v}{c} \right) \quad (I.3)$$

La résonance a lieu pour certaines valeurs de v (Fig I.5c). C'est pour cette raison qu'en spectroscopie Mössbauer les énergies sont représentées par une échelle de vitesse. Celles-ci sont mesurées en mm/s, ce qui permet de relever des variations d'énergie très faibles. Dans le cas de l'isotope ^{121}Sb , l'énergie de transition nucléaire E_0 égale 37,2eV [8] et 1mm/s représente donc $1,24 \cdot 10^{-7}$ eV.

I.2.2. - LES PARAMETRES MESURES

Dans un solide, les charges d'un noyau sont en interaction avec ses électrons et les charges portées par ses voisins. Un calcul de l'énergie d'interaction électrique (reporté en annexe 4) permet de dégager deux termes principaux: le déplacement isomérique et l'éclatement quadrupolaire.

* *Déplacement isomérique:*

Le déplacement isomérique correspond à un effet de taille du noyau. Il a pour expression dans le système international d'unités:

$$\delta = S(Z) \frac{1}{5\epsilon_0} Z e^2 R_{eff}^2 \frac{\delta R}{R} \left(|\varphi_a(0)|^2 - |\varphi_s(0)|^2 \right) \quad (I.4)$$

Le préfacteur dépend uniquement du noyau considéré de numéro atomique Z . Le paramètre $S(Z)$, variant de 1 à 10 environ, correspond à une correction relativiste. Le rayon effectif du noyau à l'état fondamental R_{eff} correspond au rayon d'une sphère uniformément chargée. Il est relié à A le nombre de masse par $R_{eff} = 1,2 A^{1/3} 10^{-15}\text{m}$ [9]. Le terme $\delta R/R$ reflète la variation relative du rayon du noyau lors de l'émission (absorption). La

densité électronique sur le noyau $|\varphi(0)|^2$ est due à la contribution des électrons s. En effet, ce sont les seuls qui ont une probabilité de présence non nulle au niveau du noyau. Les indices s et a distinguent la source de référence de l'absorbant étudié. Le déplacement isomérique δ est donc une mesure de la variation de densité électronique s au noyau entre l'absorbant et la source. Il correspond au déplacement des niveaux excités et fondamentaux (Fig I.6b).

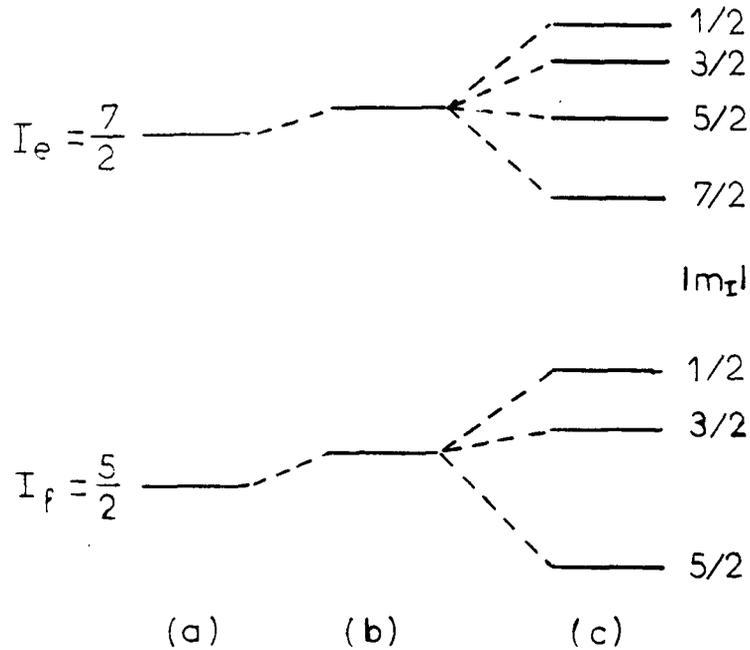


Fig I.6 : Effet des paramètres Mössbauer sur la position des niveaux d'énergie des noyaux d'antimoine: a) niveaux fondamental et excité b) effet du déplacement isomérique c) effet de l'éclatement quadrupolaire.

* *Eclatement quadrupolaire:*

L'éclatement quadrupolaire correspond quant à lui à l'effet de forme de l'atome. En effet, le noyau possède un moment quadrupolaire Q lorsque la distribution de charges nucléaires n'est pas sphérique [10]. Quand les charges qui entourent le noyau ont une distribution asymétrique, il existe au niveau du noyau un gradient de champ électrique (GCE). L'interaction entre le moment quadrupolaire et le gradient de champ électrique correspond au couplage quadrupolaire électrique:

$$H(Q) = \frac{1}{4} e^2 q Q \frac{3 m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \left[1 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{1/2} \quad (I.5)$$

où $e q = V_{zz}$ est la composante principale du GCE, $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$ le paramètre d'asymétrie, I l'opérateur de spin nucléaire et m_I les nombres quantiques magnétiques. Ce couplage lève la dégénérescence des niveaux qui éclatent en sous-niveaux (Fig I.6c). La mesure de la position de ces sous-niveaux permet de déterminer l'éclatement quadrupolaire Δ :

$$\Delta = \frac{1}{4} e^2 q Q \left[1 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{1/2} \quad (I.6)$$

Comme le montre l'équation I.6, l'éclatement quadrupolaire est étroitement lié à la symétrie du site et à l'influence des ions et atomes voisins.

I.3 - ETUDES REALISEES PAR LES PHYSICOCHEMISTES

I.3.1. - TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

Nous rappelons ici les techniques expérimentales utilisées pour effectuer les premières caractérisations de ces matériaux: diffraction de rayons X, spectroscopie Mössbauer et mesures électriques. Ces études ont permis d'approfondir la relation existant entre paire libre, structure atomique et propriétés électroniques. Une approche détaillée du comportement de la paire a été entreprise dans le cas des chalcogénures d'étain(II) et d'antimoine(III).

* *Diffraction de rayons X*

Les structures cristallines ont été déterminées à partir des mesures de l'intensité des taches de diffraction de rayons X (radiation $MoK\alpha$: $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) sur monocristaux. Les renseignements structuraux définissent les motifs de coordination des atomes et leurs enchainements ordonnés à longue distance. Ces résultats permettent une première approche des liaisons chimiques en comparant les distances interatomiques à la somme

des rayons covalents, ioniques et de Van der Waals des éléments en présence.

La caractérisation de la nature des liaisons chimiques donne une idée de la répartition spatiale des électrons de valence dans le composé. Dans le modèle *ionique* (telles les structures du type NaCl), il y a transfert d'électrons de valence entre atomes pour donner une configuration stable où la dernière couche de valence est remplie. Les électrons sont alors localisés sur les atomes. Dans le modèle *covalent* (telles les structures tétraédriques) il y a partage des électrons par recouvrement des orbitales. La géométrie des orbitales donne un caractère dirigé aux liaisons. Les électrons de valence se situent sur les liaisons covalentes et non sur les atomes. Enfin, en ce qui concerne les liaisons *métalliques*, les électrons sont délocalisés dans l'espace réel. Les liaisons ne sont plus dirigées.

* *Propriétés électriques*

La nature des liaisons intervenant dans les matériaux et la distribution électronique autour des atomes modifient les propriétés physiques, en particulier les caractéristiques électriques et optiques. La conductivité σ a été mesurée en fonction de la température ($T=20-200^\circ\text{C}$). Les largeurs de bande interdite E_g ont été déduites à partir des mesures de seuil d'absorption optique continu λ_g (avec $E_g=hc/\lambda_g$). Ces valeurs associées aux courbes $\log\sigma=f(1/T)$ ont permis de caractériser la nature du matériau: isolant, semiconducteur à faible ou large bande interdite, ou semimétal.

* *Spectroscopie Mössbauer*

Nous avons vu au paragraphe I.2. que la spectroscopie Mössbauer apporte des informations sur l'environnement électronique local du noyau étudié par l'intermédiaire de deux paramètres: le déplacement isomérique δ et l'éclatement quadrupolaire Δ . Pour l'étude de la paire libre, les spectres Mössbauer des chalcogénures ont été relevés pour un rayonnement γ des noyaux ^{121}Sb et ^{119}Sn en utilisant respectivement InSb et BaSnO_3 comme références.

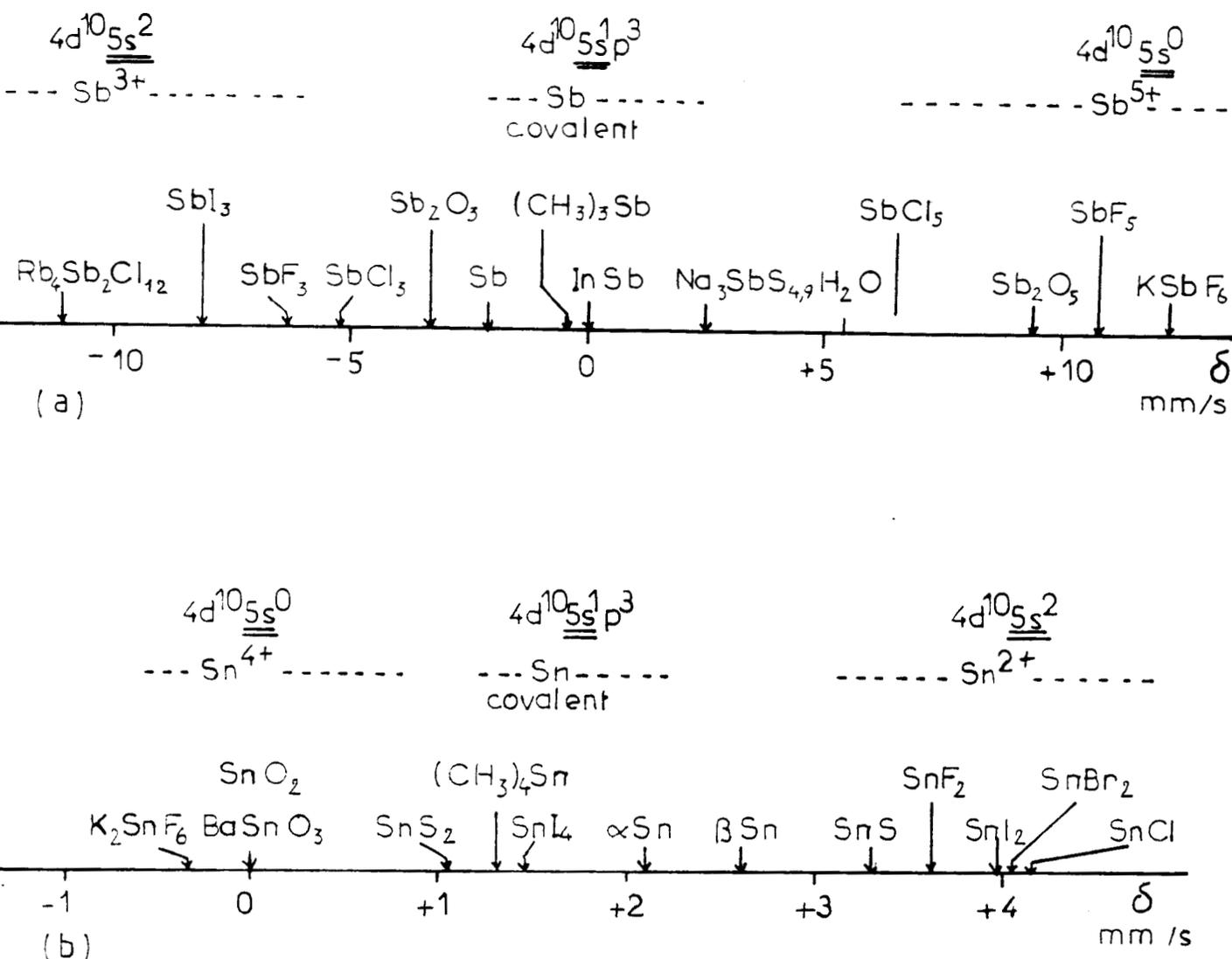


Fig I.7 : Echelle des déplacements isomériques pour différents matériaux
a) pour l'antimoine b) pour l'étain

Le déplacement isomérique est une mesure de la variation de la densité électronique de symétrie s au noyau entre le composé étudié et un matériau de référence. Pour l'antimoine, $\delta R/R$ est négatif. L'échelle des déplacements isomériques δ enregistrés pour différents matériaux bien connus en physicochimie (Fig I.7a) montre qu'une diminution de δ correspond à une augmentation de la densité s au noyau de l'absorbant puisqu'on passe alors d'une configuration électronique $5s^0$ à $5s^2$. Un déplacement isomérique dit "faible" (de l'ordre de -8mm/s) mesure une forte densité électronique s au noyau ^{121}Sb . Au contraire, pour l'étain, $\delta R/R$ est positif et le même type d'échelle (Fig I.7b) montre que δ et la densité s au noyau ^{119}Sn varient dans le même sens.

L'effet quadrupolaire lève la dégénérescence des niveaux nucléaires suivant l'asymétrie de la répartition électronique autour du noyau. L'éclatement quadrupolaire Δ mesure cette asymétrie. Pour l'isotope ^{121}Sb , le niveau fondamental de spin $5/2$ éclate en trois sous-niveaux tandis que le niveau excité de spin $7/2$ éclate lui en quatre sous-niveaux (Fig I.6c). Notons que pour l'antimoine, la résolution des spectres est souvent très mauvaise, ce qui rend complexe la mesure de Δ . En ce qui concerne l'étain (transition $1/2 \rightarrow 3/2$), seul le niveau excité éclate en deux sous-niveaux. Comme ils sont symétriques en énergie par rapport à la position initiale, il est impossible de déterminer le signe de Δ .

I.3.2. - MOTIFS DE PREMIERE COORDINATION

Les travaux qui avaient été réalisés sur les chalcogénures à paire libre relient structure atomique, propriétés électriques et structures électroniques à partir d'une étude détaillée des résultats des expériences présentées précédemment. Nous commençons par rapporter l'étude structurale qui se base sur les motifs de première coordination. Ceux-ci sont formés par un atome central et ses voisins. Les atomes X ou I environnant l'atome central A ou B ne sont considérés comme voisins de A ou B que si la liaison A-X, A-I, B-X ou B-I est importante pour construire l'ossature de l'arrangement structural. En ce qui concerne les chalcogénures à paire non liée, les divers motifs de première coordination des atomes B d'antimoine et d'étain sont très variés. Ils sont d'abord classés à l'aide de deux critères:

- * la nature "iono-covalente" [11,12] des liaisons mises en jeu par les atomes d'antimoine. Celle-ci est obtenue en comparant les distances interatomiques (rayons X) aux sommes des rayons ioniques et covalents des atomes.

- * les paramètres Mössbauer (déplacement isomérique δ et éclatement quadrupolaire Δ) qui caractérisent le comportement des électrons de valence.

Les motifs obtenus sont très bien décrits par la théorie VSEPR (cf § I.1.2.) en tenant compte du comportement de la paire électronique libre E . En effet, l'activité stéréochimique de E se manifeste principalement le long d'une direction manquante d'un polyèdre de coordination type, composé

par l'ensemble des liaisons les plus courtes. Prenons l'exemple de Tl_3SbS_3 . Dans cette structure, l'antimoine occupe un seul type de site. Son environnement est constitué par trois liaisons Sb-S fortes (2,43) à caractère covalent marqué et par trois liaisons Sb-S plus faibles et nettement plus longues (3,60Å) [13]. Le déplacement isomérique Mössbauer δ indique une densité électronique s faible au noyau. L'éclatement quadrupolaire Δ (positif et important avec forte dissymétrie), en accord avec δ traduit l'importance de l'activité stéréochimique de E . Du point de vue de la théorie VSEPR, l'antimoine est entouré par quatre paires électroniques (trois liantes et $E(Sb)$ non liante) qui doivent être disposées tétraédriquement selon un motif AX_3E (Fig I.8a). Les interactions paire libre-paire liante sont plus fortes que celles entre paires liantes. Il y a donc fermeture des trois angles S-Sb-S (Fig I.8b). Ce dernier motif est en bon accord avec les positions atomiques réelles (Fig I.8c).

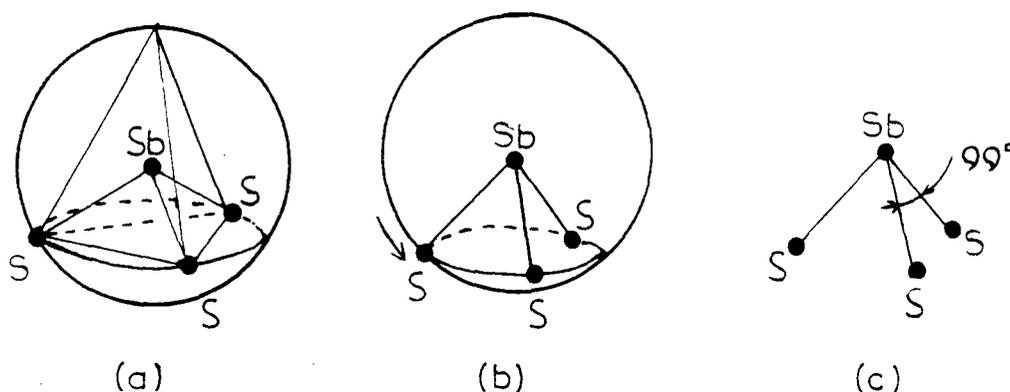


Fig I.8 : Motif de première coordination de l'antimoine dans Tl_3SbS_3 :
 a) type VSEPR b) effet de la paire libre c) structure réelle.

Les polyèdres décrivant les motifs pour la gamme de chalcogénures étudiés sont légèrement distordus par rapport aux polyèdres symétriques définis comme les plus stables énergétiquement. Ils correspondent aux motifs présentés à la figure I.9 où la paire électronique non liée est représentée sous forme d'une orbitale liante plus ou moins importante selon son activité stéréochimique.

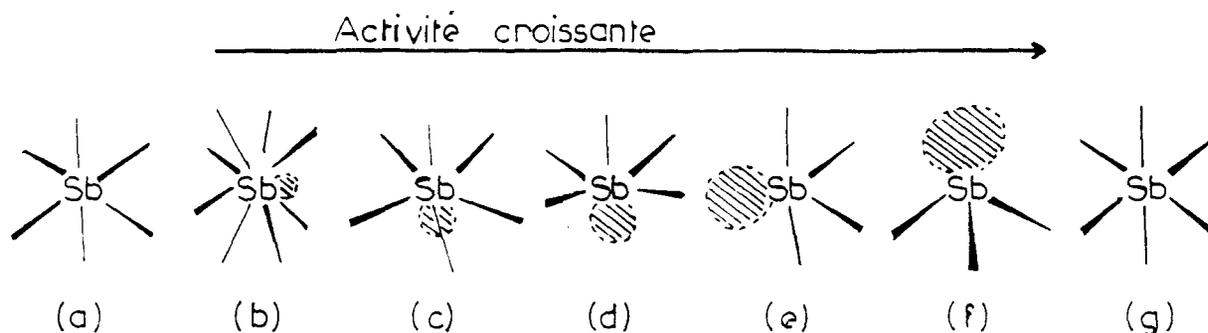


Fig I.9 : Motifs de première coordination de Sb rencontrés dans les chalcogénures d'antimoine à paire libre. Celle-ci est représentée sous forme d'une orbitale (hachures). a) type I b-f) type II g) type III.

On est donc amené à supposer que la paire $E(B)$ joue un rôle structural très important. Les matériaux peuvent alors être classés en fonction du comportement stéréochimique de $E(B)$.

* $E(B)$ est inactive stéréochimiquement:

Le motif de première coordination est octaédrique peu déformé (Fig I.9ag). La longueur des liaisons est proche de la somme des rayons ioniques des atomes concernés. Pourtant, deux possibilités se présentent suivant les paramètres Mössbauer. Nous explicitons ces deux situations dans le cas des chalcogénures d'antimoine (les conclusions sont identiques pour les chalcogénures d'étain). Ces situations sont les suivantes:

i) Le déplacement isomérique est faible et l'éclatement quadrupolaire est nul (Fig I.9a). Ceci permet, comme nous l'avons vu au § I.2.1. de considérer que le caractère s est important au noyau et que la répartition des charges est symétrique par rapport au noyau. (Type I)

ii) Le déplacement isomérique est supérieur au cas précédent, indiquant une densité électronique s au noyau plus faible. Les valeurs négatives de l'éclatement quadrupolaire ont été reliées à une déficience électronique selon l'axe principal du gradient de champ électrique (Fig I.9g). (Type III)

* $E(B)$ est active stéréochimiquement.

Cette catégorie correspond à des motifs de coordination non octaédriques (Fig I.9b-f). Les liaisons intervenant dans ces motifs sont diverses. Elles varient d'un caractère ionique dominant à un caractère covalent marqué. Quand la taille des motifs de première coordination augmente, les valeurs de déplacement isomérique traduisent une densité électronique s plus forte au noyau. Les valeurs d'éclatement quadrupolaire sont positives. Cela a été relié à l'existence d'une densité électronique de caractère p selon l'axe principal du gradient de champ électrique. (Type II)

I.3.3. - CONCEPT UNITAIRE DE LA LIAISON

Nous constatons une grande diversité des motifs de coordination. Les liaisons intervenant dans ces motifs sont elles aussi variées. Dans le paragraphe précédent, l'étude des liaisons n'a pris en compte que le caractère "covalo-ionique" par simple comparaison des distances interatomiques avec la somme des rayons ioniques ou covalents. Il est cependant intéressant de mieux quantifier les cas intermédiaires pour pouvoir relier directement l'activité de la paire et les propriétés des matériaux au caractère dominant des liaisons dans le motif de première coordination. Pour faire cela, Alain Ibanez se sert, dans sa thèse [14] d'un modèle dit "unitaire" de la liaison chimique [15,16]. Nous présentons ici ce modèle, puis nous exposons comment il a été utilisé. Les problèmes posés par le schéma final sont ensuite discutés.

	r_s	r_p	χ	n
Sb	0,72	0,97	1,9	5
S	0,53	0,66	2,5	3
Se	0,59	0,76	2,4	4
Te	0,69	0,89	2,1	5
I	0,66	0,85	2,5	5
Tl	0,69	1,16	1,8	6

	R_σ	$\Delta\chi$	R_π	\bar{n}
Sb-S	0,50	0,6	0,38	4
Sb-Se	0,34	0,5	0,42	4,5
Sb-Te	0,11	0,2	0,45	5
Sb-I	0,18	0,6	0,44	5
Sb-Tl	0,16	0,1	0,70	5,5

Tab.I.1. : Valeur des différents paramètres permettant de caractériser une liaison dans le concept unitaire.

a) pour un atome:

r_s, r_p : rayons théoriques des orbitales [20]

χ : électronégativité [11]

n : nombre quantique principal des couches de valence

b) pour une liaison:

R_σ, R_π : paramètres déduits de r_s, r_p

$\Delta\chi$: différence d'électronégativité

\bar{n} : moyenne des nombres quantiques principaux

* *Description du modèle "unitaire" de la liaison chimique.*

Ce modèle considère les paramètres généraux d'une liaison A-B tels que: la différence d'électronégativité $\Delta\chi$, la moyenne des nombres quantiques principaux des couches de valence \bar{n} , les rayons théoriques des orbitales s et p (Tab I.1). Détaillons d'abord la signification de chacun d'entre eux.

- Des échelles d'ionocité sont souvent proposées pour rendre compte de l'évolution des propriétés (Pauling [11], Phillips [17], St. John and Bloch [18]). Elles sont basées sur l'électronégativité des éléments qui correspond à leur pouvoir attracteur d'électrons. Ce paramètre permet de relier les caractères ioniques et covalents puisque, plus la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ entre les atomes est faible, plus la liaison a un caractère covalent.

- Les liaisons métalliques sont caractérisées par la délocalisation des électrons. Or, les possibilités de délocalisation augmentent avec le nombre quantique principal des couches de valence puisque l'extension de la partie radiale des fonctions atomiques augmente. Il est donc possible, comme le font Mooser et Pearson [19] de rendre compte du caractère métallique d'une liaison en utilisant la moyenne des nombres quantiques principaux (\bar{n}).

- Les rayons théoriques $r_{s,p}$ des orbitales s et p sont étroitement liés aux énergies correspondantes pour l'atome libre (St. John and Bloch [18]). Pour évaluer les caractères "iono-covalent" et "covalo-métallique" des liaisons, Chelikowsky et Phillips [20] ont proposé l'utilisation de ces rayons par le biais de deux paramètres R_σ et R_π dont le sens physique que nous rapportons a été donné par Porte [16].

* Pour une liaison entre les atomes A et B, le paramètre R_σ^{AB} est défini par:

$$R_\sigma^{AB} = R_\sigma^A - R_\sigma^B = (r_s^A + r_p^A) - (r_s^B + r_p^B) \quad (I.7)$$

où $r_{s,p}$ sont les rayons d'orbitales de valence. Comme R_σ^A est une mesure de la position des énergies de A, le pouvoir attracteur d'électrons de A augmente quand R_σ^A diminue. Le transfert de charge augmente donc avec $|R_\sigma^{AB}|$.

* A partir des mêmes paramètres $r_{s,p}$, R_π^{AB} est défini par:

$$R_{\pi}^{AB} = R_{\pi}^A + R_{\pi}^B = (r_p^A - r_s^A) + (r_p^B - r_s^B) \quad (I.8)$$

La différence $r_p^A - r_s^B$ correspond à la différence d'énergies atomiques $E_p^A - E_s^A$. Cette énergie est corrélée à l'énergie nécessaire pour hybrider les orbitales s et p. Une valeur faible de R_{π}^A traduit alors une grande capacité de l'atome à l'hybridation. Ceci se rapporte à la localisation des électrons sur la liaison A-B. Le paramètre R_{π}^{AB} peut donc refléter le caractère "covalo-métallique".

Ces différents critères semblent bien être cohérents entre eux. Ils devraient donc permettre de préciser la nature d'une liaison chimique de manière au moins qualitative selon son caractère "ionique-covalent-métallique". Un diagramme ternaire (Fig I.10) résume ces différentes approches. Les sommets correspondent aux liaisons purement ioniques, covalentes ou métalliques. Les paramètres $\Delta\chi$, R_{σ} , R_{π} et \bar{n} évoluant selon les côtés du triangle permettent de situer les cas intermédiaires.

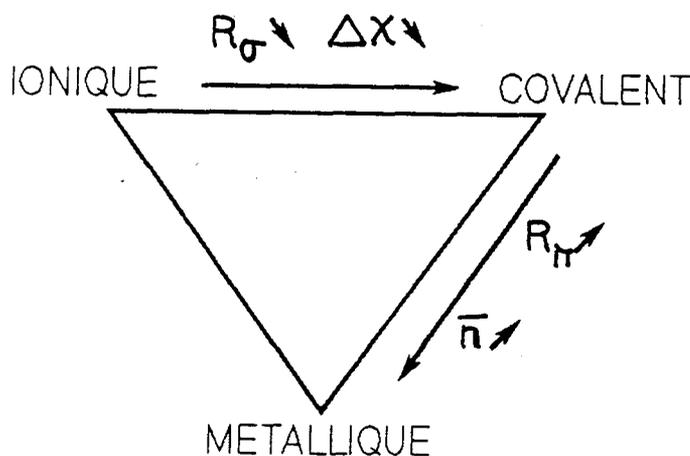


Fig I.10 : Diagramme ternaire utilisé pour décrire les liaisons chimiques.

* *Application du "modèle unitaire" aux chalcogénures.*

Considérons maintenant les chalcogénures d'antimoine à paire électronique libre. Pour corrélérer la nature des liaisons aux propriétés telles que la conductivité, les bandes interdites ou l'activité stéréochimique, il n'a pas été possible d'utiliser le diagramme ternaire tel qu'il vient d'être présenté. En effet, il est apparu que les paramètres \bar{n} et R_{π} ne permettent de rendre compte de l'évolution de la nature des liaisons qu'à l'intérieur d'une même famille de composés. La démarche que Alain Ibanez [14] a adoptée pour placer les matériaux dans le triangle des liaisons (Fig I.10) se base donc uniquement sur quelques critères et reste qualitative (les côtés du triangle sont pris sans échelle de valeur). Nous exposons maintenant les "règles" utilisées pour construire la figure I.11, en signalant les cas qui restent ambigus.

Dans une même famille de composés, l'évolution des paramètres \bar{n} et R_{π} pour les liaisons Sb-S, Sb-Se et Sb-Te va de pair avec une augmentation du caractère métallique (cf Tab I.1). Par exemple, sur une même verticale, les liaisons dans SbSI sont moins métalliques que celles dans SbSeI. Mais, de ce point de vue, rien ne permet de distinguer SbSI de Sb_2S_3 . En considérant le tableau I.2, on constate que, quand \bar{n} et R_{π} augmentent (vers le bas), la conductivité σ augmente tandis que la largeur de la bande interdite E_g diminue

Un autre critère a été introduit sur l'échelle verticale. C'est l'éclatement quadrupolaire Δ . En effet, un Δ négatif est interprété comme renforçant le caractère métallique des liaisons. Les matériaux correspondants se situent donc au bas du triangle (Fig I.11). Notons que SbTeI est un cas intermédiaire puisque, pour ce composé, Δ est négatif mais sa conductivité ($\sigma = 3,5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) indique qu'il n'est pas métallique.

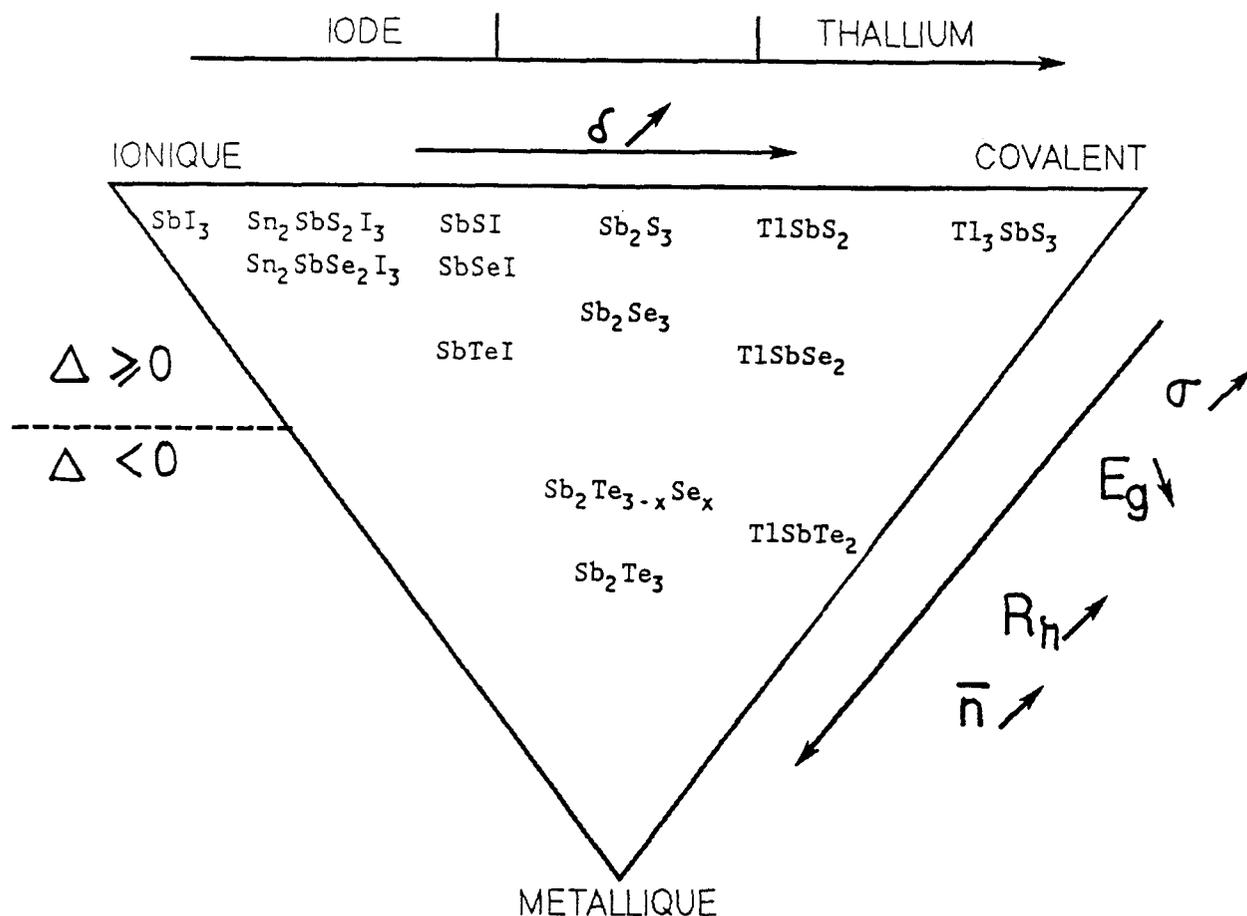


Fig I.11 : Classement dans le diagramme ternaire des phases d'antimoine, en fonction de la nature des liaisons et des propriétés.

En ce qui concerne le classement horizontal ("iono-covalent"), il a été réalisé par famille de composés à partir de l'influence supposée de l'iode et du thallium. L'iode devrait renforcer le caractère ionique des liaisons parce que la différence d'électronégativité $\Delta\chi(\text{Sb-I})$, égale à 0,6 (cf Tab I.1) est importante (pourtant, un R_σ faible de 0,18 renforce le caractère covalent). Quant au thallium, la comparaison entre les distances Sb-S et la somme des rayons covalents de Sb et S montre un caractère covalent plus important que pour les matériaux sans thallium. On trouve donc, du côté ionique les composés iodés, et du côté covalent les composés avec thallium. A partir de cette construction, l'évolution d'un caractère ionique vers un caractère covalent a été associée à une augmentation du déplacement isomérique (δ varie de -8 à -3 mm/s). Il aurait donc fallu placer la famille $\text{Sn}_2\text{SbX}_2\text{I}_3$ à droite de la famille SbXI.

Examinons enfin le cas de SbI_3 . Son déplacement isomérique est le plus petit par rapport aux composés étudiés. L'éclatement quadrupolaire est nul. La conductivité est très faible ($\sigma = 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Ce composé présente donc des propriétés extrêmes. De plus, l'iode est considéré comme renforçant le caractère ionique. Ce matériau a donc été placé au sommet ionique du triangle.

Matériau	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	σ 373K ($\Omega.\text{cm}$) ⁻¹	E_g (eV)
SbI_3	-8,10	0	10^{-9}	2,3
$\text{Sn}_2\text{SbS}_2\text{I}_3$	-6,25	+11,2	10^{-8}	1,77
$\text{Sn}_2\text{SbSe}_2\text{I}_3$	-6,11	+8,6	6.10^{-7}	1,22
SbSI	-6,71	+6,9	$2,9.10^{-8}$	2,02
SbSeI	-6,93	+7,6	8.10^{-8}	1,63
Sb_2S_3	-5,78	+7,8	$1,8.10^{-8}$	1,63
Sb_2Se_3	-6,55	+6,8	3.10^{-7}	1,19
TlSbS_2	-3,96	+15,5	5.10^{-10}	1,77
Tl_3SbS_3	-2,95	+10,6	$1,6.10^{-7}$	1,80
SbTeI	-6,37	-8,5	$3,5.10^{-5}$	1,45
Sb_2Te_3	-6,74	-4,2	$3,8.10^{+3}$	0,21
$\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$	-7,27	-3,9	$2,3.10^{+3}$	≈ 0
Sb_2TeSe_2	-7,33	-3,9	$8,9.10^{+2}$	≈ 0

Tab I.2. : Valeur des paramètres Mössbauer (δ et Δ), de la conductivité σ et de la largeur de bande interdite E_g pour les matériaux positionnés dans le triangle des liaisons (Fig I.11) [14].

I.3.4. - CLASSIFICATION ADOPTEE

L'ensemble de l'étude des chalcogénures d'élément lourd B a permis de préciser l'environnement structural et électronique de l'atome B et de le relier aux propriétés physiques. Cette approche conduit à attribuer un rôle primordial à la paire électronique libre $5s^2$ (Sb) ou $5s^2$ (Sn). Les cas limites de la classification adoptée correspondent aux sommets du triangle caractérisant la nature des liaisons. Tous les cas intermédiaires sont rencontrés (cf Fig I.11). Les trois types de cette classification sont:

Type I : E(B) inactive avec un caractère s marqué.

La paire est localisée sphériquement autour du noyau de B . La densité électronique au noyau est importante (δ (Sb) est faible) et la répartition est isotrope (Δ est nul), d'où le caractère "s marqué". Les motifs de coordination de Sb sont octaédriques peu déformés. Les liaisons ont un caractère essentiellement ionique. La bande interdite est large et la résistivité importante.

Type II : E(B) est active avec un caractère p ou d.

La majorité des chalcogénures appartient à cette catégorie. La densité électronique au noyau diminue (δ (Sb) augmente par rapport au type I) et elle est plus importante dans une direction (Δ est positif). Les motifs évoluent avec l'activité de la paire, comme ceci est mis en évidence sur les figures I.9b-f. Le caractère covalent des liaisons augmente avec l'activité stéréochimique (interprétation de l'axe horizontal "iono-covalent" dans le triangle des liaisons). De plus, l'activité stéréochimique a été interprétée par le fait qu'une paire active occupe une place importante correspondant à la place prise par une liaison covalente plus ou moins dirigée. La paire est alors dite "à caractère p ou d" suivant les cas. Les systèmes entrant dans cette catégorie sont des semiconducteurs à haute résistivité et à bande interdite comprise entre 1,2 et 2 eV.

Type III : E(B) est inactive mais partiellement délocalisée.

La densité en électrons $5s$ au noyau reste importante (comme l'indique δ) mais le paramètre Δ est négatif. Les motifs sont peu déformés (l'atome B occupe des sites octaédriques). Le fait que Δ soit négatif est considéré comme un effet de la délocalisation de la paire et comme renforçant le caractère métallique des liaisons. Les bandes interdites sont très faibles. Les conductivités sont semimétallique.

I.3.5. - STRUCTURES ELECTRONIQUES QUALITATIVES

La classification précédente se base sur l'activité stéréochimique de la paire électronique libre. Chacun des types de cette classification précise les déductions sur la répartition spatiale de la paire, le type de liaisons intervenant dans le motif de première coordination de l'antimoine, ainsi que les conductivités et largeurs de bandes interdites. Chacune de ces caractéristiques a alors servi à proposer des schémas énergétiques qualitatifs. Nous présentons ici les hypothèses émises pour positionner les niveaux d'énergie à partir de ces caractéristiques.

* *Type I* (Fig I.12a):

La paire ne participe pas aux liaisons et elle a un caractère s marqué. Son niveau correspond donc à celui de l'atome libre. Puisque les liaisons ont été définies comme étant ioniques, il n'y a pas d'hybridation des orbitales. Les orbitales p de Sb interagissent avec les orbitales p de ses voisins de telle manière que la largeur de la bande interdite reste importante.

* *Type II* (Fig I.12bc):

Le caractère "dirigé" de la paire a été associé à l'hybridation de l'orbitale s(Sb) avec les orbitales p(Sb). L'énergie de la paire augmente donc avec ce caractère dirigé. Les liaisons sont définies comme "iono-covalentes". C'est pour cette raison que l'étude des états liants et antiliants utilise la théorie de l'hybridation (Sidgwick Powell 1940). Cette théorie lie la géométrie des molécules avec le type de l'hybridation (tétraèdre : sp^3 , bipyramide trigonale : $sp^3d...$). Elle établit que, plus les motifs sont gros, avec des liaisons longues, plus les orbitales d interviennent dans l'hybridation. Comme dans ce cas la largeur des bandes interdites diminue, cela a été associé à des niveaux liants plus hauts en énergie (Fig I.12c) que dans le cas d'une hybridation sans orbitale d (Fig I.12b), sans tenir compte de l'interaction avec les voisins.

* *Type III* (Fig I.12d):

Comme la paire est inactive, elle conserve son caractère s. Par contre, les liaisons sont supposées métalliques et la largeur de bande interdite diminue. Un moyen de relier la paire libre aux conductivités métalliques est donc d'augmenter l'énergie de la paire afin qu'elle se situe juste au dessus de la bande de valence.

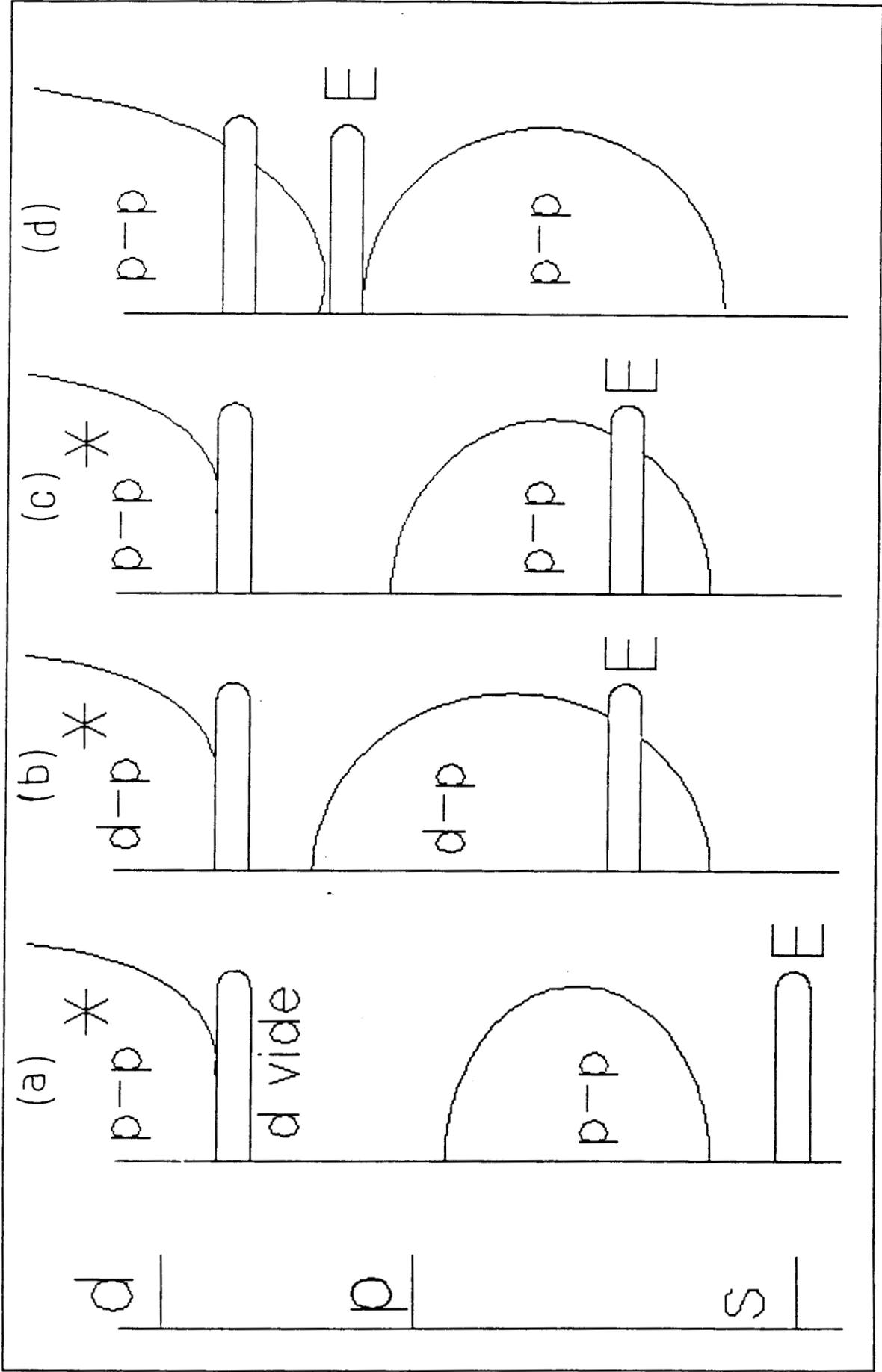


Fig I.12 : Schémas énergétiques qualitatifs proposés pour les matériaux du
 a) Type I b,c) TypeII d) Type III

I.3.6. - CONCLUSIONS SUR CETTE APPROCHE

L'approche que nous venons d'exposer a montré l'originalité des chalcogénures d'antimoine III ou d'étain II à travers les relations entre paire électronique libre, structure atomique et propriétés électriques (conductivité et bande interdite). Dans les paragraphes qui suivent, nous expliquons les quelques points qui, outre cette originalité nous ont poussés à entamer leur étude.

On constate que l'interprétation de l'activité stéréochimique ainsi que ses conséquences sur la nature des liaisons et sur les schémas énergétiques est basée sur une représentation spatiale de la paire électronique libre. Cette représentation sous la forme d'une orbitale sphérique (paire inactive) ou dirigée (plus ou moins selon son activité) occupant un certain volume est pratique pour comprendre la relation entre activité de la paire et structure cristallographique. Toutefois, elle n'est pas quantitative et il est difficile a priori de savoir s'il y a réellement hybridation de l'orbitale s de la paire avec les orbitales p de l'étain ou l'antimoine et si cette hybridation provoque une variation de quelques électronvolts du niveau d'énergie de la paire.

Le fait de donner une importance primordiale au comportement de la paire ne permet pas d'interpréter directement tous les cas rencontrés. En effet, dans cette étude, tout est relié à l'activité stéréochimique. Ainsi, pour les composés dont l'éclatement quadrupolaire est négatif et dont les conductivités sont souvent métalliques, le caractère métallique des liaisons n'est pas forcément directement lié à la "délocalisation" spatiale et à la position énergétique de la paire libre. Nous montrerons par la suite (au chapitre III, puis IV) que ceci n'est pas vérifié.

Enfin, en ce qui concerne les relations entre structure atomique et structure électronique, le type d'hybridation des orbitales s, p et d de l'antimoine ou de l'étain dépend de la position des voisins dans le motif de coordination. Le niveau d'énergie des orbitales hybridées est supérieur au niveau de l'orbitale purement s. Mais cela ne suffit pas à positionner les états liants et antiliants puisque l'orbitale hybridée interagit avec les orbitales sur les voisins avant de former ces états.

La construction des diagrammes énergétiques est donc basée sur des hypothèses concernant le comportement de la paire électronique libre et la nature des liaisons chimiques. Par contre, en physique du solide, des méthodes ont été mises au point, permettant de calculer la structure électronique des matériaux uniquement à partir des données cristallographiques. Il était donc indispensable d'aborder ces matériaux non conventionnels en utilisant de telles méthodes pour essayer de préciser la nature des liaisons et la notion d'activité stéréochimique et ainsi, confirmer ou infirmer ces hypothèses. C'est ce qui a constitué le but de notre étude. Il devenait alors utile de disposer des spectres de photoémission et de photoabsorption pour les confronter aux structures électroniques théoriques. C'est pourquoi, au début de ce travail, une collaboration a été entamée avec E. Beaurepaire (Strasbourg) ainsi qu'avec H. Dexpert (LURE) de manière à disposer de telles informations expérimentales. Nous verrons par la suite l'utilité d'une telle confrontation entre théorie et expérience.

En ce qui concerne ce travail de thèse, il n'était pas envisageable d'étudier tous les matériaux synthétisés et nous présentons donc d'abord ce qui a motivé le choix de composés représentatifs (Chap. II). Nous calculons ensuite (Chap. III) leur structure électronique et les densités d'états en liaisons fortes. Ces densités d'états sont comparées aux spectres de photoémission XPS et UPS. Nous construisons alors des modèles moléculaires afin de mieux appréhender l'ossature des structures électroniques. Enfin (Chap. IV), nous calculons les déplacements isomériques Mössbauer en utilisant ces deux approches. Ceci permet de relier les tendances de la paire électronique libre de l'antimoine à l'environnement local de cet atome. La validité des interprétations avancées est confirmée par des vérifications numériques et les spectres de photoabsorption.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. VERBAERE, R. MARCHAND et M. TOURNOUX
J. Solid State Chem. 23, 383 (1978)
- 2 R. FOURCADE et G. MASCHERPA
Rev. Chimie Miner. 15, 295 (1978)
- 3 J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSON et A. ASTROM
J. Solid State Chem. 13, 142 (1975)
- 4 N.W. ALCOCK
Advances Inorg. Chem. Rad. 2, 15 (1972)
- 5 R.J. GILLESPIE
"Molecular Geometry", Van Nostrand Reinhold, series in Inorganic Chemistry (1972)
- 6 S. ANDERSON and A. ASTROM
Nat. Bur. Stand (U.S.) Spec. Publ. 364, "Solid State Chemistry" (1972)
- 7 R.J. GILLESPIE and R. NYHOLM
Quart. Rev. Chem. Soc. 11, 339 (1957)
- 8 C. JANOT
"L'effet Mössbauer et ses applications", Ed. Masson & Cie Paris (1972)
- 9 G.M. BANCROFT
"Mössbauer Spectroscopy. An introduction for inorganic chemistry and geochemist", Mc. Graw Hill Book company (U.K.) Limited Maidenhead.

- 10 M.H. COHEN and F. REIF
Sol. State Physics 5, 322 (1957)
- 11 L. PAULING
"The nature of chemical bond and the structure of molecules and crystals", Cornell University, New-York (1960)
- 12 R.D. SHANNON
Acta Cryst. A32, 751 (1960)
- 13 N. REY, J.C. JUMAS, J. OLIVIER-FOURCADE et E. PHILIPPOT
Acta Cryst. C39, 971 (1983)
- 14 A. IBANEZ
These de Doctorat d'Etat, USTL-Montpellier (1988)
- 15 J. LIVAGE
La Recherche 11, 1272 (1980)
- 16 L. PORTE
J. Solid State Chem. 46, 64 (1983)
- 17 J.C. PHILLIPS
Solid State Comm. 22 549 (1977)
- 18 J. St. JOHN and A.N. BLOCH
Phys. Rev. L33, 1095 (1974)
- 19 E. MOOSER and W.B. PEARSON
Acta Cryst. 12, 1015 (1959)
- 20 J.R. CHELIKOVSKY and J.C. PHILLIPS
Phys. Rev. B17, 2453 (1978)

CHAPITRE II

CHOIX ET DESCRIPTION DE MATERIAUX TYPE

Pour réaliser une étude qui puisse rendre compte des aspects abordés par les physicochimistes, nous sélectionnons cinq phases caractéristiques. Afin de mieux étudier les changements de l'un à l'autre, nous nous limitons à l'antimoine comme élément *B* ce qui nous permet d'avoir une même référence. Il faut au moins un matériau pour chaque type de comportement de $E(Sb)$: inactive à caractère *s* (SbI_3), active, inactive délocalisée (Sb_2Te_3). Dans la classe des composés actifs, nous choisissons des matériaux ayant une paire de plus en plus active stéréochimiquement ($SbTeI$, $TlSbS_2$, Tl_3SbS_3).

Dans les paragraphes qui suivent, nous détaillons les environnements atomiques des cinq phases choisies. Cette description sera nécessaire pour dégager de la structure les molécules utilisées pour construire les modèles moléculaires (§.III.5). Nous présentons aussi le raisonnement aboutissant à l'activité stéréochimique de $E(Sb)$. L'ensemble des données cristallographiques est reporté en annexe 1. Le tableau II.1 regroupe les valeurs des rayons atomiques utiles à l'approche de la liaison chimique.

	Sn	Sb	S	Se	Te	I	Tl
Covalent	1,40	1,38	1,04	1,14	1,32	1,28	1,48
Ionique	1,18	0,80	1,84	1,98	2,21	2,20	1,50
de Van des Waals	2,10	2,05	1,80	1,90	2,06	1,98	1,96

Tab.I.1. : Rayons covalents [1], ioniques [2] et de Van der Waals [3] des divers éléments en présence.

II.1. - SbI_3

Ce matériau n'est pas un chalcogénure d'antimoine puisqu'il ne contient pas d'élément de la colonne VI du tableau de Mendeleïev. Il est cependant inclus dans l'étude parce qu'il est l'un des rares matériaux dont la paire libre de Sb est sphérique. C'est le plus représentatif d'entre eux.

Sa maille est hexagonale. Sa structure peut être décrite comme un empilement de plans atomiques de séquences I-Sb-I (Fig II.1a). L'environnement de Sb est un octaèdre peu distordu (Fig II.1b). Il est constitué de trois atomes d'iode à $2,87\text{\AA}$ et de trois autres à $3,32\text{\AA}$. La moyenne des liaisons est donc ionique (cf Tab II.1). L'atome d'iode a deux voisins Sb.

Le peu de distorsion introduit dans l'octaèdre montre une faible activité stéréochimique de la paire. Cette activité est confirmée par les paramètres Mössbauer: $\delta = -8,10\text{mm/s}$ montre une importante densité électronique s au noyau tandis que $\Delta = 0\text{mm/s}$ traduit, en considérant la résolution expérimentale, une symétrie quasiment sphérique. Ce matériau appartient donc à la première classe de composé, dite "E(Sb) inactive à caractère s".

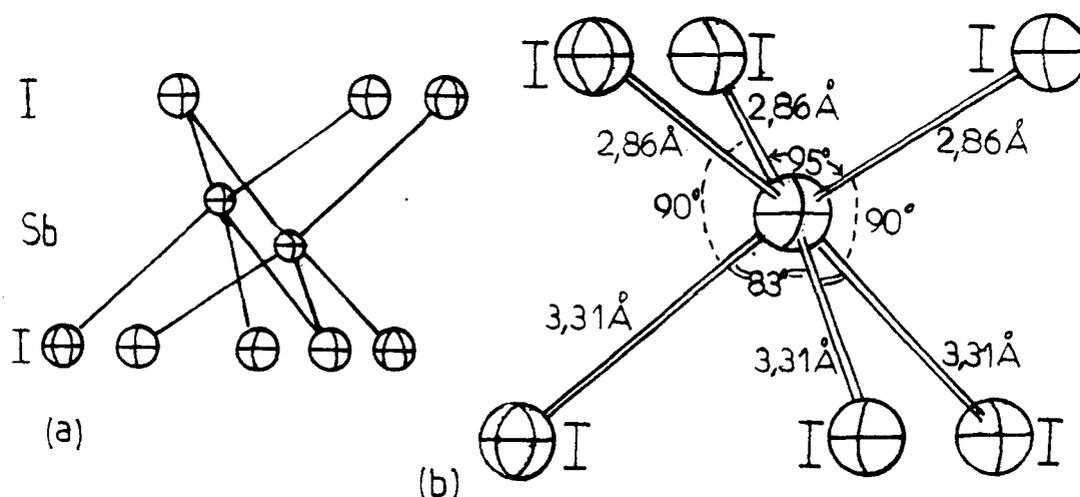


Fig II.1 : Structure atomique de SbI_3 [4]:

a) empilement des plans atomiques b) environnement des atomes d'antimoine.

II.2. - Sb_2Te_3

Pour ce matériau, la maille, hexagonale d'axe \vec{C} , est constituée d'un empilement compact de plans d'atomes d'antimoine ou de tellure. La séquence de ces plans correspond à Te1-Sb-Te2-Sb-Te1 (Fig II.2a). Les atomes d'antimoine sont au centre de sites octaédriques (Fig II.2b). Ceux-ci sont formés par trois atomes de tellure à 2,98Å (Te1) et trois autres à 3,17Å (Te2). La distorsion du site est très faible. Les octaèdres centrés sur Te1 sont composés de trois Sb et trois Te1 (3,73Å) tandis que les atomes Te2 sont dans des octaèdres formés par six atomes d'antimoine.

L'activité de la paire $E(\text{Sb})$ est faible puisque l'environnement de Sb est peu distordu et le déplacement isomérique faible ($\delta = -6,73\text{mm/s}$), bien que supérieur à celui de SbI_3 ($\delta = -8,10\text{mm/s}$). L'éclatement quadrupolaire devient négatif ($\Delta = -4,2\text{mm/s}$) ce qui correspond qualitativement à une déficience électronique selon V_{zz} . Le caractère semimétallique ($\sigma = 3,8 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) incite à penser que l'orbitale 5s(Sb) se délocalise partiellement

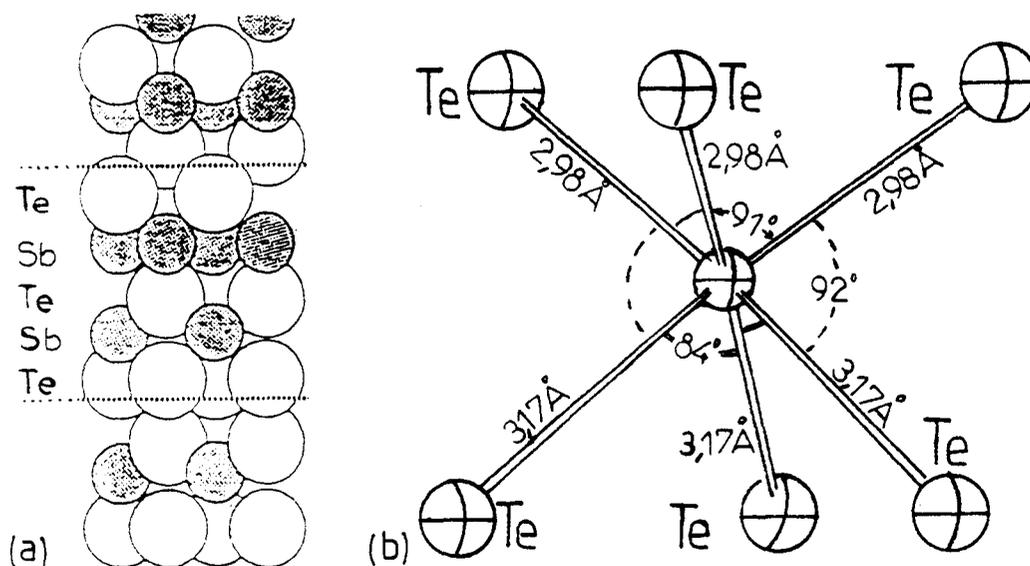


Fig II.2 : Structure atomique de Sb_2Te_3 [5]:

a) empilement des plans atomiques b) environnement des atomes d'antimoine.

II.3. - SbTeI

L'arrangement structural de SbTeI est plus complexe. Il s'agit d'un système triclinique. Les interactions les plus fortes correspondent aux liaisons Sb-Te. En ne considérant que celles-ci, la structure peut se décrire à partir de feuilletts infinis $(\text{SbTe})_n$, bâtis sur des pyramides SbTe_3 , selon les directions $[001]$ (Fig II.3a). La cohésion entre feuilletts est assurée par des interactions Sb-I-Sb et Sb-Sb faibles.

L'environnement des atomes d'antimoine correspond à une pyramide à base carrée déformée. Les trois liaisons Sb-Te (2,8 et 2,9 Å) sont des liaisons fortes, inférieures à la somme des rayons ioniques (cf Tab II.1). Elles assurent l'essentiel de l'ossature de la structure. La base carrée est constituée des deux atomes d'iode les plus proches (3,22Å) et de deux Te à 2,9Å (Fig II.3b). Le schéma utilisé en VSEPR sera donc du type SbX_3E .

L'activité de la paire se ressent dans la direction opposée à la liaison Sb-Te de longueur 2,83Å. La présence de deux atomes d'iode plus éloignés (3,22Å) dans cette direction est caractéristique d'une activité stéréochimique limitée de la paire. Les valeurs de paramètres Mössbauer ($\delta = -6,37\text{mm/s}$ et $\Delta = -8,5\text{mm/s}$) confirment une faible activité stéréochimique. Le caractère ionique des liaisons Sb-I est associé au caractère covalent des liaisons Sb-Te.

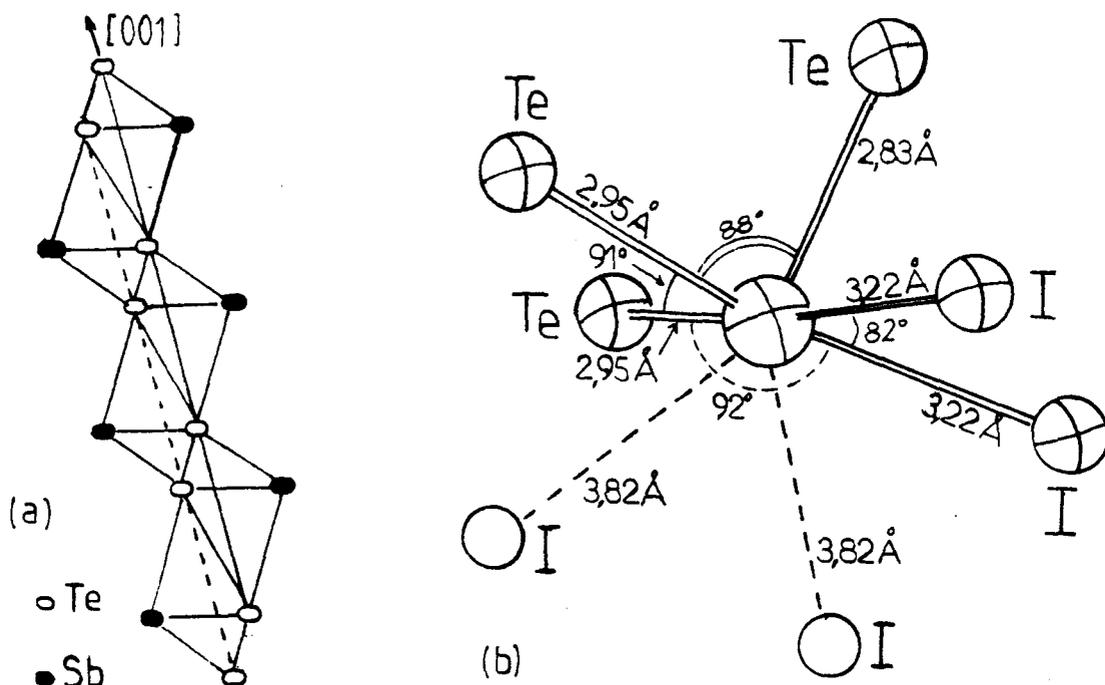


Fig II.3 : Structure atomique de SbTeI [6]:

a) feuilletts $(\text{SbTe})_n$ b) environnement des atomes d'antimoine.

II.4. - TlSbS_2

La maille de TlSbS_2 est triclinique. Les cristaux obtenus sont lamellaires. La structure est constituée de feuillets formés sur des enchainements infinis $\text{Sb} \left\langle \begin{array}{c} \text{Sb} \\ \text{Sb} \end{array} \right\rangle \text{Sb}$ faiblement reliés entre-eux (Fig II.4a). Les interactions les plus fortes sont celles intervenant au sein des feuillets infinis. La cohésion entre les chaînes est assurée par des liaisons Sb-S plus longues et par les atomes de thallium.

Chaque atome d'antimoine est entouré de quatre atomes de soufre situés à des distances variant de 2,45 à 2,96Å. Cet environnement correspond à une bipyramide à base triangulaire avec une direction équatoriale inoccupée (Fig II.4b). Il est du type AX_4E pour un modèle en VSEPR. Chaque atome de soufre a deux voisins Sb avec un angle Sb-S-Sb variant de 91,26° à 96,22°.

Les trois liaisons Sb-S les plus courtes présentent un caractère covalent marqué (cf Tab II.1) et la déformation des angles S-Sb-S est importante. La paire $E(\text{Sb})$ a donc une activité stéréochimique non négligeable qui se manifeste selon la troisième direction équatoriale de la bipyramide (Fig II.4b). Les paramètres Mössbauer ($\delta = -2,95\text{mm/s}$ et $\Delta = 10,6\text{mm/s}$) confirment la forte activité.

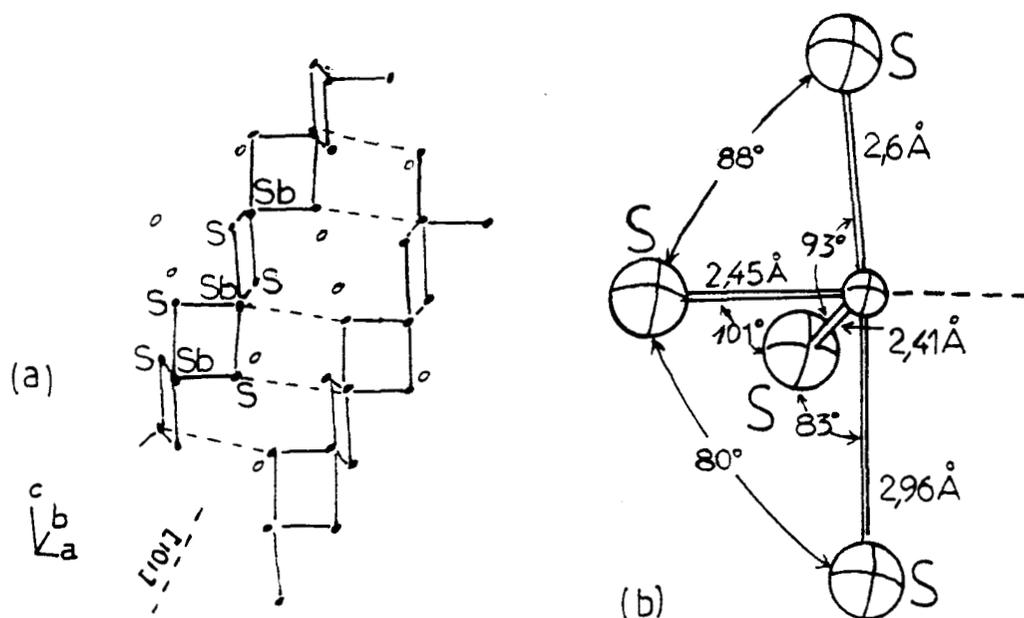


Fig II.4 : Structure atomique de TlSbS_2 [7]:

a) enchainements Sb-S b) environnement des atomes d'antimoine.

II.5. - Tl_3SbS_3

La structure atomique du Tl_3SbS_3 de maille rhomboédrique peut se comprendre comme un empilement compact d'atomes de soufre et de thallium, déformé par l'insertion d'antimoine (Fig II.5a).

L'antimoine possède six voisins soufre. Trois des liaisons Sb-S sont à caractère covalent marqué (2,43Å; cf Tab II.1) et les trois autres (3,60Å) sont beaucoup plus longues (Fig II.5b). Un motif peut donc être décrit comme une pyramide à base triangulaire SbS_3 . Les atomes Sb sont liés entre eux par l'intermédiaire d'un atome de soufre (distances 2,43 et 3,60Å avec un angle de $172,65^\circ$) tandis que les atomes de thallium assurent la cohésion de l'ensemble.

Le type d'environnement de l'antimoine traduit une activité stéréochimique de $E(Sb)$ très importante. La paire exerce cette activité le long de l'axe de la pyramide à l'opposé du plan de soufre. Ce motif est du type SbS_3E (Fig I.2). Le déplacement isomérique ($\delta = -2,95\text{mm/s}$) confirme l'activité de $E(Sb)$. La forte covalence des liaisons Sb-S est elle aussi en parfait accord avec l'importance de l'activité.

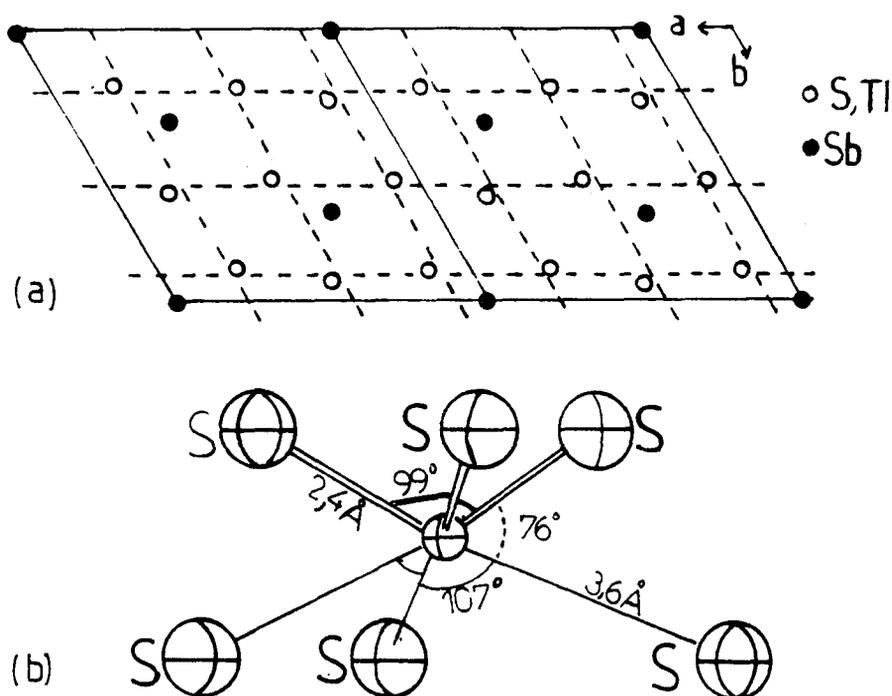


Fig II.5 : Structure atomique de Tl_3SbS_3 [8]:

a) empilement hexagonal b) environnement des atomes d'antimoine.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. PAULING
"The nature of chemical bond", Cornell University, New-York (1960)
- 2 R.D. SHANNON
Acta Cryst. A32, 751 (1976)
- 3 A. BONDI
J. Phys. Chem 68, 441 (1964)
- 4 J. TROTTER and T. ZOBEL
Z. Kristall. 123, 67 (1966)
- 5 T.L. ANDERSON and H.R. KRAUSE
Acta Cryst. B30, 1307 (1974)
- 6 A. IBANEZ, J.C. JUMAS, J. OLIVIER-FOURCADE, E. PHILIPPOT et M. MAURIN
J. Solid State Chem. 48, 272 (1983)
- 7 N. REY, J.C. JUMAS, J. OLIVIER-FOURCADE, E. PHILIPPOT
Acta Cryst. C40, 1655 (1984)
- 8 N. REY, J.C. JUMAS, J. OLIVIER-FOURCADE, E. PHILIPPOT
Acta Cryst. C39, 971 (1983)

CHAPITRE III

CALCUL DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que les études existantes des chalcogénures d'antimoine ont tenté de relier la position du niveau d'énergie de la paire libre à son influence sur la structure atomique et à sa plus ou moins grande délocalisation spatiale. Les variations d'activité stéréochimique de la paire sont alors liées à des variations de la structure électronique, en particulier à un déplacement à travers la bande de valence du pic de densité d'états associé à ce niveau. Une approche expérimentale des variations de structure électronique peut être réalisée à partir de la photoémission. C'est pourquoi, nous avons commencé notre étude en faisant relever les spectres de photoémission XPS et UPS des matériaux choisis (Ch.II). Ces spectres ne mettent pas en évidence l'évolution de l'activité stéréochimique de la paire. Il faut donc, pour vérifier les hypothèses émises à partir de l'interprétation des résultats expérimentaux (paramètres Mössbauer, conductivités ; Ch.I), réaliser un calcul de structure électronique avec des méthodes de physique du solide, en n'utilisant comme données que la structure cristallographique des matériaux. Les densités d'états ainsi calculées seront confrontées aux diagrammes établis au chapitre I et aux spectres XPS et UPS.

Il existe plusieurs types de méthodes de calcul de la structure électronique des matériaux. Mais, la complexité des structures cristallographiques des chalcogénures n'autorise que l'emploi de méthodes semi-empiriques où l'on considère que les paramètres peuvent être déduits à partir de cas connus. Parmi celles-ci, nous choisissons la méthode des

liaisons fortes [1-4] parce qu'elle est performante pour le calcul des bandes de valence (comme nous l'expliquerons au paragraphe III.1.), qu'elle est la plus facilement applicable à ces systèmes, et enfin, parce qu'elle permet d'approcher la nature et la force des liaisons [5].

III.1. - LA METHODE DES LIAISONS FORTES

L'utilisation de la méthode des liaisons fortes nécessite l'évaluation des interactions entre un atome et ses voisins les plus proches ("premiers voisins") se situant à une même distance R_1 de cet atome. Pour ceci, on peut utiliser une loi simple en fonction de R_1 [3]. Pour les chalcogénures, du fait de la complexité de la structure atomique, il existe une distribution de proches voisins et, pour traiter une telle situation, il nous a fallu introduire la notion de "rayon de coupure" des interactions dans l'espace réel. De même, les lois d'évaluation des interactions doivent être revues et adaptées au problème. L'objet de ce chapitre est donc de discuter ces points après avoir fait quelques rappels sur la méthode des liaisons fortes.

III.1.1. - Rappels

Dans la méthode des liaisons fortes, la fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ s'exprime comme une Combinaisons Linéaire d'Orbitales Atomiques (approximation CLOA) [6,7,8]:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{j,\alpha} c_{j\alpha} \varphi_{j\alpha}(\vec{r}) \quad (\text{III.1})$$

où $\varphi_{i\alpha}$ est la $\alpha^{\text{ième}}$ orbitale de l'atome i situé à la position \vec{R}_i . En principe, l'ensemble des orbitales $\varphi_{i\alpha}$ forme une base de l'espace des fonctions d'onde. Cependant, on admet que les états de valence du système peuvent être décrits de manière satisfaisante à partir des états de la couche externe des atomes. L'ensemble de ces états forme alors une "base minimale" [5]. Pour les chalcogénures d'antimoine, la base minimale correspond à une orbitale de symétrie s et trois de symétrie p par atome. Notons que cette méthode ne permet pas d'obtenir une bonne description de l'ensemble des bandes de conduction parce qu'elle n'introduit pas dans le calcul les orbitales d'énergie supérieures aux états de la couche externe

des atomes. Seule la bande de conduction la plus basse, selon les cas, pourra être correctement décrite [2,3].

Dans la base minimale, les niveaux d'énergie E sont solutions de l'équation séculaire

$$\text{Det } | H - ES | = 0 \quad (\text{III.2})$$

où H est la matrice de l'Hamiltonien du système, dont les éléments sont définis par:

$$H_{i\alpha, j\beta} = \langle \varphi_{i\alpha} | H | \varphi_{j\beta} \rangle \quad (\text{III.3})$$

$$\langle \varphi_{i\alpha} | H | \varphi_{j\beta} \rangle = \int_{\Omega} \varphi_{i\alpha}^*(\vec{r}) \cdot H \cdot \varphi_{j\beta}(\vec{r}) \vec{dr} \quad (\text{III.4})$$

et où les éléments de la matrice de recouvrement S s'écrivent:

$$S_{i\alpha, j\beta} = \langle \varphi_{i\alpha} | \varphi_{j\beta} \rangle \quad (\text{III.5})$$

$$\langle \varphi_{i\alpha} | \varphi_{j\beta} \rangle = \int_{\Omega} \varphi_{i\alpha}^*(\vec{r}) \cdot \varphi_{j\beta}(\vec{r}) \vec{dr} \quad (\text{III.6})$$

Nous utilisons l'approximation des liaisons fortes pour laquelle

$$S_{i\alpha, j\beta} = \delta_{i\alpha, j\beta} \quad (\text{III.7})$$

ce qui consiste à négliger les recouvrements interatomiques. Nous utilisons aussi une approximation à deux centres [9] dans laquelle un terme $H_{i\alpha, j\beta}$ ne dépend que de $i\alpha$ et $j\beta$. Dans ce cas, $H_{i\alpha, j\beta}$ correspond à ce que l'on obtient pour une molécule diatomique. Les orbitales peuvent être quantifiées par rapport à l'axe $\vec{R}_j - \vec{R}_i$ connectant les deux atomes de la molécule. Les éléments $H_{i\alpha, j\beta}$, respectivement à un trièdre d'axes donné, s'expriment alors en fonction des cosinus directeurs du vecteur $\vec{R}_j - \vec{R}_i$ et d'un nombre limité de termes indépendants non nuls: $H_{s_s}(ij)$, $H_{s_\sigma}(ij)$, $H_{\sigma_s}(ij)$, $H_{\sigma\sigma}(ij)$, $H_{\pi\pi}(ij)$ où σ dénote l'orbitale p le long de l'axe ij supporté par $\vec{R}_j - \vec{R}_i$ et π l'orbitale p perpendiculaire à cet axe (Fig III.1) [9]. Par exemple, l'interaction entre l'orbitale p_x sur l'atome i et l'orbitale p_y sur l'atome j s'écrit:

$$H_{i, p_x; j, p_y} = \text{lm } H_{\sigma\sigma}(ij) + \text{lm } H_{\pi\pi}(ij) \quad (\text{III.8})$$

où l , m et n sont les cosinus directeurs de l'axe $\vec{R}_j - \vec{R}_i$. Notons que, comme les intégrales s'expriment en fonction des paramètres $H_{\alpha\beta}(ij)$, la forme des fonctions de base n'est pas spécifiée.

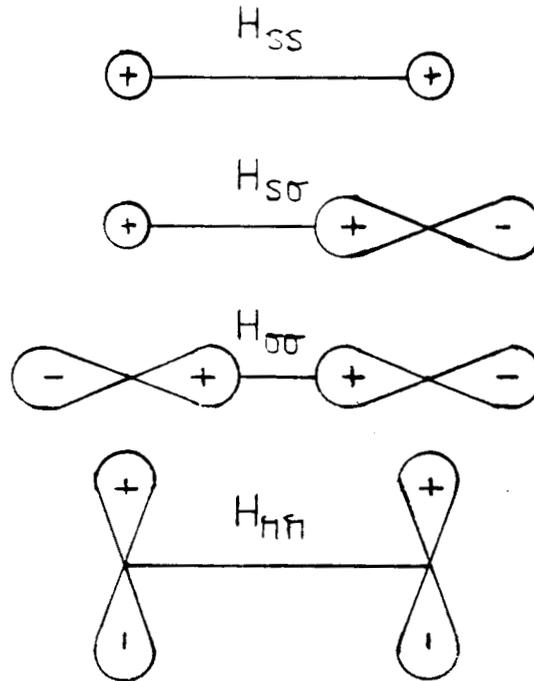


Fig III.1 : Termes indépendants non-nuls intervenant dans le calcul des interactions.

III.1.2. - Structure de bandes

Pour un cristal de N atomes, H est une matrice de dimension $4N \times 4N$. Les conditions de Born-Von-Karman, pour lesquelles le cristal se répète identiquement à lui-même dans toutes les directions, permettent de factoriser directement cette matrice sous forme de blocs. Le système possède une symétrie de translation et, d'après le théorème de Bloch [6], on peut écrire la fonction d'onde sous la forme :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{III.9})$$

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{III.10})$$

où \vec{R} est une translation du réseau. Symétrie de translation et théorème de Bloch définissent une onde de Bloch $\Phi_{\vec{k}, i\alpha}$ par:

$$\Phi_{\vec{k}, i\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}_{im}) \varphi_{i\alpha, m} \quad (\text{III.11})$$

où $\varphi_{i\alpha, m}$ est une fonction atomique de symétrie α , pour l'atome occupant la position $\vec{R}_{im} = \vec{R}_m + \vec{r}_i$ avec m comme indice de maille et où i distingue les atomes de la maille. La fonction d'onde du système correspondant à la $n^{\text{ème}}$ bande peut donc s'écrire sous la forme:

$$\Psi_{\vec{k}, n} = \sum_{i\alpha} c_{i\alpha}(\vec{k}, n) \Phi_{\vec{k}, i\alpha} \quad (\text{III.12})$$

L'Hamiltonien peut alors s'exprimer dans la base des fonctions de Bloch:

$$H_{i\alpha, j\beta}(\vec{k}) = \langle \Phi_{\vec{k}, i\alpha} | H | \Phi_{\vec{k}, j\beta} \rangle \quad (\text{III.13})$$

Le problème se ramène alors à diagonaliser N/n matrices de dimension $4n$ (n , le nombre d'atomes par maille, N/n le nombre de mailles du cristal égal au nombre de vecteurs d'onde permis dans la première zone de Brillouin) pour obtenir les courbes de dispersion d'énergie $E(\vec{k}, n)$

III.1.3. - Paramètres décrivant l'Hamiltonien

Les seuls paramètres du calcul sont les éléments de la matrice H puisque, en liaisons fortes, l'équation à résoudre est:

$$\text{Det } | H - EI | = 0 \quad (\text{III.14})$$

où I est la matrice unité. Parmi ces éléments, on distingue des termes intraatomiques et des termes interatomiques. Ils sont généralement évalués de la manière suivante:

* Termes intraatomiques.

Nous considérons que les termes diagonaux $H_{i\alpha, i\alpha}$ représentant les niveaux d'énergie des orbitales α dans le cristal sont égaux à ceux de l'atome libre. Les valeurs que nous utilisons sont celles calculées par Herman et Skillman [10]. Les interactions entre deux orbitales différentes d'un même atome $H_{i\alpha, i\beta}$ sont négligées.

* Termes interatomiques.

Harrison a proposé [11] une loi empirique très simple pour le calcul des termes interatomiques dans une approximation de liaisons fortes aux premiers voisins. Cette loi se base sur la comparaisons de certaines différences d'énergies obtenues en ondes planes, et celles obtenues en CLOA aux premiers voisins. Ces termes d'interaction sont donnés par:

$$H_{\alpha\beta}(ij) = - \frac{\hbar^2}{m} \frac{\eta_{\alpha\beta}}{d^2} \quad (\text{III.15})$$

$$\frac{\hbar^2}{m} = 7,62 \text{ eV.}\text{\AA}^2 \quad (\text{III.16})$$

où d est la distance interatomique entre *premiers voisins*. Dans la dernière version proposée par Harrison [12], les valeurs de η sont:

$$\eta_{ss} = 1,32 \quad \eta_{s\sigma} = 1,42 \quad \eta_{\sigma\sigma} = 2,22 \quad \eta_{\pi\pi} = 0,63 \quad (\text{III.17})$$

Des calculs sur des semiconducteurs tétraédriques (Si, Ge [3]) ont montré qu'il est possible de décrire de manière très satisfaisante la structure électronique de matériaux en négligeant les interactions au-delà des premiers voisins. Mais, en ce qui concerne nos composés, les environnements atomiques sont très complexes. La définition et l'évaluation des interactions dominantes à prendre en compte sont plus délicates.

* Voisins à prendre en compte

Dans les chalcogénures que nous étudions, contrairement à ce qui se passe dans les systèmes à cristallographie plus simple comme les semiconducteurs tétraédriques, on ne peut pas considérer qu'un atome a des premiers voisins à une distance bien déterminée, puis des seconds voisins plus éloignés; un atome a en fait une série de voisins proches, situés à des distances distinctes mais pas très différentes. Pour définir le moment où les interactions deviennent négligeables, nous introduisons une distance limite R_c que nous appelons "rayon de coupure" au-delà de laquelle les interactions sont négligées. La valeur donnée à R_c est déterminée à l'aide du raisonnement qui suit. Il semble naturel de tenir compte de l'extension des orbitales atomiques: en effet, la valeur de l'élément de matrice $H_{i\alpha, j\beta}$ est d'autant plus faible que l'extension des orbitales $i\alpha$ et $j\beta$ est faible devant la distance interatomique $\overrightarrow{R_{ij}}$ (Fig III.2). La mesure de l'extension des orbitales peut se faire à partir des rayons atomiques. Les rayons atomiques r_i calculés par par Clémenti [13] sont reportées à la table III.1.

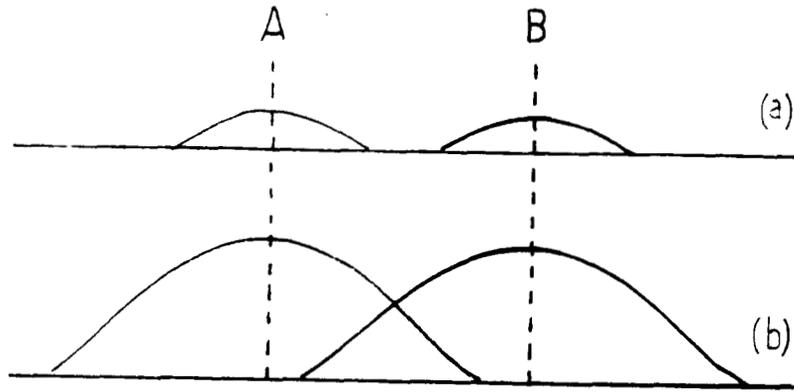


Fig III.2 : Extension des orbitales sur les atomes A et B pour une même distance interatomique quand le recouvrement est a) faible b) important.

Il faut donc comparer les distances interatomiques $|\vec{R}_{ij}|$ aux sommes de rayons atomiques $(r_i + r_j)$. Afin de représenter correctement les interactions dans le cristal, nous trouvons que le choix optimum de $R_c(i,j)$ est fixé par la relation:

$$R_c(i,j) = 1,4 (r_i + r_j) \quad (\text{III.18})$$

Notons que $R_c(i,j)$ ne dépend pas des positions des atomes mais de leur nature chimique (i,j) .

* Evaluation des interactions

La loi d'interaction (eq III.15) introduite par Harrison fait intervenir la distance entre les *premiers voisins*. Cette distance correspond à la distance d'équilibre R_1 entre atomes. Mais au-delà de R_1 , cette loi n'est plus valable et les interactions décroissent exponentiellement [11] car les orbitales atomiques sont des fonctions exponentiellement décroissantes à l'infini [14]. Pour ces raisons, nous considérons que la loi III.15 reste valable pour les voisins les plus proches, situés à la distance R_1 , soit:

$$H_{\alpha\beta}(R_1) = \frac{\hbar^2}{m} \eta_{\alpha\beta} \frac{1}{R_1^2} \quad (\text{III.19})$$

tandis que pour des distances comprises entre R_1 et R_c , la loi d'interaction a pour expression:

$$H_{\alpha\beta}(d) = H_{\alpha\beta}(R_1) \exp -2,5 \left(\frac{d}{R_1} - 1 \right) \quad (\text{III.20})$$

Ce type de loi a déjà permis [15] de vérifier les tendances de l'énergie de cohésion, la distance interatomique et la compressibilité des éléments à liaisons s-p. Avec un facteur de décroissance de 2,5, cette loi reste proche de la loi en $1/d^2$ pour des distances voisines de R_1 .

																	He
																	0.31
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
1.67	1.12											0.87	0.67	0.56	0.48	0.42	0.38
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
1.90	1.45											1.18	1.11	0.98	0.88	0.79	0.71
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
2.43	1.94	1.84	1.76	1.71	1.66	1.61	1.56	1.52	1.49	1.45	1.42	1.36	1.25	1.14	1.03	0.94	0.88
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
2.65	2.19	2.12	2.06	1.98	1.90	1.83	1.78	1.73	1.69	1.65	1.61	1.56	1.45	1.33	1.23	1.15	1.08
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
2.98	2.53	6.22	2.08	2.00	1.93	1.88	1.85	1.80	1.77	1.74	1.71	1.56	1.54	1.43	1.35	1.27	1.20
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
5.05	2.47	2.06	2.05	2.38	2.31	2.33	2.25	2.28	2.26	2.26	2.22	2.22	2.17				

Tab III.1 : Rayons atomiques calculés par Clementi [13].

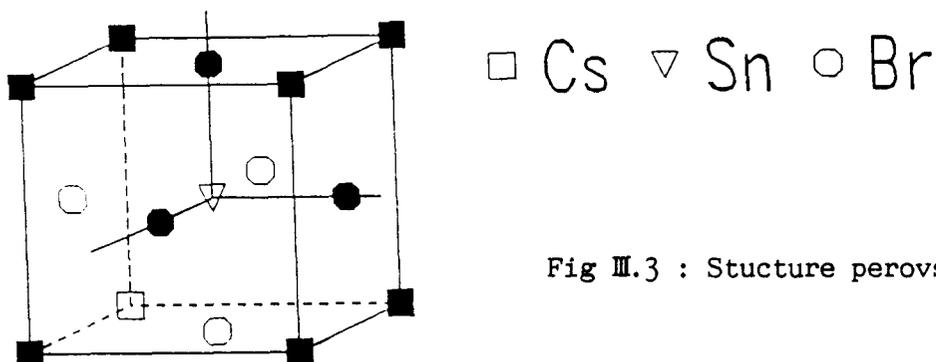
III.2. - APPLICATION A CsSnBr_3 

Fig III.3 : Structure perovskite

Avant de commencer l'étude de la structure électronique des chalcogénures, nous avons voulu réaliser un calcul pour un matériau ayant une structure atomique plus simple afin de mettre au point la méthode utilisée. CsSnBr_3 présente une cristallographie plus simple que les chalcogénures d'antimoine puisqu'il s'agit d'un système cubique de type pérovskite [16] (Fig III.3). De plus, un spectre de photoémission XPS [17] a été relevé et un calcul de structure de bandes [18] par la méthode de Hückel étendue a déjà été effectué. Enfin, point important dans le cadre de cette étude, ce système contient des atomes d'étain qui possèdent une paire électronique libre ($5s^2$). Nous utilisons d'abord la méthode des liaisons fortes que nous désirons appliquer par la suite aux chalcogénures à paire libre. Les bandes de valence que nous obtenons sont en bon accord avec les spectres XPS et les calculs de Parry et al [18]. Mais, la structure électronique théorique que nous obtenons est celle d'un semiconducteur tandis que celle de Parry caractérise un semimétal. Pour vérifier ce point, nous avons donc aussi réalisé un calcul en employant la méthode des pseudopotentiels empiriques qui décrit de manière satisfaisante les bandes de valence et de conduction. Ceci nous permet d'une part, de tester la validité de la notion de rayon de coupure et de la loi d'interaction et, d'autre part, d'étudier la nature semiconductrice ou semimétallique de CsSnBr_3 .

	Sn	Br	Cs
E_s	-12,50	-23,35	-3,56
E_p	-5,94	-11,20	-2,20

Tab III.2. : Niveaux d'énergie des atomes libres pour CsSnBr_3 [10]

III.2.1. - CALCULS EN LIAISONS FORTES

Comme nous l'avons vu au paragraphe III.1, la méthode des liaisons fortes est semi-empirique. Les paramètres que nous utilisons sont: les niveaux d'énergie de l'atome libre (reportés au tableau III.1) et les paramètres intervenant dans la loi d'interaction (eq III.17). Dans un premier temps, nous négligeons les atomes de césium. En effet, le niveau de valence 5s du césium est plus élevé en énergie que les autres et l'orbitale 5s(Cs) est très diffuse dans l'espace. Il n'y aura pas de couplage important avec cet état. Notons que Parry *et al.* aussi ont négligé les atomes de césium dans leur calcul. Les figures III.4 et III.5a donnent les structures de bandes obtenues pour (Cs)SnBr₃ en Hückel étendue et en liaisons fortes.

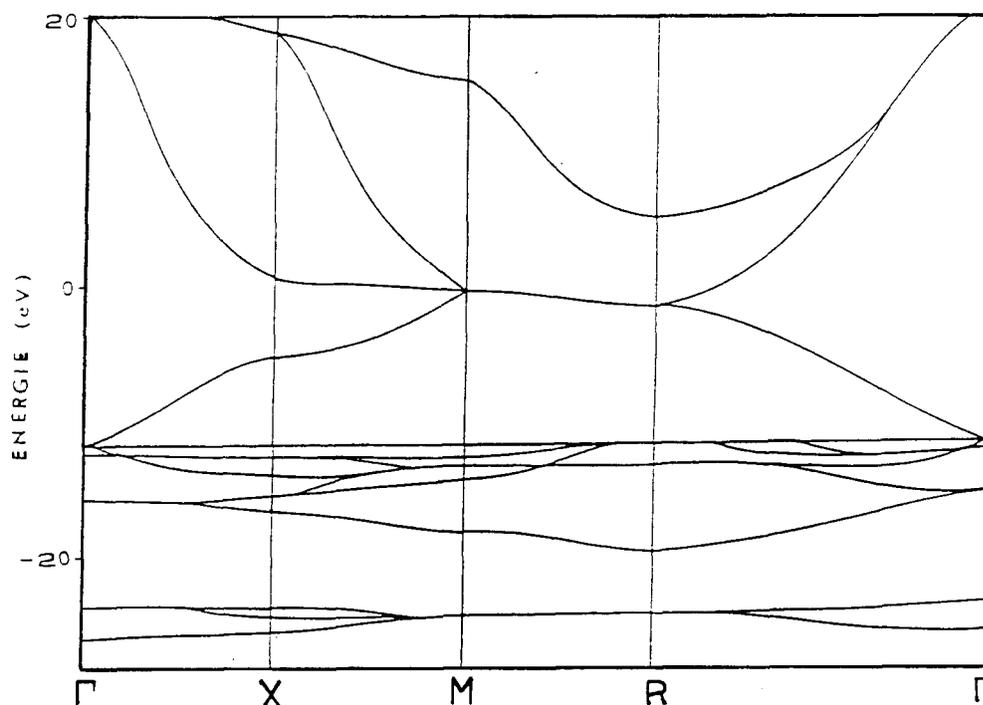
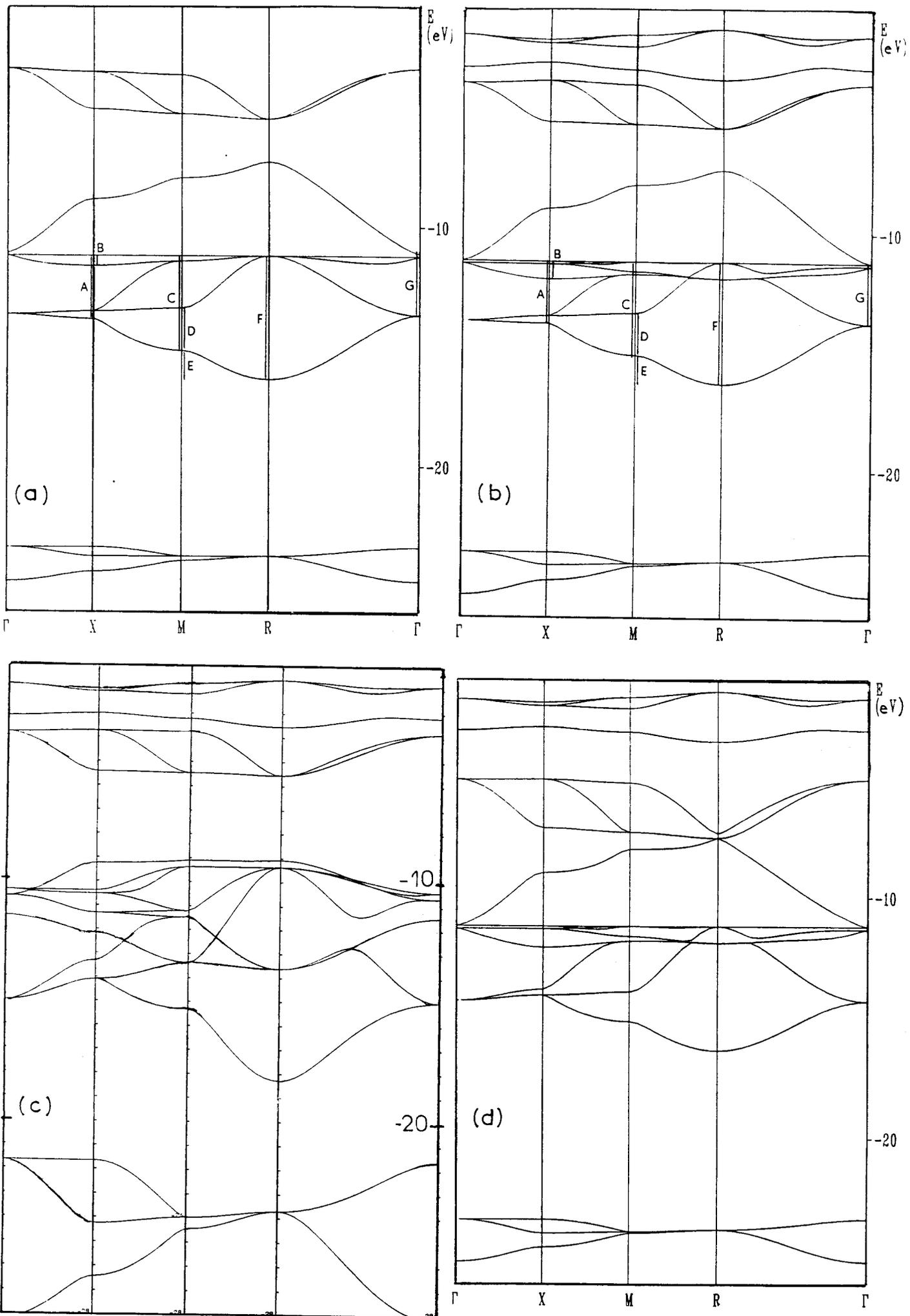


Fig III.4 : Structure de bandes le long des axes principaux de la zone de Brillouin (notation BSW)

- Pour (Cs)SnBr₃ - Calculs en Hückel étendue par Parry *et al.*



Page précédente

Fig III.5 : Structure de bandes le long des axes principaux de la zone de Brillouin (notation BSW) - Calculs en liaisons fortes.

- a) Pour $(\text{Cs})\text{SnBr}_3$
- b) Pour CsSnBr_3 - Sans interactions entre atomes de brome
- c) Pour CsSnBr_3 - Avec interactions entre atomes de brome
- d) Pour CsSnBr_3 - Avec $E_p(\text{Sn})$ ajusté pour annuler la bande interdite.

Les bandes de valence théoriques ont les caractéristiques suivantes:

* Les bandes de caractère $s(\text{Sn})$ et $s(\text{Br})$ sont plus basses que les autres dans les deux cas.

* Les bandes $E(\vec{k})$, pour \vec{k} variant le long des axes de symétrie de la zone de Brillouin, ont le même type de variation dans les deux cas.

* L'ordre de grandeur des variations d'énergie pour chacune des bandes est le même en liaisons fortes et en Hückel étendue.

* Il y a un désaccord au point de symétrie R de la zone de Brillouin réduite où nous trouvons une bande huit fois dégénérée.

* Les deux calculs de densité d'états (cf §.III.3.2) sont en bon accord avec le spectre de photoémission (Fig III.6). En effet, ils reproduisent correctement les pics A et C. L'écart A-C de 11eV est satisfaisant puisque la position de C ne peut être précisément déterminée après l'extraction du pic $\text{Sn}4d$ (énergie de liaison du niveau de coeur = 23,7-24,8eV) [19]. Le pic B correspond, comme le proposent Parry *et al.* au doublet $\text{Cs}5p$ (énergie de liaison = 12-14eV).

Les bandes de conduction calculées en Hückel étendue sont très larges (de l'ordre de 20eV) comparées à celles que nous obtenons en liaisons fortes. Ceci est dû au fait que Parry *et al.* ont évalué les recouvrements en utilisant des orbitales de Slater dont les paramètres sont déduits des atomes libres. Or, des calculs utilisant la théorie de Hückel étendue [20,21] ont démontré, sur C et Si [22,23], qu'il faut réduire l'extension des orbitales de symétrie s dans le solide. L'effet est alors de diminuer la largeur des bandes de conduction. Cela explique la différence entre les bandes de conduction trouvées par les deux méthodes.

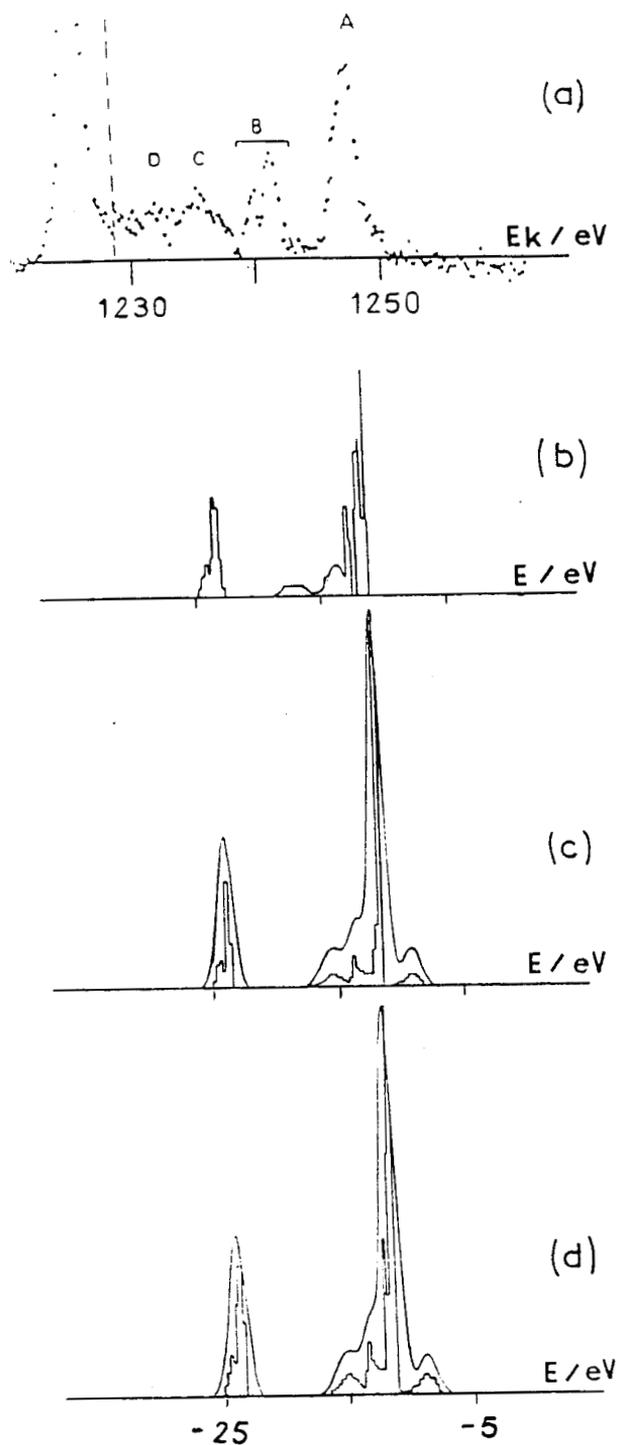
Fig III.6 : Densités d'états de CsSnBr_3 :

a) spectre XPS [17]

b) obtenue par Parry et al.

c) en liaisons fortes - pour $(\text{Cs})\text{SnBr}_3$

d) en liaisons fortes - pour CsSnBr_3



Introduisons maintenant dans la structure les atomes de césium. Il y a alors la même distance $a/\sqrt{2} = 4,104\text{\AA}$ (avec a le paramètre de maille) entre un atome de césium et un atome de brome qu'entre deux atomes de brome. Nous utilisons la loi III.18 introduite au paragraphe III.1.3. La distance entre deux atomes de brome est plus grande que le rayon de coupure correspondant ($R_c(\text{Br},\text{Br})=2,632\text{\AA}$) tandis que celle entre un atome de brome et un atome de césium est inférieure au rayon de coupure $R_c(\text{Br},\text{Cs})=5,488\text{\AA}$. Donc, alors que les interactions entre brome sont négligées, nous tenons compte des interactions brome-césium. Pour calculer celles-ci, nous utilisons l'équation III.20 où R_1 égale à $a/2$ et d égale à $a/\sqrt{2}$. La structure de bandes obtenue (Fig III.5b) est semblable à la précédente (Fig III.5a). L'amélioration apportée concerne la dégénérescence au point R ($\approx -11,5\text{eV}$) qui ressemble maintenant à celle trouvée par Parry *et al.* L'introduction des interactions Cs-Br a pour effet principal de créer un faible couplage indirect Br-Br [24]. Si nous prenons en compte les interactions Br-Br en utilisant la loi III.20, la structure de bandes (Fig III.5c) n'est plus en accord avec la densité d'états expérimentale, parce que nous donnons alors une trop grande importance à ces interactions.

Les structures de bandes que nous obtenons en liaisons fortes sont caractéristiques de matériaux semiconducteurs tandis que l'étude de Parry *et al.* indique que CsSnBr_3 a un caractère semimétallique. La méthode des liaisons fortes empiriques ne reproduit pas toujours les bandes interdites et les bandes de conduction de manière satisfaisante (cf §.III.1.1). Pourtant, un léger ajustement du paramètre d'énergie atomique $E_p(\text{Sn})$ dans notre calcul ($E_p(\text{Sn})-2\text{eV}$) permet d'obtenir (Fig III.5d) une structure correspondant à une largeur de bande interdite nulle sans modifier de manière importante les structures précédentes. Pour lever cette indétermination, nous utilisons maintenant le fait que les calculs par la méthode des pseudopotentiels permettent d'obtenir une bonne description des bandes de valence et de conduction. Pour vérifier les bandes de valence et définir le caractère semiconducteur ou semimétallique nous avons donc calculé la structure électronique de ce matériau en utilisant la méthode des pseudopotentiels empiriques.

III.2.2. - CALCULS EN PSEUDOPOTENTIELS EMPIRIQUES

Avant de présenter les résultats obtenus pour CsSnBr_3 par la méthode des pseudopotentiels empiriques [25-27], nous en résumons le principe.

Le potentiel pour un électron $V_{ps}(\vec{r})$ correspond à la somme de contributions atomiques individuelles:

$$V_{ps}(\vec{r}) = \sum_{j,\alpha} V_{\alpha,j}(\vec{r}) \quad (\text{III.21})$$

où $V_{\alpha,j}(\vec{r})$ est le pseudopotentiel créé par l'atome α appartenant à la $j^{\text{ième}}$ cellule unité. La périodicité de $V_{ps}(\vec{r})$ permet de le développer en série de Fourier.

$$V_{ps}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{ps}(\vec{G}) \exp(i \vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (\text{III.22})$$

où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque. L'équation III.21 permet d'écrire:

$$V_{ps}(\vec{G}) = \sum_t S_t(\vec{G}) V_t(\vec{G}) \quad (\text{III.23})$$

où le facteur de forme $V_t(\vec{G})$ est la transformée de Fourier du pseudopotentiel sur les atomes de type t . La structure atomique intervient dans le facteur de structure S pour le type t :

$$S_t(\vec{G}) = \frac{1}{N_t} \sum_{\substack{\alpha_t \in \\ \text{cellule}}} \exp(i \vec{G} \cdot \vec{r}_{\alpha_t}) \quad (\text{III.24})$$

où l'on somme sur les atomes α du type t appartenant à la cellule élémentaire Ω_c (\vec{r}_{α_t} la position atomique). N_t est le nombre d'atomes de type t dans Ω_c et $\sum_t N_t$ est le nombre total d'atomes dans Ω_c .

Nous considérons que le potentiel local a une symétrie sphérique ($V_t(\vec{G})$ ne dépendant que de $q=|\vec{G}|$). Pour calculer les valeurs du facteur de

forme $V_t(\vec{G})$, nous employons l'expression analytique la plus usitée [28]:

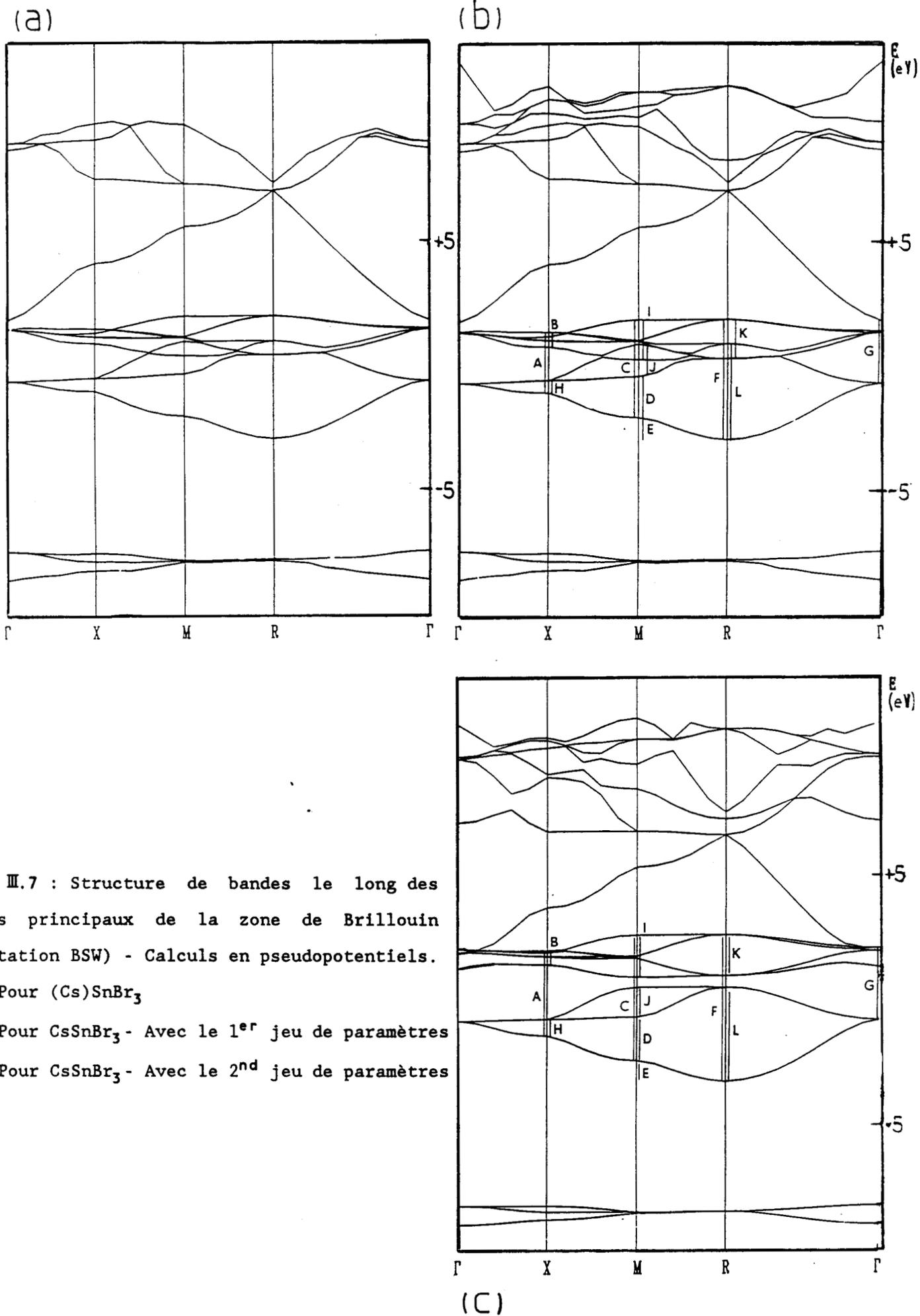
$$V_t(\vec{G}) = \frac{a(q^2-b)}{1 + \exp(c(q^2-d))} \quad (\text{III.25})$$

où a,b,c,d sont des paramètres empiriques.

		a	b	c	d
jeu 1	Cs	0,65	0,46	5,00	-0,15
	Sn	0,742	2,16	0,55	-2,7
	Br	6,35	2,20	0,507	-6,3
jeu 2	Cs	0,65	0,46	5,00	-0,15
	Sn	0,78	2,22	0,50	-2,7
	Br	0,195	2,40	3,00	3,34

Tab.III.3. : Jeux de paramètres de facteurs de forme.

Appliquons maintenant cette méthode au CsSnBr_3 . Les valeurs de paramètres a,b,c,d pour les atomes de Cs, Sn et Br sont déterminés de manière empirique. Nous avons donc utilisé des facteurs de forme trouvés dans la littérature (leur discussion est détaillée à la référence [29]). Comme il existe différentes données pour un même facteur de forme, nous avons étudié leur influence sur la structure électronique. Nous constatons que les variations sur les facteurs de forme du césium et d'étain (dans la limite des données existantes) ne modifient les valeurs d'énergie que de quelques dixièmes d'électronvolts. En ce qui concerne le brome, il faut distinguer deux types de facteurs de forme, donnant des structures de bandes différentes. Mais, point essentiel, quelque soit les variations de facteur introduites, la structure électronique correspond toujours à un semiconducteur à bande interdite nulle. Le tableau III.3 récapitule les valeurs utilisées. Comme en liaisons fortes, nous calculons d'abord le cas de $(\text{Cs})\text{SnBr}_3$ (Fig III.7a), puis celui de CsSnBr_3 (Fig III.7bc) pour les deux types de paramètres du brome. Les tableaux III.4ab comparent les structures de bandes obtenues pour les deux méthodes et pour les deux jeux de paramètres.



(a)	LF	LF Cs	P1
A	2,6	2,6	2,5
B	0,4	0,7	0,7
C	4,0	4,0	4,0
D	1,7	1,7	1,7
E	1,1	1,1	0,9
F	5,0	5,0	5,0
G	2,5	2,5	2,5

(b)	P1	P2
1 ^{er} groupe		
D	1,7	1,7
E	0,9	0,8
H	0,5	0,7
I	1,3	1,2
J	3,9	3,8
2 nd groupe		
B	0,7	0,6
K	1,6	1,6
L	1,6	1,6
autres		
A	2,5	3,4
C	4,0	5,0
F	5,0	6,0
G	2,5	2,9

Tab III.4 : Différences d'énergies en différents points \vec{k} des structures obtenues en liaisons fortes et pseudopotentiel (Fig. III.5 et III.7).

LF : en liaisons fortes pour $(\text{Cs})\text{SnBr}_3$ - Fig. III.5a

LF Cs : en liaisons fortes pour CsSnBr_3 - Fig. III.5b

P1 : en pseudopotentiels avec le premier jeu de paramètres - Fig. III.7b

P2 : en pseudopotentiels avec le second jeu de paramètres - Fig. III.7c

La comparaison des bandes de valence obtenues en liaisons fortes ou en pseudopotentiels est satisfaisante puisque :

* L'allure générale des bandes de valence correspondant au pic A de la densité d'états se retrouve. En pseudopotentiel, ces bandes se séparent en deux groupes plus ou moins éloignés l'un de l'autre (Tab III.4b). Toutefois, quelque soit le jeu de paramètres utilisé, l'allure de chacun des groupes est identique.

* La forme des bandes les plus basses en énergie (pic C de la densité d'états) est la même pour les deux types de calcul.

* L'ordre de grandeur de l'écart entre les pics A et C se retrouve. Rappelons que la position du pic C n'est connue qu'approximativement à cause du niveau Sn^{4d}.

* Les bandes de conduction varient sur une même plage d'énergie (5eV environ) en liaisons fortes et pseudopotentiels, contrairement au calcul en Hückel étendue (20eV environ) et ce, pour les raisons citées au paragraphe III.1.1.

III.2.3. - CONCLUSION DE L'ETUDE DE CsSnBr₃

Le calcul en pseudopotentiel aboutit à la conclusion que le CsSnBr₃ dans la phase pérovskite est un semiconducteur à bande interdite nulle. Mais la conclusion la plus importante concerne la validité de l'extension que nous avons faite de la méthode des liaisons fortes. En effet, la structure des bandes de valence obtenues en pseudopotentiels confirme le bien-fondé de l'introduction d'un rayon de coupure qui nous a fait négliger à juste titre les interactions entre deux atomes de brome et prendre en compte les interactions entre brome et césium. Ces résultats confirment aussi la validité de la décroissance exponentielle des interactions. Maintenant que les tests des extensions apportées à la méthode des liaisons fortes se sont avérés positifs, nous allons les appliquer aux chalcogénures d'antimoine à paire électronique libre.

III.3. - RESULTATS POUR LES CHALCOGENURES

III.3.1. - STRUCTURES DE BANDES

Nous utilisons la méthode des liaisons fortes étendues aux structures cristallographiques complexes (telles que nous l'avons fait au paragraphe III.2.1). Les rayons de coupure sont donnés à la table III.5.

	liaisons	D.C.	R_c	V.P.
SbI ₃	Sb-I	2,87	3,47	oui
		3,32	3,47	oui
	Sb-Sb	4,36	3,72	non
Sb ₂ Te ₃	Sb-Te	2,98	3,58	oui
		3,17	3,58	oui
	Te-Te	3,73	3,44	non
SbTeI	Sb-Te	2,83	3,58	oui
		2,95	3,58	oui
	Sb-I	3,22	3,47	oui
		3,80	3,47	non
TlSbS ₂	Sb-S	2,40	3,09	oui
		2,90	3,09	oui
		3,69	3,09	non
	Tl-S	3,05	3,41	oui
		3,37	3,41	oui
Tl ₃ SbS ₃	Sb-S	2,43	3,09	oui
		3,60	3,09	non
	Tl-S	2,99	3,41	oui
		3,46	3,41	non

Tab III.5 : Rayons de coupure R_c comparés aux distances caractéristiques (D.C.) . La comparaison permet de savoir si les atomes sont voisins proches (V.P.) ou non

Les paramètres d'interaction utilisés sont ceux de la référence [12] et les énergies de l'atome libre $E_{s,p}$ sont celles de Herman et Skillman (Tab III.6) [10]. Les structures de bandes des chalcogénures d'antimoine étudiés sont représentées sur les figures III.8. Elles sont calculées le long des lignes de symétrie des zones de Brillouin réduites. Les figures III.9 décrivent la première zone de Brillouin des matériaux tricliniques (SbTeI et TlSbS₂). La méthode des liaisons fortes est adaptée à la description des bandes de valence mais, comme nous l'avons vu au paragraphe III.1.1, elle est moins performante en ce qui concerne les bandes de conduction. Toutefois ici, les largeurs de bandes interdites que nous obtenons sont proches des valeurs expérimentales mesurées. Le tableau III.7 permet la comparaison des différents résultats. Nous pouvons alors supposer que les premiers niveaux de conduction sont assez bien décrits pour les chalcogénures que nous étudions.

	E_s	E_p
Sb	-14,80	-7,24
I	-19,42	-9,97
Te	-17,11	-8,59
S	-20,80	-10,27
Tl	-9,92	-4,61

Tab III.6. : Energies atomiques [10]

Composés	$E_{g,c}$	$E_{g,e}$
SbI ₃	2,40	2,30
Sb ₂ Te ₃	0,14	0,21
SbTeI	1,32	1,45
TlSbS ₂	1,73	1,77
Tl ₃ SbS ₃	2,12	1,80

Tab.III.7. : Largeurs de bandes interdites calculées $E_{g,c}$ et expérimentales $E_{g,e}$ [30].

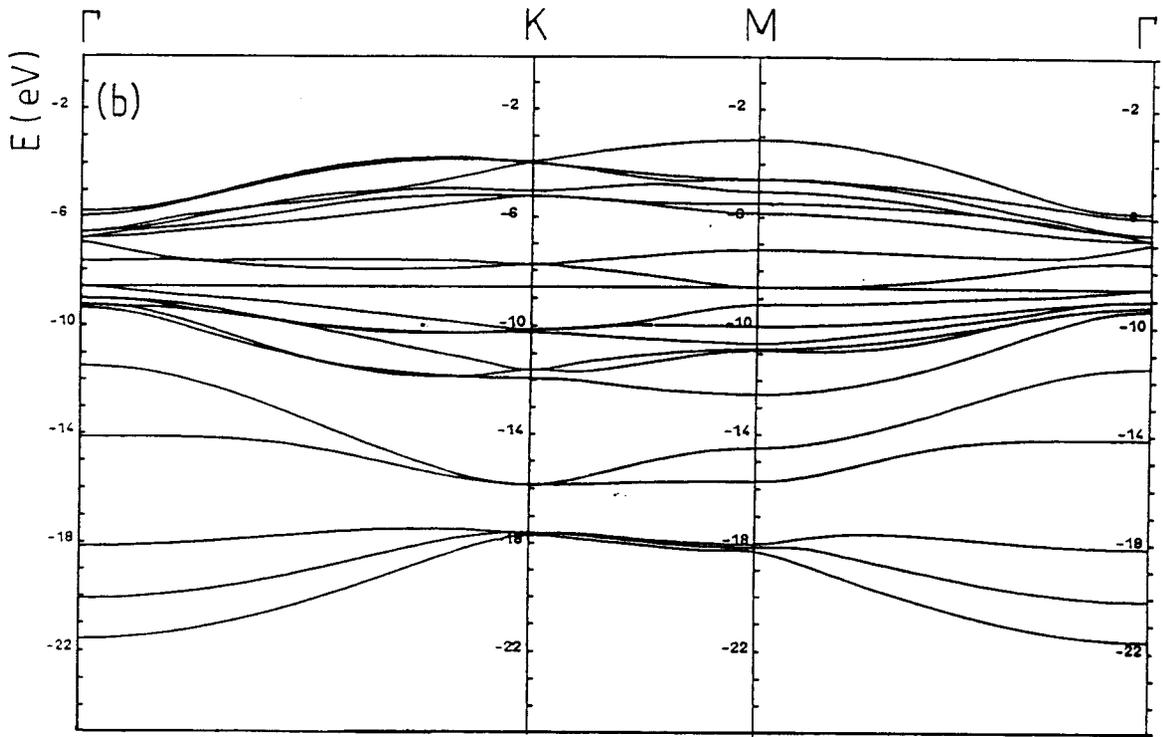
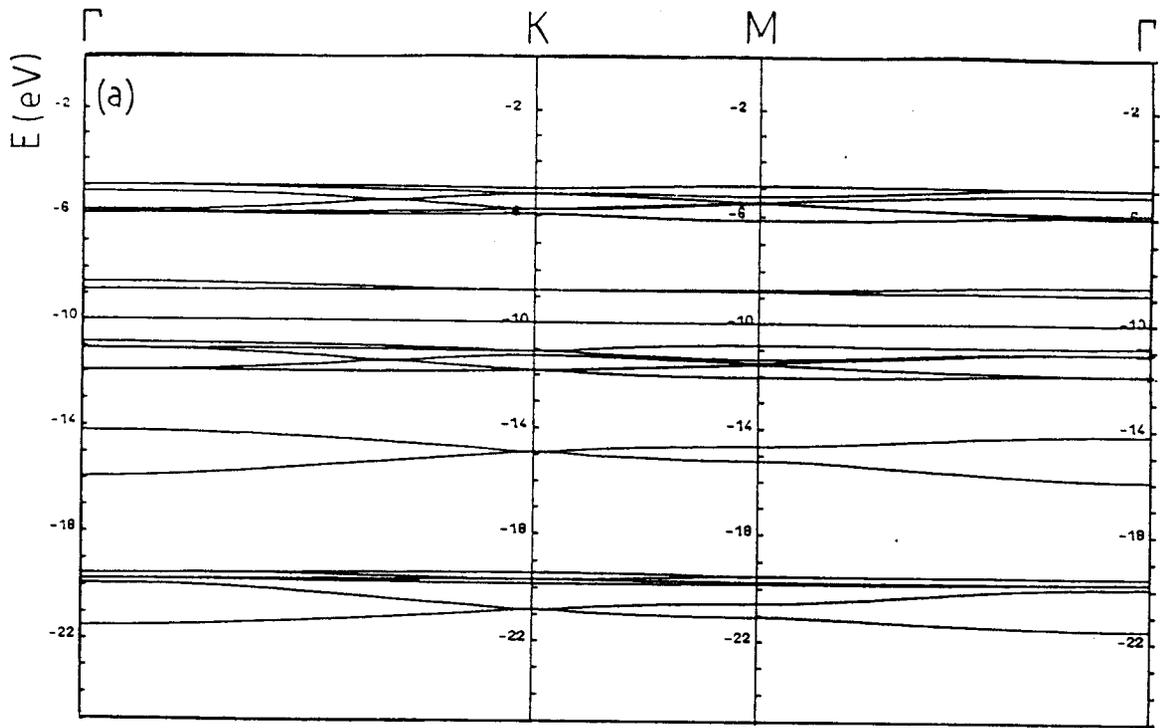


Fig III.8 : a) Pour SbI_3 et b) Pour Sb_2Te_3
 Structure de bandes le long des axes principaux de la zone de Brillouin
 (notation BSW)

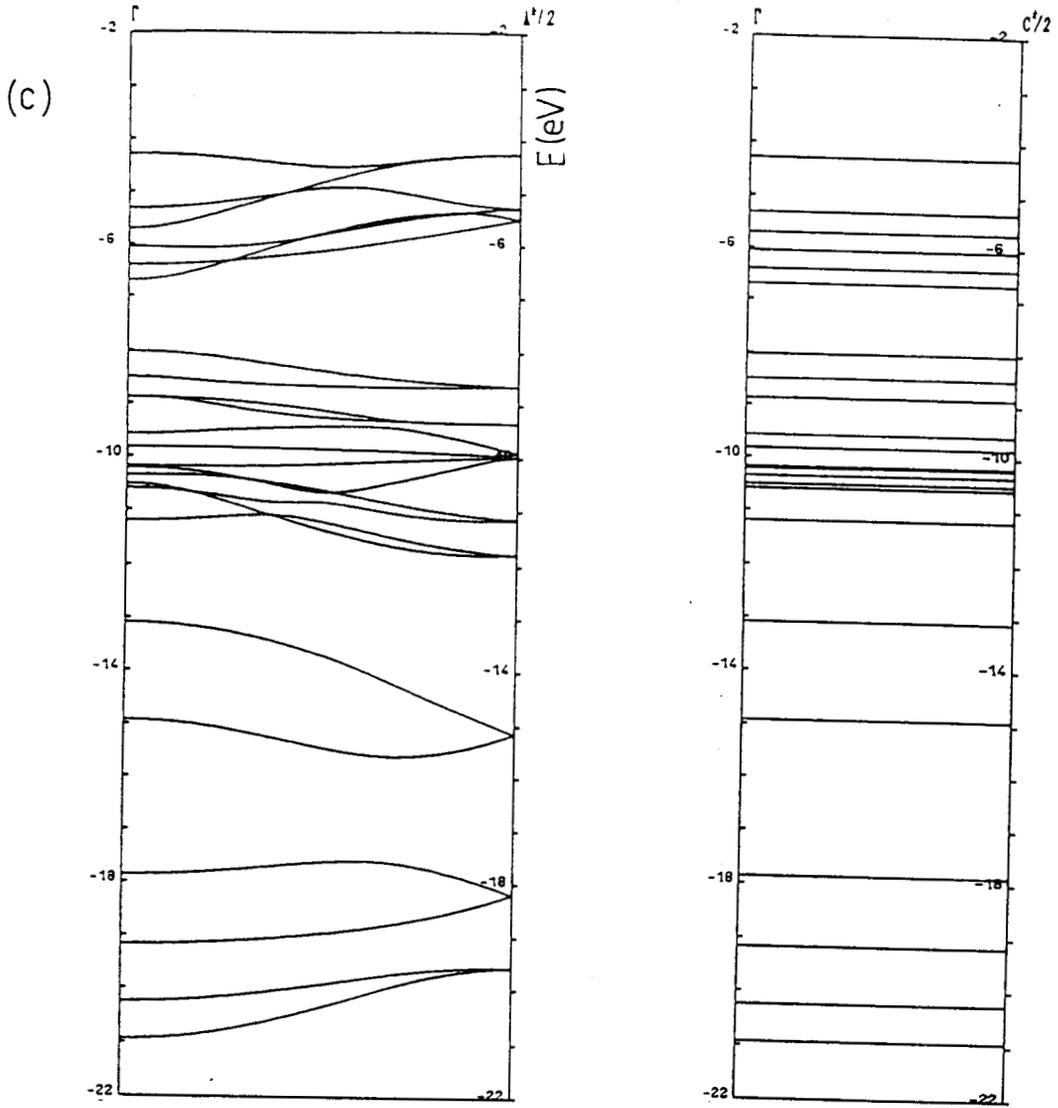


Fig III.8 : c) Pour SbTeI
 Structure de bandes le long des axes principaux de la zone de Brillouin
 (cf Fig III.9a ci-dessous)

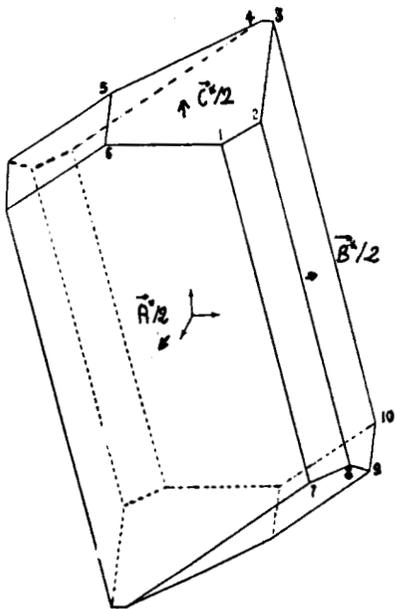


Fig III.9 a) : zone de Brillouin
 de SbTeI

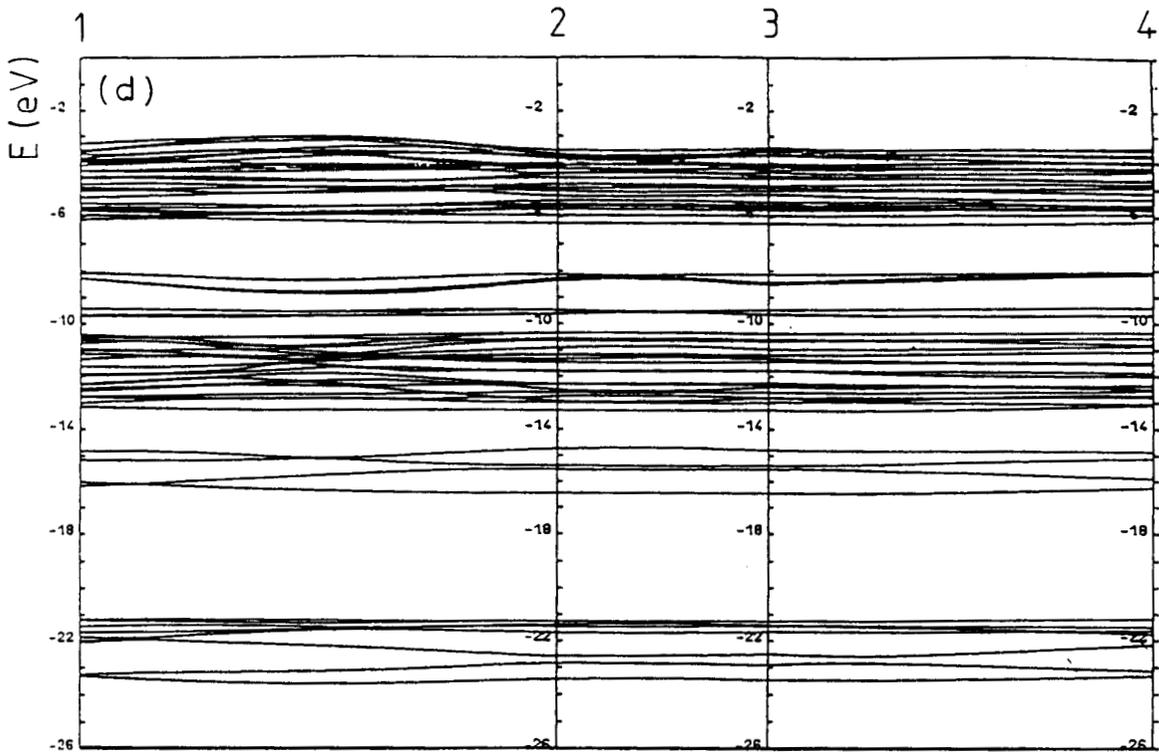


Fig III.8 : d) Pour TlSbS_2

Structure de bandes le long des axes principaux de la zone de Brillouin
(cf Fig III.9b ci-dessous)

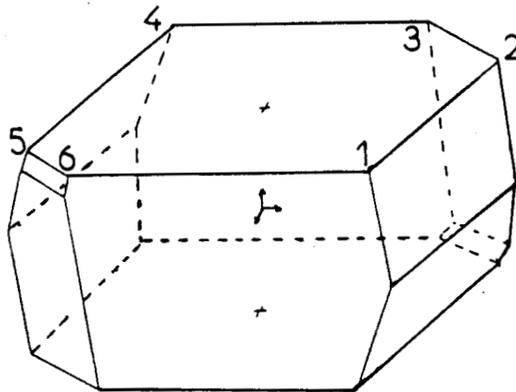


Fig III.9 b) : zone de Brillouin
de TlSbS_2

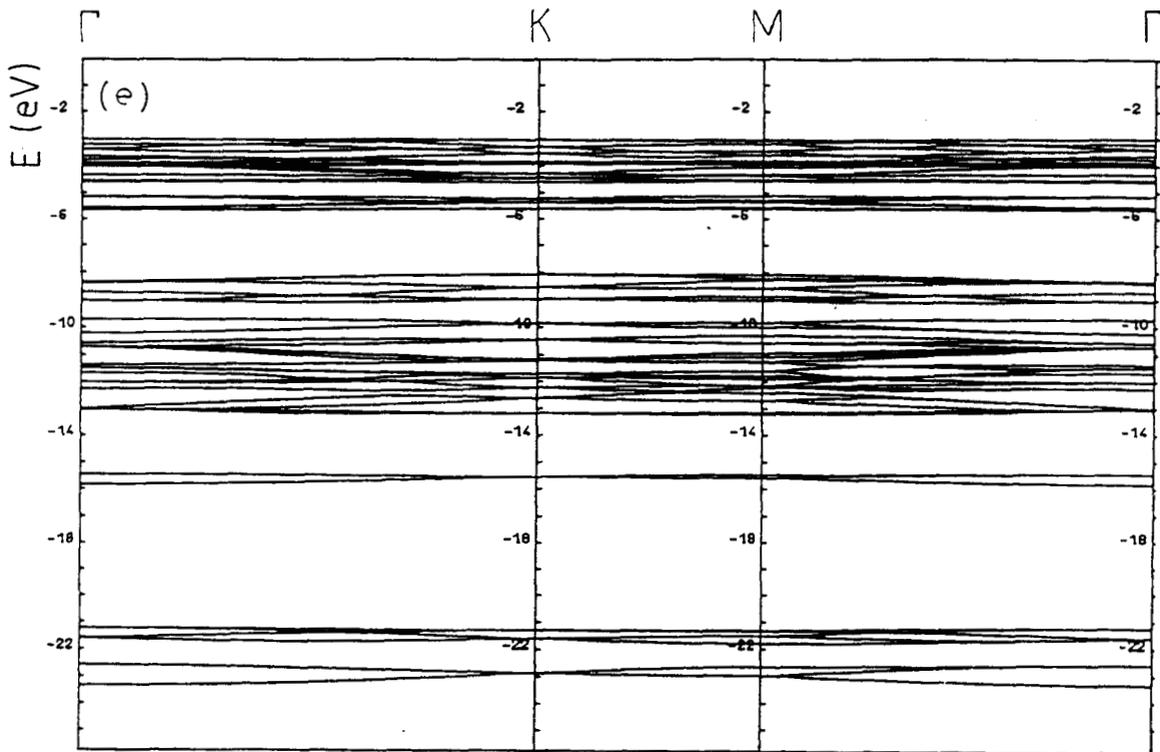


Fig III.8 : e) Pour Tl_3SbS_3

Structure de bandes le long des axes principaux de la zone de Brillouin (notation BSW)

III.3.2. - DENSITES D'ETATS

Nous disposons pour ces chalcogénures de spectres de photoémission intégrée XPS et UPS (Ann.2). Ces spectroscopies donnent l'image expérimentale des densités d'états électroniques occupés. Il est intéressant de calculer ces densités pour les confronter aux spectres expérimentaux. Pour cela, nous utilisons un simple découpage de la zone de Brillouin réduite en attribuant à chaque point \vec{k} son poids $g(\vec{k})$ (celui-ci correspond à la symétrie du point). Nous obtenons $N(E)$, densité d'états intégrée sous la forme:

$$N(E) = \sum_{\vec{k} \in ZBR} g(\vec{k}) n(\vec{k}, E) \quad (\text{III.26})$$

où $n(\vec{k}, E)$ correspond au nombre de niveaux d'énergie entre E et $E+dE$. Pour faciliter la comparaison avec le spectre expérimental, l'élargissement dû à

la fonction d'appareillage est pris en compte sous la forme d'une gaussienne. La densité $N_c(E)$ obtenue est la convolution de $N(E)$ avec la fonction gaussienne de largeur σ (incertitude expérimentale), soit:

$$N_c(E') = \int_{-\infty}^{+\infty} n(E) \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E-E')^2}{2\sigma^2}\right) dE \quad (\text{III.27})$$

Dans chaque cas, nous vérifions la convergence des résultats suivant le nombre de points \vec{k} utilisés pour le découpage de la zone de Brillouin par comparaison des formes de densités obtenues (mêmes positions et largeurs de pics) en faisant coïncider les hauts de bandes de valence (vers 7eV).

Comparons à présent les résultats théoriques aux spectres expérimentaux. Le spectre de photoémission de Sb_2Te_3 (Fig III.10a) est obtenu par Thuler *et al.* [31] par rayonnement synchrotron monochromatisé pour $h\nu=70\text{eV}$. Cette technique permet des résolutions fines de l'ordre de 0,34eV [31]. La largeur totale du spectre est en accord avec la largeur de la densité d'états théorique. Les structures principales se retrouvent (pics P1-4). Nous décelons même la présence des épaulements (E1-3). La correspondance entre spectres expérimentaux et densités théoriques est très satisfaisante.

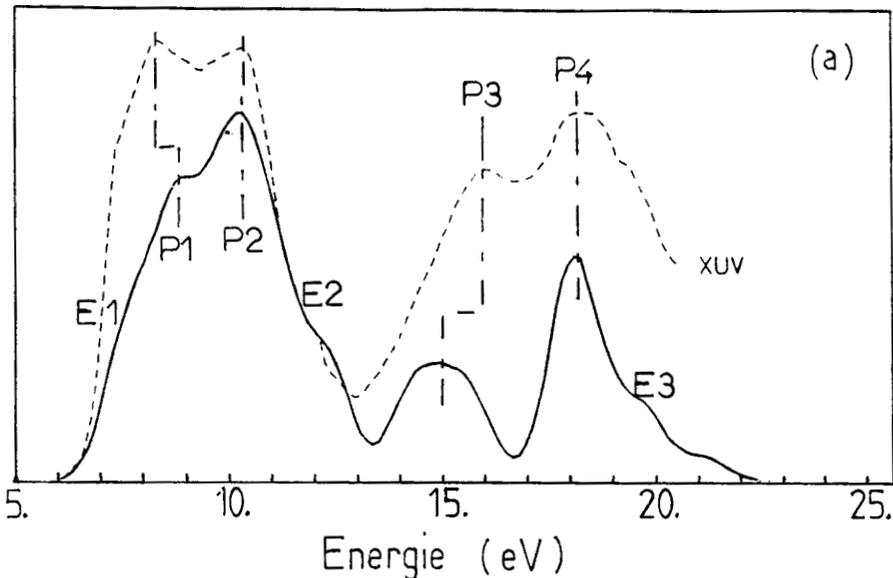


Fig III.10 : Densités d'états théoriques des bandes de valence (convoluées à une gaussienne de largeur $\sigma=0,25\text{eV}$) et spectres de photoémission intégrée.

a) Sb_2Te_3

Les figures III.10bc présentent les spectres relevés par E. Beaurepaire (Université de Strasbourg). Les spectres XPS (raies $AlK\alpha$ non monochromatisées) ont une résolution de l'ordre de 1 eV tandis que celle des spectres UPS (raies HeI non monochromatisées) est de l'ordre de quelques dixièmes d'électronvolts. Pour permettre une comparaison aisée aussi bien avec les spectres XPS qu'avec les spectres UPS, les densités d'états théoriques représentés sont le résultat de la convolution avec une gaussienne d'écart type $\sigma=0,25\text{eV}$. C'est pourquoi, lors de la confrontation avec les spectres XPS il faut avoir présent à l'esprit que les détails de forme seraient "effacés" par une convolution avec une gaussienne de largeur $\sigma=1\text{eV}$.

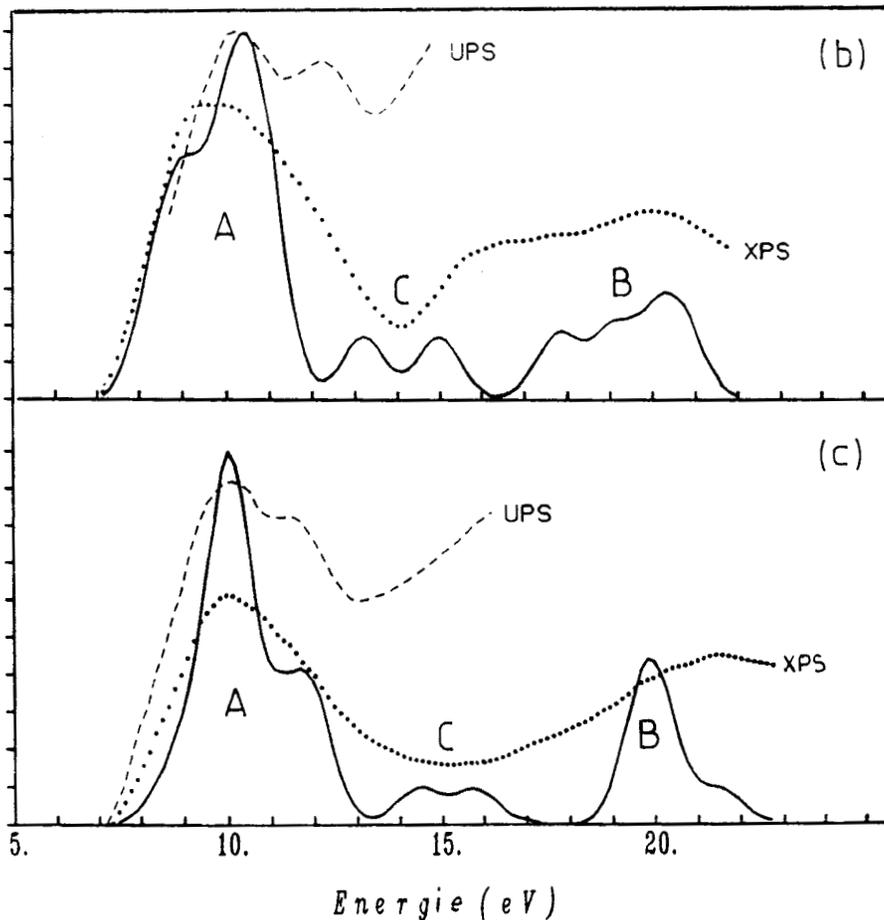


Fig III.10 : Densités d'états théoriques des bandes de valence (convoluées à une gaussienne de largeur $\sigma=0,25\text{eV}$) et spectres de photoémission intégrée.

b) SbTeI c) SbI₃

Pour SbTeI et SbI_3 , la largeur de la bande de valence est respectée (comparaisons entre les spectres XPS et les densités théoriques). Les spectres XPS présentent deux structures principales (A,B) mais le manque de résolution expérimentale autorise toutefois la présence d'une troisième (C). En effet, les structures C possèdent un caractère majoritaire s(Sb) (cf §.III.3.3 et Fig III.12). Leur amplitude est donc d'autant plus faible que l'effet des sections efficaces (Ann 2 Tab A.2.1) pour une émission à 1487eV tend à réduire cette amplitude par rapport aux structures A et B. Elles ne peuvent donc être résolues. Le spectre UPS donne quant à lui les détails (P1,P2) des structures A dont la largeur correspond bien à la théorie.

Pour TlSbS_2 et Tl_3SbS_3 , la présence des niveaux Tl5d au bas de la bande de valence (Tl5d 3/2 =15,64eV et Tl5d53/2 =-13,43eV) [32] perturbe les spectres dans cette région comme le montre la figure III.11. De plus, les raies ne sont plus monochromatisées. Il y a donc apparition, due aux satellites $\text{AlK}\alpha_{2,3}$ des niveaux Tl5d en haut de la bande de valence. Les spectres HeI ont aussi été relevés par E.Beaurepaire. Seuls les hauts de bandes de valence peuvent être comparés à l'expérience. La superposition des spectres avec les résultats théoriques (Fig III.10d-e) montre un bon accord aussi bien pour TlSbS_2 que pour Tl_3SbS_3 .

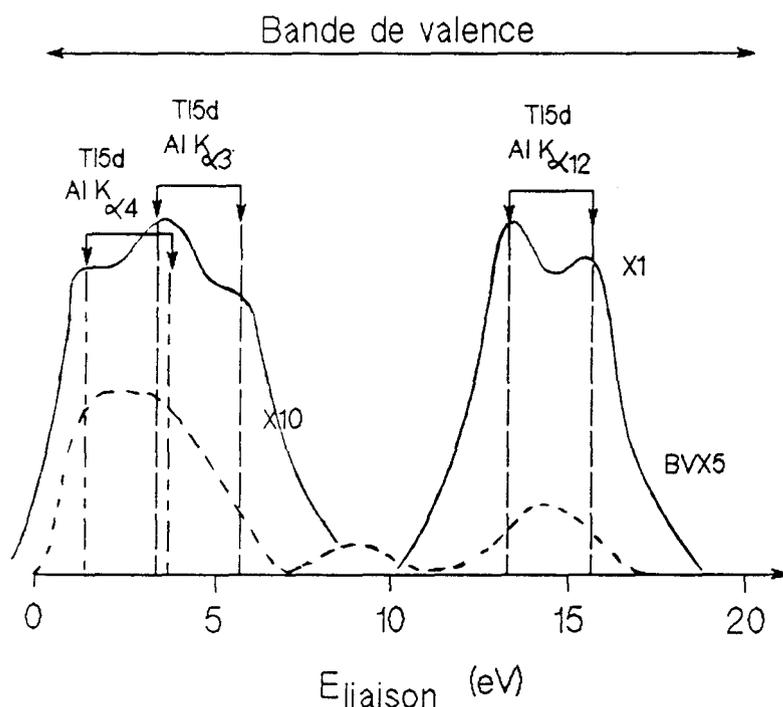


Fig III.11 : Effet des niveaux Tl5d sur les spectres de photoémission intégrée XPS relevés à l'aide d'une raie $\text{AlK}\alpha$ non monochromatisée.

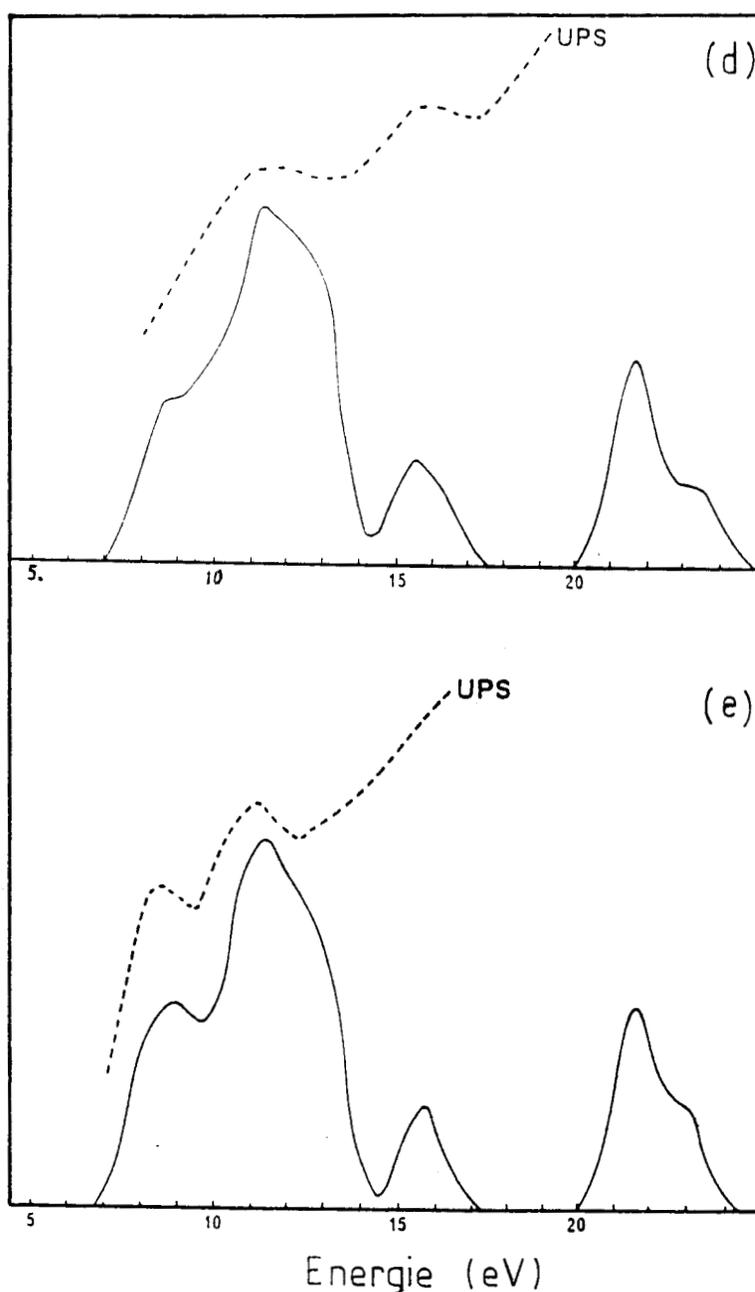


Fig III.10 : Densités d'états théoriques des bandes de valence (convoluées à une gaussienne de largeur $\sigma=0,25\text{eV}$) et spectres de photoémission intégrée.

d) TlSbS₂ e) Tl₃SbS₃

Dans les cinq cas, la théorie décrit la bande de valence de manière satisfaisante par rapport aux informations que nous apportent les différents spectres de photoémission, en tenant compte de leur résolution et de l'effet des sections efficaces de photoémission.

III.2.3. - DENSITES PARTIELLES s(Sb)

En ce qui concerne l'étude de la paire électronique libre $E(\text{Sb})$, nous pouvons calculer $N_{s, \text{Sb}}(E)$, la densité partielle de caractère s sur les atomes d'antimoine. La fonction d'onde du système $\Psi_{\vec{k}, n}(\vec{r})$ s'exprime comme une combinaison linéaire des ondes de Bloch $\Phi_{\vec{k}, i\alpha}(\vec{r})$ (eq III.11) où i représente l'atome et α la symétrie de l'orbitale. La proportion de caractère s(Sb) de l'état $E(\vec{k}, n)$ est alors:

$$\sum_{i=\text{Sb}} |c_{i s}(\vec{k}, n)|^2 = \sum_{i=\text{Sb}} | \langle \Phi_{\vec{k}, i s} | \Psi_{\vec{k}, n} \rangle |^2 \quad (\text{III.28})$$

où l'on somme sur les atomes d'antimoine appartenant à la cellule unité. La densité partielle $N_{s, \text{Sb}}(E)$ s'exprime comme:

$$N_{s, \text{Sb}}(E) = 2 \sum_{\vec{k} \in \text{ZBR}} g(\vec{k}) n(\vec{k}, E) \sum_{i=\text{Sb}} |c_{i s}(\vec{k}, n)|^2 \quad (\text{III.29})$$

où $g(\vec{k})$ correspond à la symétrie du point \vec{k} dans la zone de Brillouin réduite (ZBR) et $n(\vec{k}, E)$ le nombre de niveaux d'énergie entre E et $E+dE$. Comme expliqué au paragraphe III.3.2., cette densité partielle est ensuite convoluée à une gaussienne (eq III.27).

Les figures III.12 présentent les densités d'états partielles $N_{s, \text{Sb}}(E)$ et totale $N(E)$ pour la bande de valence. Dans tous les cas, la densité d'états située vers -15eV correspond essentiellement à l'orbitale 5s(Sb). Contrairement aux schémas énergétiques proposés en physicochimie (Fig I.12), la position de ce pic n'évolue pas de manière notable avec l'activité stéréochimique. En particulier, dans le cas de Sb_2Te_3 , le pic principal de densité 5s(Sb) ne se situe pas en haut de la bande de valence, bien que la largeur de bande interdite soit très faible. Enfin, ce niveau de paire libre se couple légèrement avec les autres orbitales. Notons que cette hybridation est plus importante dans le cas de Sb_2Te_3 et SbTeI pour lesquels l'éclatement quadrupolaire est négatif. Ceci correspond à l'influence du chalcogène (le tellure) associé à l'atome d'antimoine; influence qui a été constatée lors de la construction de l'axe vertical du diagramme ternaire des liaisons (§ I.3.3 - Fig I.11).

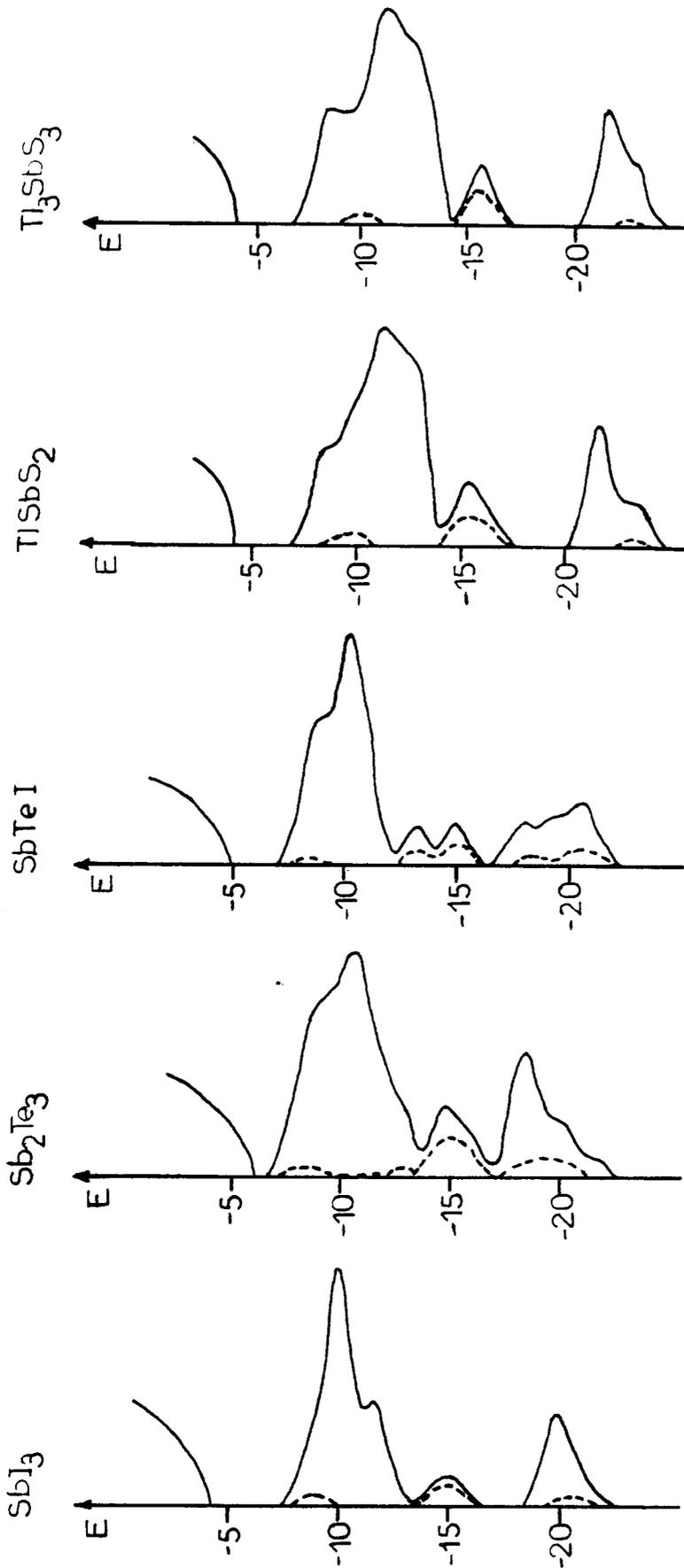


Fig III.12 : Densités d'états théoriques partielles 5s(Sb) (traits pointillés) et totales (traits pleins).

III.4. - AUTRES APPLICATIONS DE LA NOTION DE RAYON DE COUPURE

Deux occasions se sont présentées d'étendre au cas des siliciures de métaux de transition la notion de rayon de coupure R_c que nous avons introduit (§.III.1.3). Il s'agit de CoSi_2 et des siliciures de titane.

III.4.1. - STRUCTURE DE BANDES DE CoSi_2

Pour le CoSi_2 , Lambrecht *et al.* [33] ont calculé une structure de bandes en utilisant la méthode [34,35] LMTO (Linear Muffin Tin Orbital) avec l'approximation ASA (Atomic Sphere Approximation) [36]. En ce qui nous concerne, nous utilisons la méthode des liaisons fortes telle que nous l'avons étendue aux chalcogénures. Les valeurs des énergies atomiques sont reportées au tableau III.8. Nous reprenons les mêmes lois d'interaction entre orbitales s et p ainsi que les mêmes valeurs de paramètres η (§.III.1.3). Afin de rester cohérents, nous utilisons pour les interactions des orbitales d avec les s et p, les lois et paramètres proposés par Harrison [3]:

$$H_{\alpha\beta}(d) = \frac{\hbar^2}{m} \eta_{\alpha\beta} \left(\frac{r_d^3}{d^7} \right)^{1/2} \quad (\text{III.30})$$

$$\eta_{s,d\sigma} = -3,16 \quad \eta_{p,d\sigma} = -2,95 \quad \eta_{p,d\pi} = 1,36 \quad (\text{III.31})$$

où r_d est un paramètre ajusté par Harrison, dépendant de l'atome de transition considéré. Pour le cobalt, r_d est égal à 0,76Å.

	Si [10]	Co [36]
E_s	-14,24	
E_p	-07,03	
E_d		-08.74

Tab III.8 : Energies atomiques pour CoSi_2 .

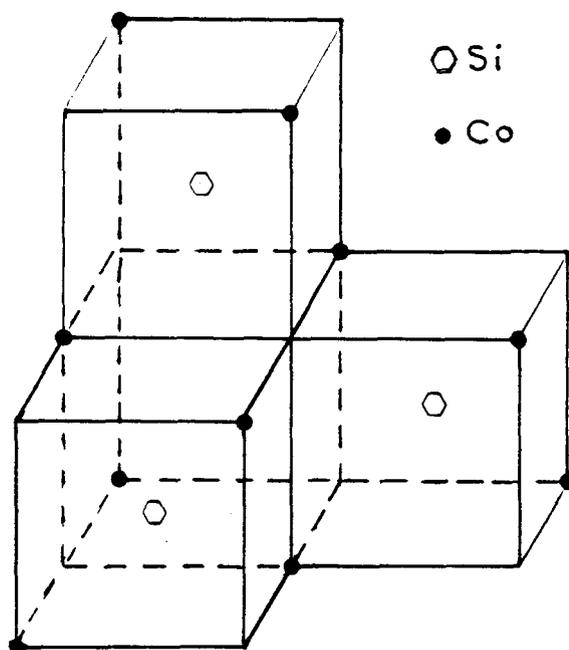


Fig III.13 : Structure fluorite de CoSi_2

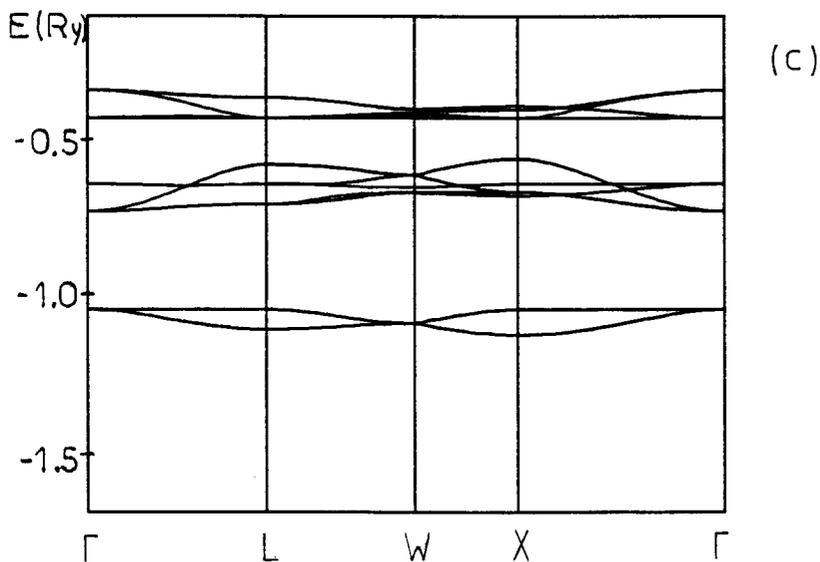
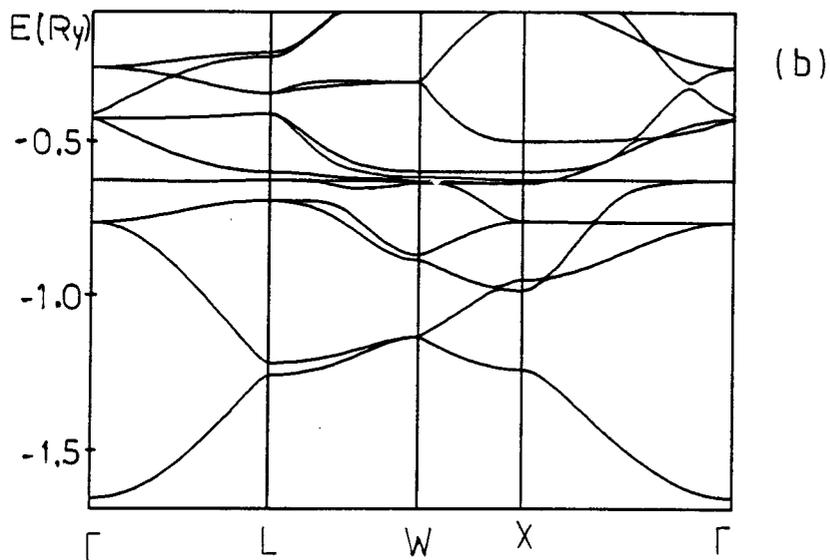
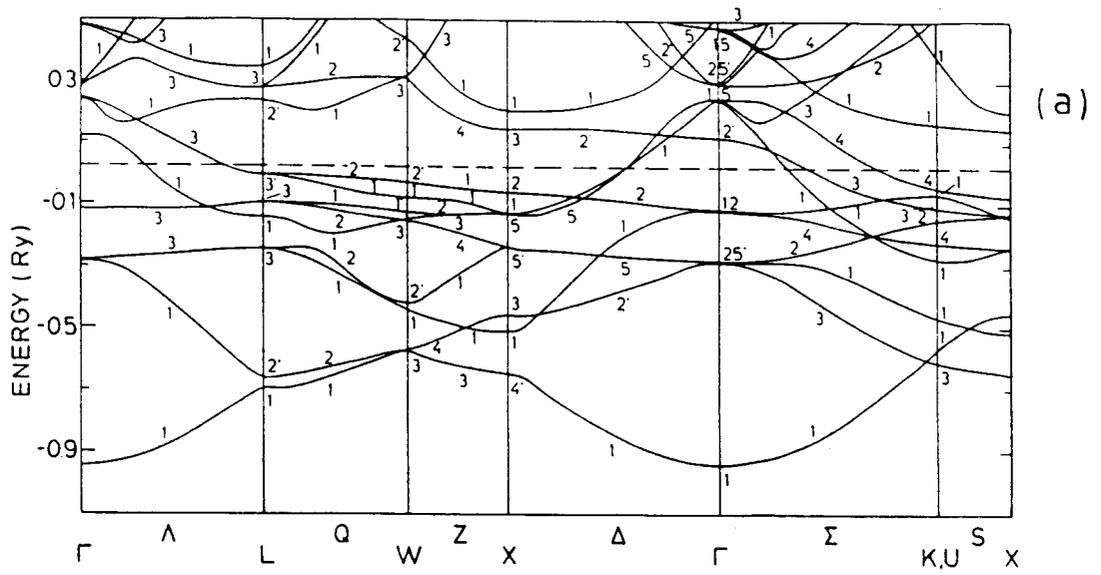
La structure fluorite (prototype CaF_2 ; groupe O_h^F) de CoSi_2 est représentée à la figure III.13. Les atomes de cobalt ont six voisins silicium à $2,323\text{\AA}$. Les atomes de Silicium ont quatre premiers voisins Co et six voisins Si à $2,682\text{\AA}$. Les silicium sont donc seconds voisins entre eux. Mais, comme la distance entre ces atomes est inférieure au rayon de coupure $R_c(\text{Si},\text{Si})=3,108\text{\AA}$, nous devons prendre en compte les interactions Si-Si dans le calcul de la structure électronique. Les figures III.14bc permettent la comparaison entre structures de bandes en liaisons fortes sans, puis avec interactions Si-Si. De l'observation des figures III.14a et III.14b, nous pouvons conclure que les résultats obtenus en ne négligeant pas les interactions Si-Si sont en très bon accord avec ceux obtenus par Lambrecht *et al.* en utilisant une méthode beaucoup plus complexe.

Page suivante:

Fig III.14 : Structure de bandes de CoSi_2 le long des axes principaux de la zone de Brillouin (notation BSW).

- a) en LMT0-ASA [33]
- b) en liaisons fortes sans interactions entre atomes de silicium
- c) en liaisons fortes avec interactions entre atomes de silicium

Fig III.14



III.4.2. - SPECTRES AUGER DES SILICIURES DE TITANE

La caractérisation physique et la compréhension de la formation des interfaces métal-semiconducteur se révèle très importante pour l'industrie microélectronique [38-40]. Le dépôt de titane sur des surfaces de silicium pour différentes conditions de températures et d'épaisseur a été étudié dans notre laboratoire par X.WALLART [41], principalement par spectrométrie Auger (transition $L_{2,3}VV$ du silicium, Ann 3). Les conclusions obtenues à partir des résultats expérimentaux nous ont amenés à effectuer le calcul des spectres Auger de ces matériaux.

Les siliciures de titane susceptibles d'être présents en surface sont: $TiSi$, $TiSi_2$ et Ti_5Si_3 . Ces matériaux sont structuralement complexes (Ann.1). Nous employons la méthode des liaisons fortes en utilisant les mêmes lois et paramètres que pour $CoSi_2$ (avec $r_d=1,08\text{\AA}$ pour la titane dans l'équation III.30). Les énergies atomiques sont reportées au tableau III.9. Les densités d'états partielles sur le silicium $N\alpha(E)$ sont calculées à partir de l'équation III.29. Ces résultats sont ensuite utilisés dans le calcul du spectre Auger du silicium puisque l'intensité Auger peut s'écrire comme une combinaison linéaire de convolutions des densités d'états partielles [42]:

$$I(E) \propto a_{ss} N_s(E)*N_s(E) + a_{sp} N_s(E)*N_p(E) + a_{pp} N_p(E)*N_p(E) \quad (\text{III.32})$$

Les paramètres a_{ij} sont transférés du silicium [43]:

$$a_{ss}=0 \quad a_{sp}=0,22 \quad a_{pp}=1,00 \quad (\text{III.33})$$

	Si [10]	Ti [36]
E_s	-14,24	
E_p	-07,03	
E_d		-04,86

Tab III.9 : Energies atomiques pour les siliciures de titane.

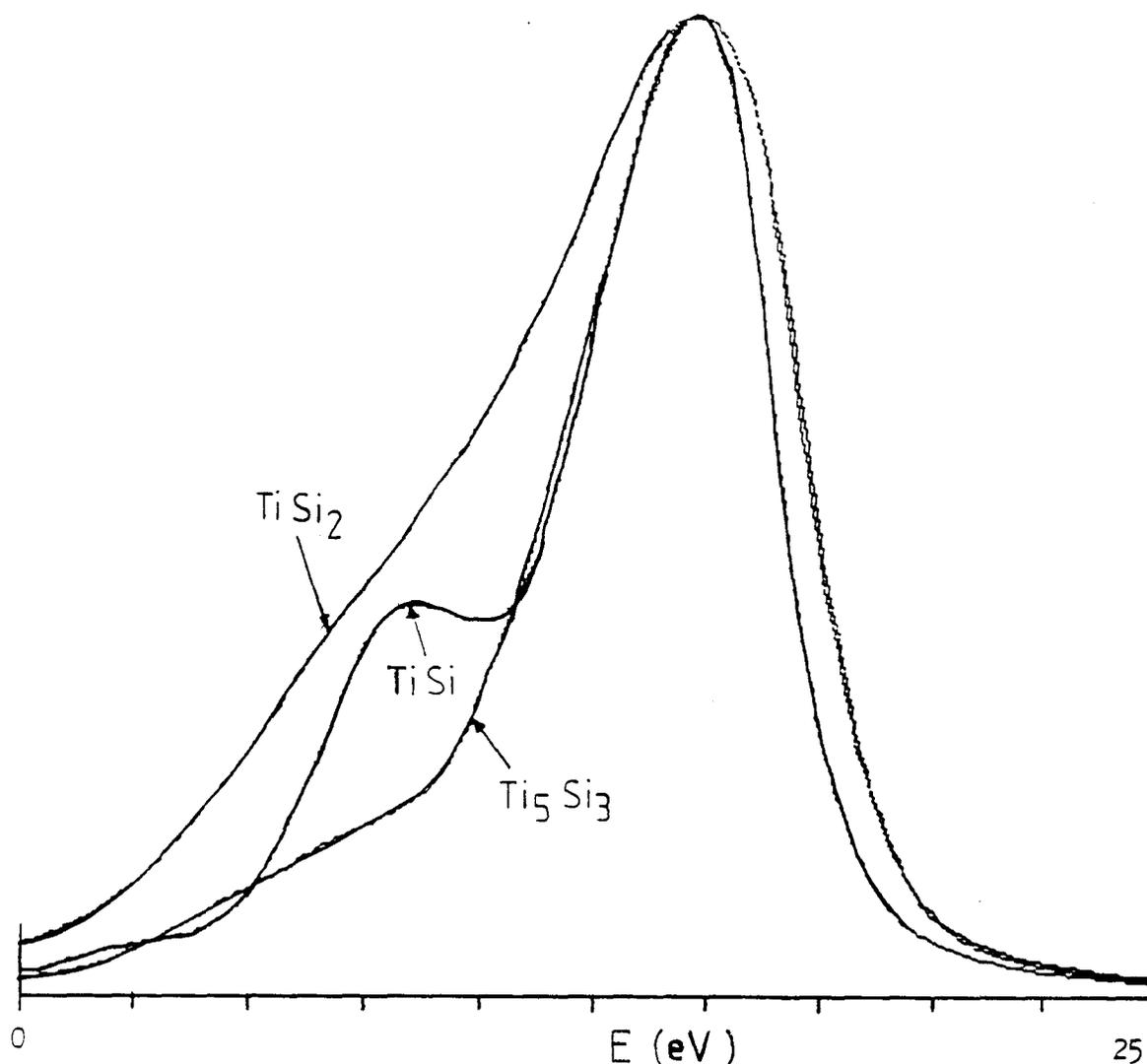


Fig III.15 : Spectres Auger théoriques des siliciures de titane massifs.

La figure III.15 donne les spectres Auger théoriques pour les trois matériaux. Les figures III.16 comparent les spectres théoriques et expérimentaux pour les trois conditions de dépôt suivantes:

a) Après chauffage de 10' à 400°C d'une couche de 70Å de titane déposée sur du silicium à 25°C. Des évidences expérimentales [44] n'autorisent que l'obtention d'une épitaxie locale de TiSi₂. Il y a une bonne correspondance entre le spectre expérimental et celui que nous obtenons pour TiSi₂ (Fig III.16a).

b) Après dépôt de $5 \cdot 10^{15}$ atomes de Ti par cm², à 25°C. L'interface se compose de phases locales de Ti₅Si₃ et TiSi. La figure III.16b permet la comparaison du spectre expérimental et de l'intensité

$$I = c_1 I(\text{TiSi}) + c_2 I(\text{Ti}_5\text{Si}_3) \quad (\text{III.34})$$

où $I(C)$ est l'intensité théorique du spectre du composé C pur et les paramètres c_1 et c_2 (Tab III.10) respectent les contraintes expérimentales. Il y a un bon accord de forme entre les deux courbes.

c) Après chauffage à 300°C pendant 10' d'un film de Ti déposé à 25°C sur du silicium. Dans ce cas, la diffusion du silicium ajoute à I (eq III.34) la contribution de $I(\text{Si})$ pour donner:

$$I = c_1 I(\text{TiSi}) + c_2 I(\text{Ti}_5\text{Si}_3) + c_3 I(\text{Si}) \quad (\text{III.35})$$

Comme spectre Auger du silicium, nous utilisons le spectre expérimental. Là encore, il y a une bonne corrélation entre spectre expérimental et théorique (Fig III.16c).

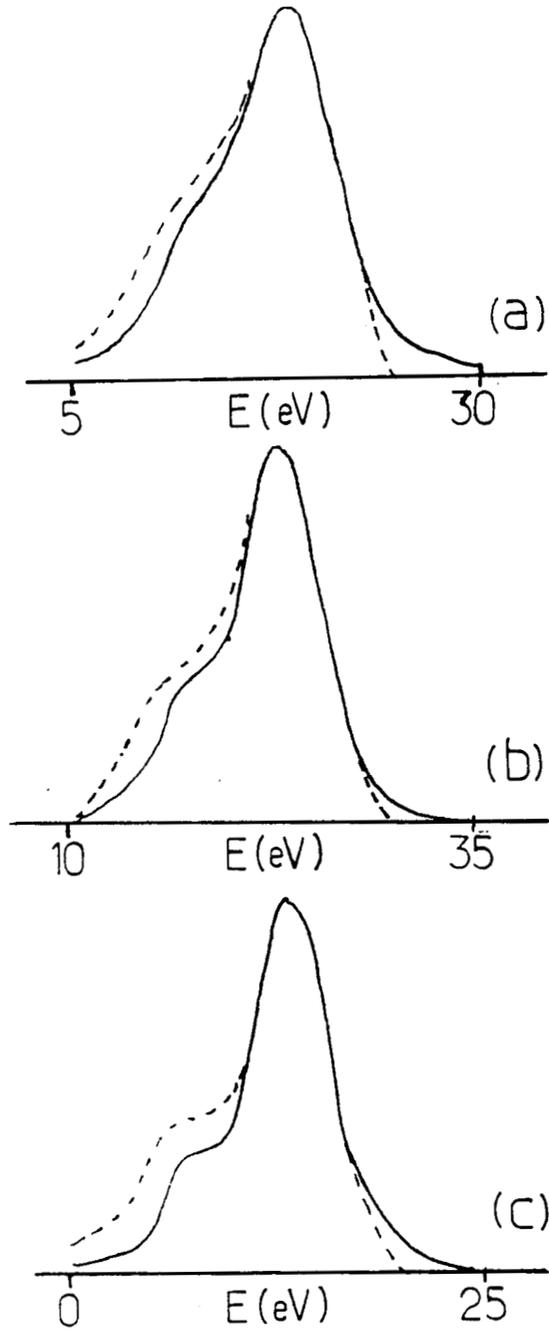
Cas	c_1	c_2	c_3
2)	0,5	0,5	-
3)	0,304	0,456	0,24

Tab III.10 : Valeur des coefficients d'intensité correspondant à la composition de l'interface.

Ces calculs nous ont ainsi permis de mettre au point une analyse fine de la forme des raies Auger. L'étude théorique suppose à l'interface un mélange de cristaux des différents composés (TiSi , Ti_5Si_3 et Si) mais les résultats restent identiques si l'interface est amorphe avec des environnements locaux identiques à ceux des cristaux considérés. Là encore, nos résultats montrent que les liaisons entre silicium doivent être prises en compte dans le calcul de la structure électronique quand la distance inter-silicium est inférieure au rayon de coupure $R_c(\text{Si},\text{Si})$. D'autre part, ces résultats montrent aussi la validité de la notion de rayon de coupure pour les liaisons avec les atomes de titane.

Cette généralisation du rayon de coupure confirme sa validité dans le modèle que nous utilisons. Il permet d'appréhender rapidement l'importance de la liaison, que ce soit sur des structures simples (CsSnBr_3 ; Si-Si dans CoSi_2) ou sur des structures complexes où l'environnement atomique est difficilement abordable sans l'aide de cet outil.

Fig III.16 : Spectres Auger théoriques (pointillés) comparés aux spectres expérimentaux (traits pleins) pour les conditions d'obtention a), b) et c).



III.5. - MODELES MOLECULAIRES DES CHALCOGENURES

Nous désirons maintenant réaliser un calcul simplifié de la structure électronique des chalcogénures d'antimoine que nous étudions. Ce calcul a pour but de mettre en évidence les paramètres importants dans la construction des bandes. Pour cela, nous utilisons des modèles moléculaires. Cette méthode a déjà parfaitement fait ses preuves dans de nombreux cas (dont par exemple, les semiconducteurs covalents [44]). Rappelons en d'abord les principes généraux.

III.5.1 - PRINCIPES DE CONSTRUCTION DES MODELES

Le principe de cette méthode repose sur l'idéalisation de la structure atomique du matériau considéré, c'est à dire l'obtention de géométries simples (tétraèdres, octaèdres...) en "redressant" les angles dans la mesure du possible ($86^\circ \rightarrow 90^\circ$ par exemple) et en moyennant la distance entre voisins. Le matériau est alors décrit comme une combinaison de systèmes moléculaires. La méthode utilise l'approximation des liaisons fortes et une base minimale d'orbitales (cf §.III.1.1). Il est alors possible, ayant une structure simplifiée, de choisir une base d'orbitales telle que l'ensemble des éléments H_{ij} de l'Hamiltonien soit dominé par quelques éléments seulement. Ceux-ci correspondent en général aux liaisons interatomiques principales. L'approximation moléculaire consiste alors à négliger les autres H_{ij} . Elle permet d'obtenir une structure sous forme de niveaux. Comme le modèle décrit un système de N molécules, la dégénérescence des niveaux est de l'ordre de N . Mais l'introduction de couplages plus faibles élargira ces niveaux en bandes d'énergie.

Avant d'appliquer cette méthode aux chalcogénures d'antimoine, nous rappelons à titre d'exemple le modèle moléculaire utilisé dans le cas plus simple des semiconducteurs covalents. Pour ces matériaux, la structure est déjà idéale. L'environnement d'un atome est parfaitement tétraédrique. Au lieu d'utiliser pour chaque atome i les quatre orbitales $s_i, p_{xi}, p_{yi}, p_{zi}$ (Fig III.17a), il est préférable de construire quatre orbitales sp^3 respectant la symétrie des liaisons. Ces orbitales (Fig III.17c) sont alors définies par:

$$\varphi_{ij} = \frac{1}{2} \left(s_i + \sqrt{3} p_{ij} \right) \quad (\text{III.36})$$

où p_{ij} est une combinaison linéaire des $p_{x,y,z;i}$ telle que l'orbitale positive pointe de l'atome i vers son voisin j (Fig III.17b). Les éléments les plus importants de l'Hamiltonien écrit dans la base des φ_{ij} sont de deux types:

* les éléments diagonaux

$$\langle \varphi_{ij} | H | \varphi_{ij} \rangle = \frac{1}{4} (E_s + 3 E_p) = \bar{E} \quad (\text{III.37})$$

où les $E_{s,p}$ sont les énergies atomiques.

* les interactions les plus fortes entre orbitales pointant l'une vers l'autre:

$$\langle \varphi_{ij} | H | \varphi_{ji} \rangle = -\beta \quad (\text{III.38})$$

Le cristal est alors considéré comme un ensemble de molécules diatomiques (ij) d'orbitales φ_{ij} et φ_{ji} . L'Hamiltonien s'écrit dans cette base:

$$H = \begin{pmatrix} \bar{E} & -\beta \\ -\beta & \bar{E} \end{pmatrix} \quad (\text{III.39})$$

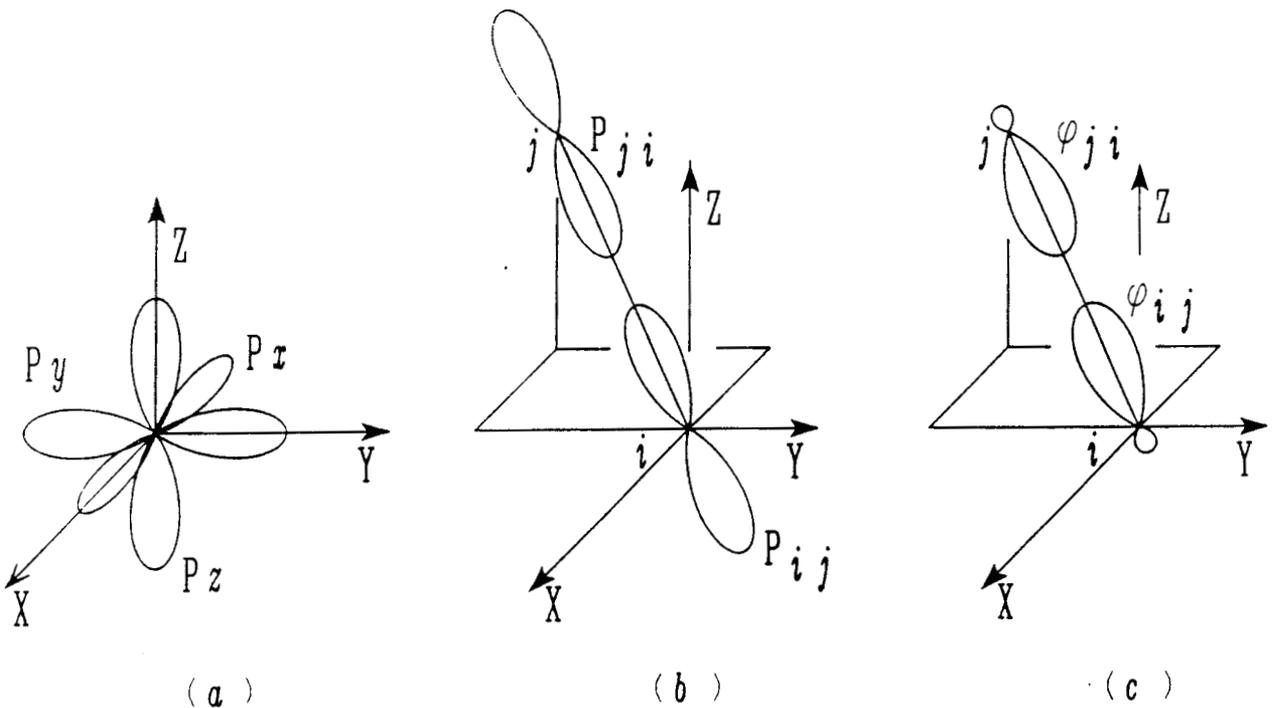


Fig III.17 : Hybridation des orbitales atomiques.

Chaque molécule correspond à une paire de niveaux liant et antiliant d'énergie $E = \bar{E} \pm \beta$ (Fig III.18a). Notons que la position de ces niveaux dépend de la distance entre les atomes (terme β) mais aussi de l'écart énergétique entre les niveaux atomiques concernés, ce qui n'apparaît pas dans l'exemple puisque les atomes sont de même type. L'introduction de couplages plus faibles élargit ces niveaux en bandes (Fig III.18b).

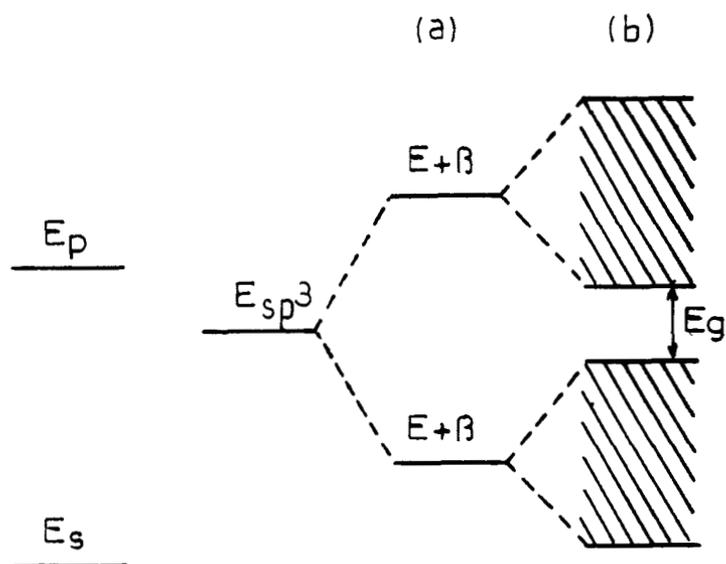


Fig III.18 : Modèle moléculaire d'un semiconducteur covalent tétraédrique
a) niveaux liants et antiliant b) élargissement en bandes.

III.5.2 - APPLICATION AUX CHALCOGENURES

Les cinq phases que nous étudions ont une structure atomique plus difficile à aborder simplement. Là encore, nous nous appuyons sur les travaux réalisés par les physicochimistes, en particulier sur les motifs de première coordination qu'ils ont définis (cf §.I.3.2)

Une première remarque générale concerne les longueurs de liaison. Les plus faibles sont celles entre l'antimoine et ses voisins (M). Nous devons donc construire les molécules en considérant l'environnement des atomes d'antimoine. Les atomes d'antimoine sont connectés entre eux par des liaisons formant des angles voisins de 90° (Sb-I-Sb, Sb-Te-Sb, Sb-S-Sb), mis à part le cas de Tl_3SbS_3 où les liaisons Sb-S-Sb sont à 180° environ. De même, nous pouvons considérer les angles M-Sb-M égaux à 90° . En approximant les longueurs de liaisons entre l'antimoine et ses voisins à la moyenne de longueurs Sb-M, les molécules peuvent être construites sur la base d'octaèdres centrés sur l'antimoine, avec des voisins manquants. Dans ce cas, la base d'orbitales la mieux adaptée au problème est constituée d'un état de symétrie s et trois états de symétrie p par atome.

Nous décrivons maintenant la construction des modèles moléculaires dans chaque cas. Pour les détails géométriques de la structure atomique, on se reportera au chapitre II. Nous notons $\alpha(A)$ l'orbitale de symétrie α centrée sur l'atome A. Les niveaux d'énergie sont ceux utilisés dans le calcul complet (Tab III.6). Les valeurs d'interaction sont les mêmes que celles décrites au paragraphe III.1.3. Les schémas électroniques obtenus à partir de ces modèles sont représentés en vis à vis des diagrammes obtenus par un calcul complet (histogrammes et densités convoluées à une gaussienne) afin de permettre une comparaison aisée.

* SbI_3

Dans ce matériau, l'atome d'antimoine a six voisins iode tandis qu'un atome d'iode a deux voisins antimoine. La molécule obtenue (Fig III.19) présente les caractéristiques suivantes (Fig III.20):

- Le niveau atomique $E_s(\text{I})$, plus profond en énergie que les autres ne se couple pas.
- Suivant l'axe x de l'octaèdre, en prenant comme convention que $p_x(\text{I1})$ et $p_x(\text{I2})$ pointent vers l'atome Sb , l'état $p_x(\text{Sb})$ se couple avec l'état antisymétrique $(p_x(\text{I1}) - p_x(\text{I2})) / \sqrt{2}$. Cette interaction donne deux états: un liant σ et un antiliant σ^* . La même situation se reproduisant suivant les axes y et z , la dégénérescence de ces niveaux est donc trois.
- La symétrie de la molécule permet de construire un état $(p_x(\text{I1}) + p_x(\text{I2}) + p_y(\text{I3}) + p_y(\text{I4}) + p_z(\text{I5}) + p_z(\text{I6})) / \sqrt{6}$ qui se couple avec $s(\text{Sb})$. Nous obtenons ainsi des niveaux liants et antiliants σ_{sp} et σ_{sp}^* .
- Il y a trois états $p(\text{I})$ par atome d'iode avec trois atomes d'iode dans la molécule (puisque chacun est commun à deux molécules). Sur les neuf états $p(\text{I})$ de la molécule, quatre de leurs combinaisons sont couplées à d'autres états. Il en reste donc cinq au niveau atomique $E_p(\text{I})$ dont les trois $p(\text{I})$ perpendiculaires aux plans Sb-I-Sb .

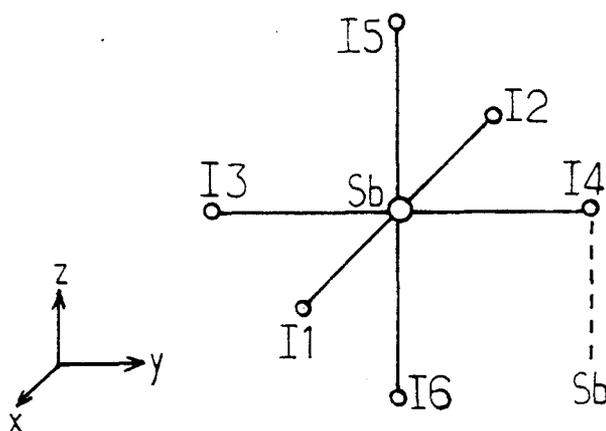
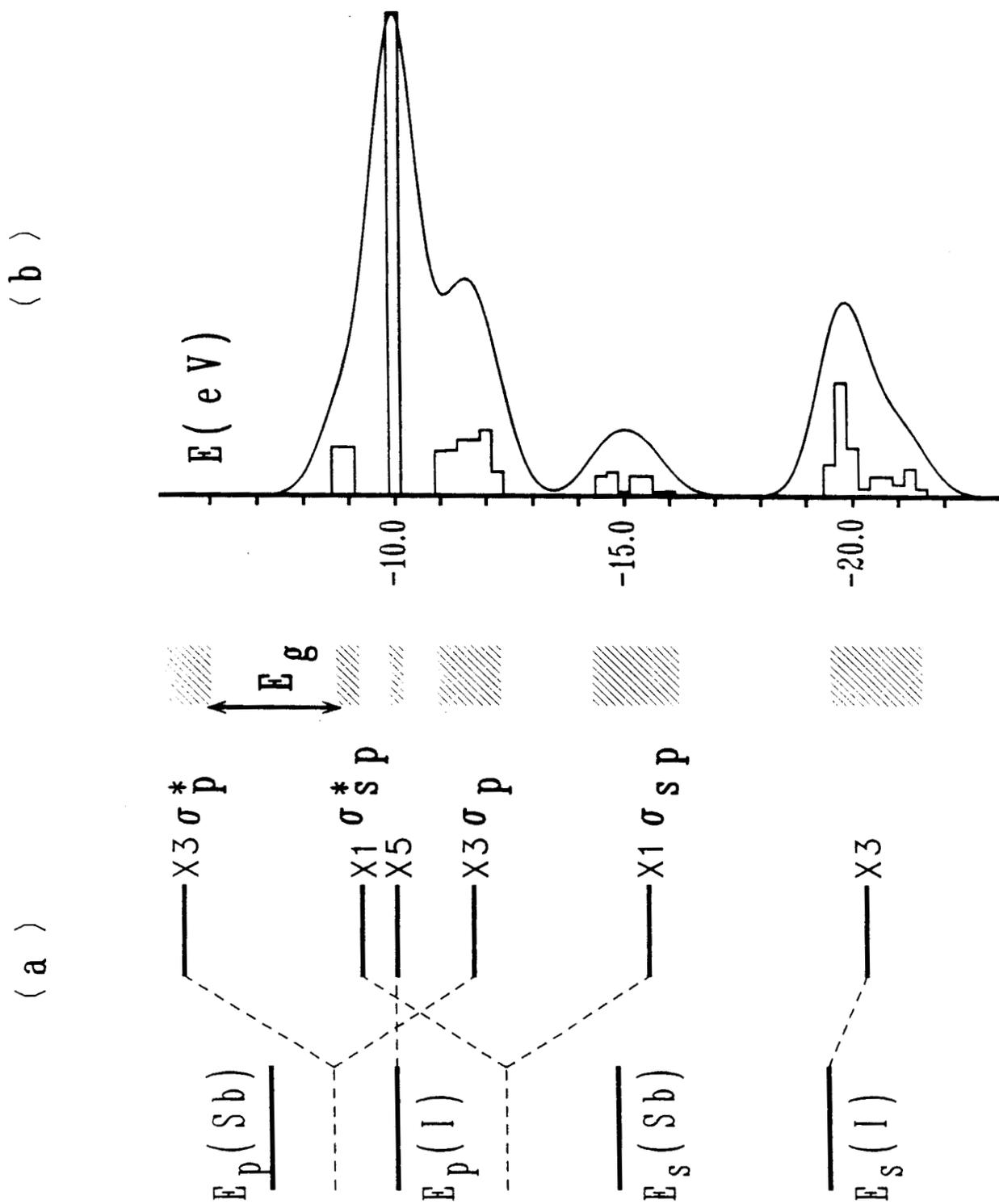


Fig III.19 : Molécule idéalisée
représentant la structure de SbI_3

Fig III.20 : Pour SbI_3 :

Structure électronique en modèle moléculaire (a) comparée à la densité d'états des bandes de valence (histogramme et convoluée) obtenue en liaisons fortes (b)



* Sb_2Te_3

Dans ce matériau, les atomes d'antimoine (Sb1 et Sb2) sont en environnement octaédrique. Quant aux atomes de tellure, ils occupent deux sites cristallographiques distincts: les Te11 et Te12 sont liés à trois Sb tandis que les Te2 sont liés à six Sb. Si nous tenons compte des effets de chaîne intervenant dans le matériau, cette structure permet de considérer le système comme un arrangement de molécules linéaires (Te11-Sb1-Te2-Sb2-Te12) se coupant à angle droit (Fig III.21). Le diagramme d'énergie (Fig III.22) se décrit ainsi:

- Les niveaux atomiques $E_s(\text{Sb})$ et $E_s(\text{Te})$ ont des énergies plus faibles que les niveaux E_p . Ils ne se couplent pas aux niveaux p . Pour dégager les interactions principales, nous exploitons la symétrie de la molécule par rapport à Te2. Nous considérons celle-ci selon l'axe z , les orbitales p_z pointant dans la direction positive de l'axe.

- Il y a couplage entre les états $p_z(\text{Te2})$, $(p_z(\text{Sb1})+p_z(\text{Sb2}))/\sqrt{2}$ et $(p_z(\text{Te11})+p_z(\text{Te12}))/\sqrt{2}$ pour donner les états $E_p(\text{Te})$, σ_1 liant et σ_1^* antiliant.

- Il y a aussi couplage entre les états $(p_z(\text{Sb1})-p_z(\text{Sb2}))/\sqrt{2}$ et $(p_z(\text{Te11})-p_z(\text{Te12}))/\sqrt{2}$ pour former les états σ_2 et σ_2^* .

- En ce qui concerne les niveaux p , nous avons considéré la molécule selon l'axe z mais toutes les situations selon cet axe se produisent identiquement dans les directions x et y pour les molécules croisant celle que nous avons considérée. Les états $E_p(\text{Te})$, σ_1 , σ_1^* , σ_2 et σ_2^* sont donc dégénérés trois fois.

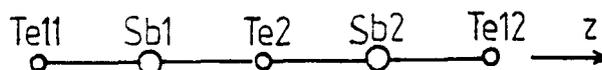
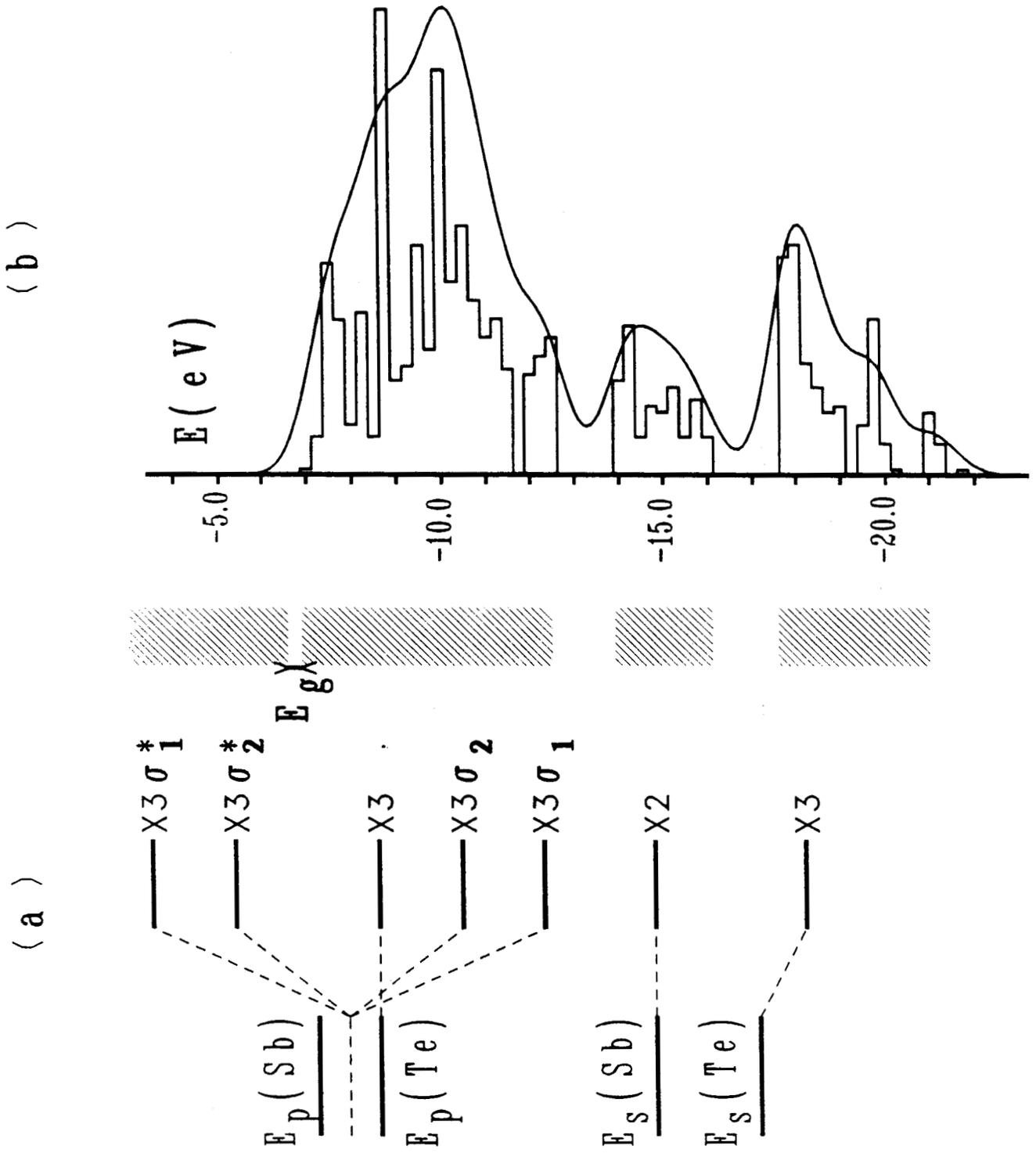


Fig III.21 : Molécule idéalisée représentant la structure de Sb_2Te_3 .

Fig III.22 : Pour Sb_2Te_3 :

Structure électronique en modèle moléculaire (a) comparée à la densité d'états des bandes de valence (histogramme et convoluée) obtenue en liaisons fortes (b)



* SbTeI

Dans ce composé, l'atome d'antimoine a trois voisins tellure selon les axes $x, y,$ et z et deux voisins iode selon les axes y et z , opposés aux Te. Mais l'importance de la longueur des liaisons Sb-I permet de les négliger dans un premier temps. Enfin, chaque atome de tellure a trois liaisons perpendiculaires avec des antimoine et chaque iode a deux liaisons perpendiculaires avec des Sb. La molécule obtenue est représentée à la figure III.23. Le schéma de structure électronique (Fig III.24) présente les caractéristiques suivantes:

- Au premier ordre, les états s pour Sb, Te et I ne sont pas couplés. En ce qui concerne les états p , contrairement aux cas précédents, il n'y a pas de symétrie par rapport à Sb:
- Dans une direction donnée, $p(\text{Te})$ et $p(\text{Sb})$ se couplent pour donner un état liant σ et un antiliant σ^* . La même chose se produit dans les trois directions. Ces niveaux sont donc dégénérés trois fois.
- En ce qui concerne les liaisons Sb-I, l'état $p(\text{I})$ perpendiculaire au plan Sb-I-Sb ne se couple pas. Les deux $p(\text{I})$ restant vont, au second ordre se coupler légèrement aux états obtenus au premier ordre (σ, σ^* et $p(\text{I})$) pour donner des états dégénérés deux fois, un peu décalés énergétiquement par rapport à σ, σ^* et $p(\text{I})$.

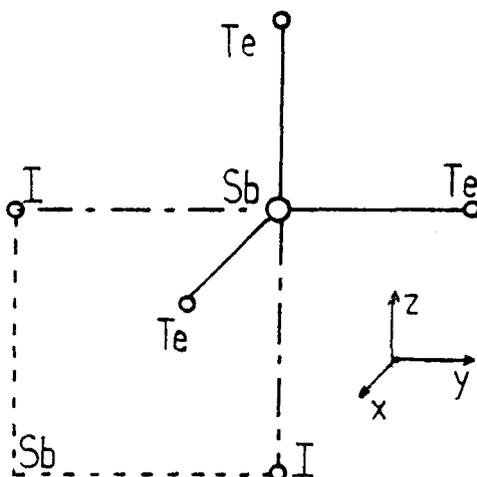
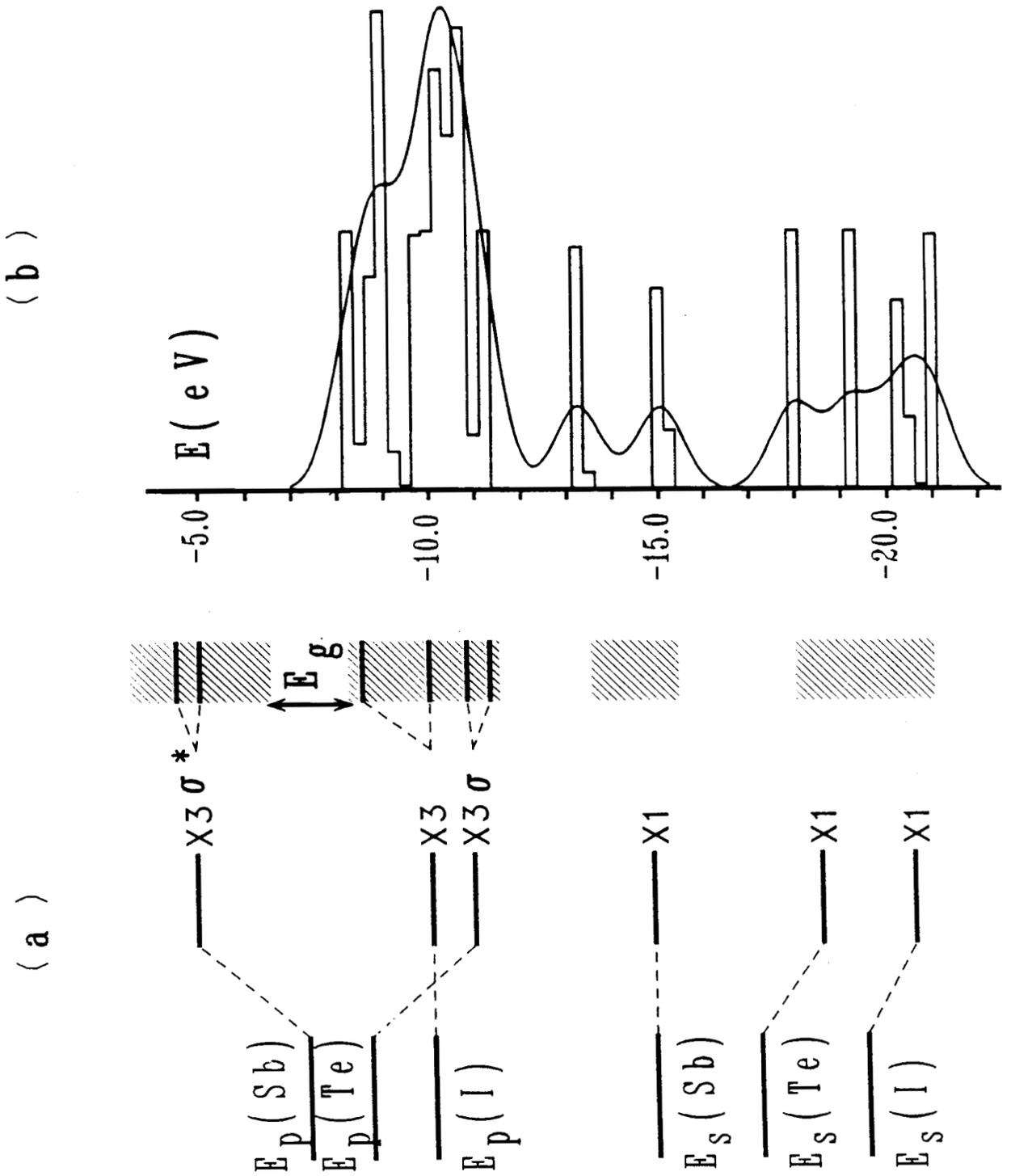


Fig III.23 : Molécule idéalisée
représentant la structure de SbTeI.

Fig III.24 : Pour SbTeI :

Structure électronique en modèle moléculaire (a) comparée à la densité d'états des bandes de valence (histogramme et convoluée) obtenue en liaisons fortes (b)



* TlSbS_2

Dans TlSbS_2 , l'atome d'antimoine possède quatre voisins soufre: deux selon l'axe z , les deux autres selon x et y . Chaque soufre forme des liaisons perpendiculaires avec deux antimoine. Les distances entre les thallium et les autres atomes sont importantes (supérieures à 3\AA). Les atomes de thallium sont donc négligés. La molécule de base obtenue est donnée à la figure III.25. On peut alors considérer que (Fig III.26):

- Les états s et p du Tl ne sont pas couplés à cause des longueurs de liaison. Les états $s(\text{Sb})$ et $s(\text{S})$ ne sont pas couplés aux états p parce qu'ils sont à une énergie beaucoup plus basse.
- Selon l'axe x , il y a couplage entre $p(\text{Sb})$ et $p(\text{S})$ pour donner les états σ_1 liant et σ_1^* antiliant. Ceux-ci sont dégénérés deux fois puisque la même situation a aussi lieu selon l'axe y .
- Selon l'axe z , nous utilisons la symétrie des positions S par rapport à Sb. Les orbitales $p_z(\text{S1})$ et $p_z(\text{S2})$ pointant vers Sb, nous construisons une orbitale symétrique $(p_z(\text{S1})+p_z(\text{S2}))/\sqrt{2}$ et une antisymétrique $(p_z(\text{S1})-p_z(\text{S2}))/\sqrt{2}$. Elles se couplent à l'état $p_z(\text{Sb})$ pour former les niveaux $\text{Ep}(\text{S})$, σ_2 liant et σ_2^* antiliant. Ils sont dégénérés une fois.
- Chaque atome de soufre appartient à deux molécules. Les états $p(\text{S})$ sont perpendiculaires aux plans Sb-S-Sb n'étant pas couplés, le niveau $\text{Ep}(\text{S})$ est donc dégénéré deux fois de plus.

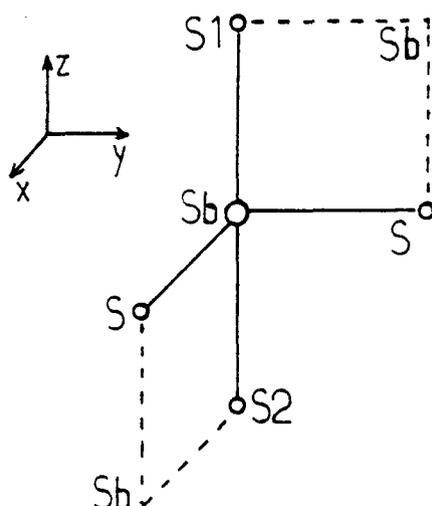
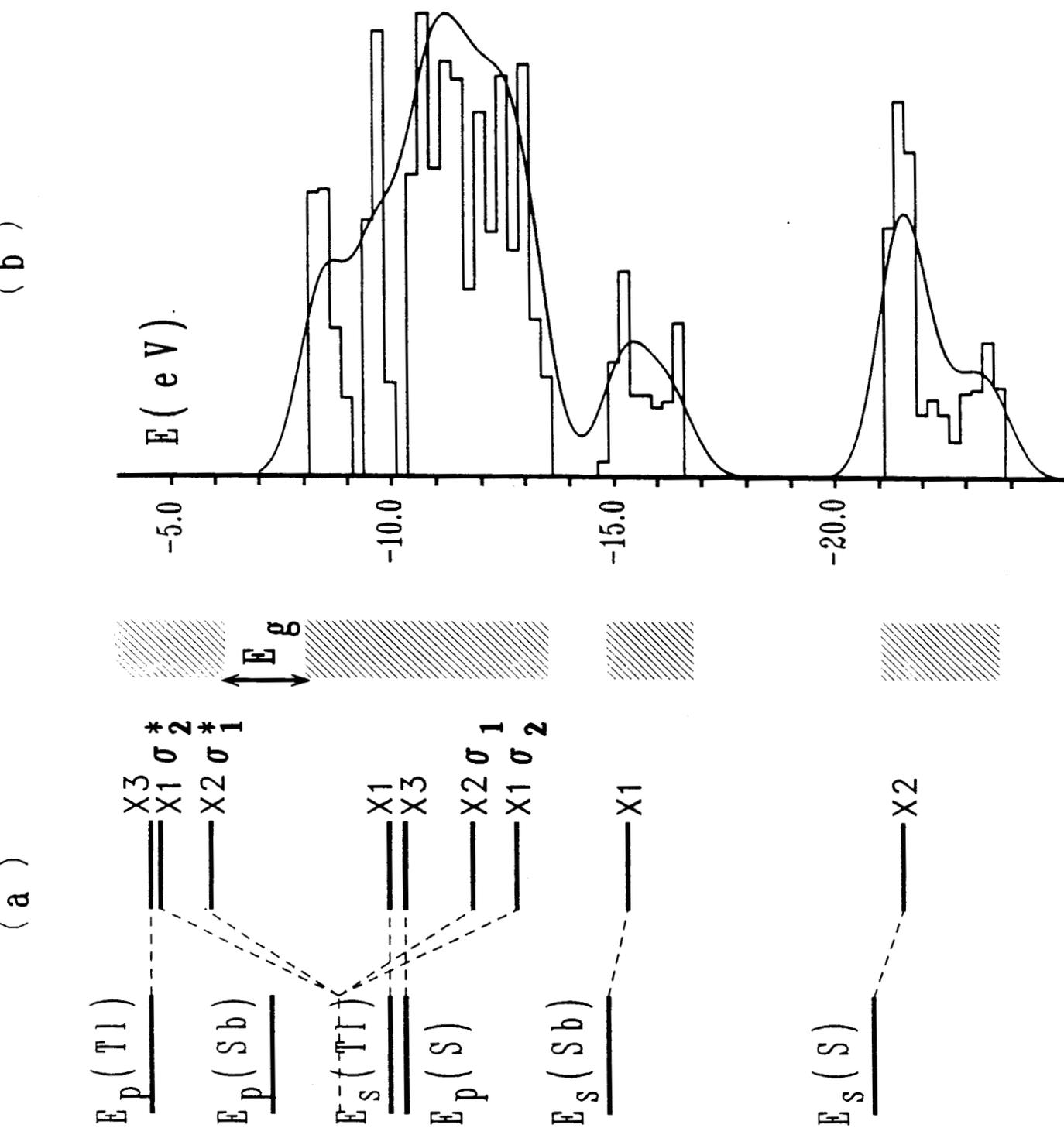


Fig III.25 : Molécule idéalisée représentant la structure de TlSbS_2 .

Fig III.26 : Pour TlSbS_2 :

Structure électronique en modèle moléculaire (a) comparée à la densité d'états des bandes de valence (histogramme et convoluée) obtenue en liaisons fortes (b)



* Tl_3SbS_3

Dans ce dernier cas, l'atome d'antimoine a trois voisins soufre dans les directions x , y et z . Les atomes de thallium ne forment pas de liaisons avec Sb et les longueurs des liaisons Tl-S sont suffisamment importantes pour que les interactions avec les thallium soient négligées. Enfin, chaque soufre a deux voisins antimoine dans la même direction, l'un proche à $2,43\text{\AA}$, l'autre plus éloigné à $3,60\text{\AA}$. Nous considérons donc une molécule SbS_3 (Fig III.27) présentant les caractéristiques énergétiques (Fig III.28) suivantes:

- Les états $s(Sb)$, $s(S)$, $s(Tl)$ et $p(Tl)$ ne sont pas couplés.
- Il y a interaction entre $p(Sb)$ et $p(S)$ selon une direction donnée, et ce pour les trois directions. Nous obtenons donc les états σ liant et σ^* antiliant trois fois dégénérés.
- Pour chaque Soufre, les deux $p(S)$ perpendiculaires à l'axe Sb-S-Sb ne sont pas couplés. Le niveau $E_p(S)$ est donc dégénéré six fois.

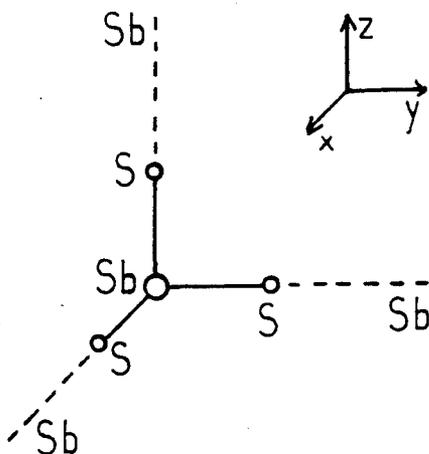
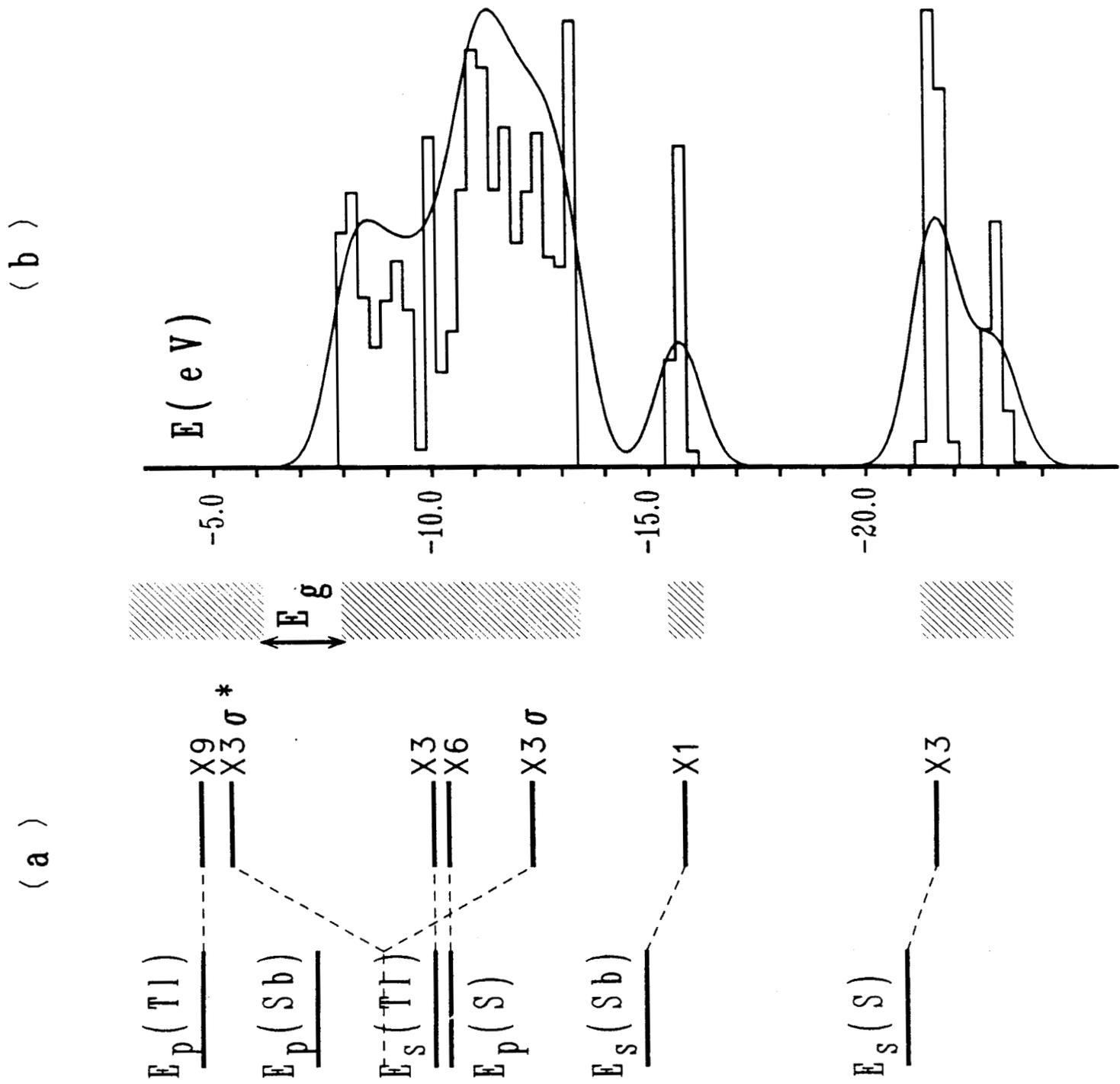


Fig III.27 : Molécule idéalisée
représentant la structure de Tl_3SbS_3 .

Fig III.28 : Pour Tl_3SbS_3 :

Structure électronique en modèle moléculaire (a) comparée à la densité d'états des bandes de valence (histogramme et convoluée) obtenue en liaisons fortes (b)



Le calcul de la position de la bande interdite se fait très simplement. Il suffit pour cela de compter le nombre d'électrons de valence pour une cellule. Rappelons le nombre d'électrons de valence pour chaque atome: Sb=5, I=7, Te=6, Tl=3 et S=4. Un décompte permet d'obtenir pour chaque matériau: $\text{SbI}_3=26$, $\text{Sb}_2\text{Te}_3=28$, $\text{SbTeI}=18$, $\text{TlSbS}_2=16$ et $\text{Tl}_3\text{SbS}_3=26$. Il suffit ensuite de répartir ces électrons sur les niveaux de valence (en partant du plus bas), chaque niveau de dégénérescence N acceptant $2N$ électrons. La position de la bande interdite est alors définie.

Ces modèles moléculaires décrivent toujours les interactions au premier ordre. Les niveaux obtenus ne se retrouvent donc pas à l'état pur dans le calcul complet. Des couplages plus faibles interviennent entre ces niveaux quand ils sont proches en énergie. C'est pourquoi, un groupement de niveaux donne lieu à une bande large. Mais néanmoins, l'ossature de la structure électronique obtenue par le calcul complet est bien mise en évidence par le modèle moléculaire.

III.6. - CONCLUSIONS SUR LA STRUCTURE ELECTRONIQUE

Nous avons dans un premier temps réalisé un calcul complet en liaisons fortes de la structure électronique de ces cinq phases. Les densités d'états obtenues sont comparées aux spectres de photoémission intégrée. Il y a un bon accord entre théorie et expérience en ce qui concerne le haut de la bande de valence, tant en XPS (faible résolution) qu'en UPS. En ce qui concerne le bas de la bande de valence, seuls les spectres XPS pour les phases sans thallium peuvent le reproduire. Ils sont là aussi en accord avec la théorie. Enfin, les valeurs de bandes interdites calculées sont très voisines de celles obtenues par les mesures du seuil de transmission optique. Nous avons ensuite décrit les caractéristiques principales de la structure électronique en construisant des modèles moléculaires. Les schémas énergétiques obtenus reproduisent les structures principales des densités d'états. Nous avons donc, au moyen de ces modèles, mis en évidence les interactions les plus importantes à partir d'une description très locale de la structure atomique.

Après avoir constaté le bon accord entre nos calculs et les résultats expérimentaux, nous pouvons retirer quelques points généraux des différentes structures électroniques:

* Les états antiliants provenant de l'interaction des orbitales p(Sb) avec

les orbitales p des voisins de Sb sont toujours dans la bande de conduction.

* Les états liants correspondants sont situés en haut de la bande de valence.

* Les états s(Sb) constituant la paire électronique libre de l'antimoine forment principalement un groupe de bandes d'états de valence séparé des bandes liantes σ à énergie plus basse.

Enfin, si nous comparons les structures électroniques théoriques aux schémas énergétiques proposés au paragraphe I.2.5., nous constatons deux différences principales. La première concerne les niveaux vides 5d de l'antimoine. Ils n'ont pas été pris en compte dans nos calculs, mais les densités d'états théoriques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Il n'est pas indispensable de faire intervenir des hybridations d-p pour diminuer la largeur des bandes interdites. La seconde différence vient de la position énergétique des électrons 5s(Sb) constituant la paire libre. En effet, l'énergie du pic principal ayant ce caractère ne varie pas beaucoup d'un matériau à l'autre. Un éclatement quadrupolaire négatif et une conductivité élevée (cas de Sb_2Te_3) ne peuvent donc pas être associés à une énergie élevée de la paire libre. Enfin, l'énergie du pic de caractère 5s(Sb) ne varie pas de manière notable avec l'activité stéréochimique de la paire libre.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 N.F. MOTT and H. JONES
"The Theory of Metals and Alloys", Oxford University Press,
New-York (1936)
- 2 J.C. SLATER
"Quantum Theory of Molecules and Solids", Vol 2, Mc Graw-Hill,
New-York (1965)
- 3 W.A. HARRISON
"Electronic Structure and the Properties of Solids", W.H.Freeman
and Co., San Francisco (1980)
- 4 M. LANNOO and J. BOURGOIN
"Point Defects in Semiconductors", Vol 1, Springer-Verlag, New-York
(1980)
- 5 D.W. BULLET
Solid State Physics 35 (1980)
- 6 F. BLOCH
Z.Physik 52, 555 (1928)
- 7 R.S. MULLIKEN
J. Chem. Phys. 46, 497 (1949)
- 8 C.C.J. ROOTHAAN
Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951)
- 9 J.C. SLATER and G.F. KOSTER
Phys. Rev. 94, 1498 (1954)
- 10 F. HERMAN and S. SKILLMAN
"Atomic Structure calculations", Prentice-Hall, New-Jersey (1963)

- 11 S. FROYEN and W.A. HARRISON
Phys. Rev. B20, 2420 (1979)
- 12 W.A. HARRISON
Phys. Rev. B24, 5835 (1981)
- 13 E. CLEMENTI, R.L. RAIMONDI and W.P. REINHARDT
J. Chem. Phys. 47,1300 (1967)
- 14 L.I. SCHIFF
"Quantum Mechanics", Mc Graw-Hill, New-York (1968)
- 15 G. ALLAN and M. LANNOO
J. Phys. (Paris) 44, 1355 (1983)
- 16 J. BARETT, S.R. BIRD, J.D. DONALDSON and J. SILVEN
J. Chem. Soc. A, 3105 (1971)
- 17 J.M. ADAMS, S. EVANS and J.M. THOMAS
J. Phys. C6, L382 (1973)
- 18 E.D. PARRY, M.J. TRICKER and J.D. DONALDSON
J. Solid State Chem. 28, 401 (1979)
- 19 R.A. POLLAK, S.P. KOWALCZYK, L.LEY and D.A. SHIRLEY
Phys. Rev. L29, 274 (1972)
- 20 E. HUCKEL
Z. Phys. 70, 204 (1931); 72, 310 (1932); 76, 628 (1932)
- 21 R. HOFFMANN
J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963)
- 22 R.P. MESSMER
Chem. Phys. Lett. 11, 589 (1971)
- 23 S.J. SFERCO and M.C.G. PASSEGI
Solid State Com. 62, 517 (1987)
- 24 M. LANNOO and M. BENSOUSSAN
Edinburgh Conference Proceeding, 291, W.E. Spear Ed. (1977)

- 25 M.L. COHEN and V. HEINE
Solid State Physics 24, 37 (1970)
- 26 V. HEINE and D. WEAIRE
Solid State Physics 24, 250 (1970)
- 27 W.A. HARRISON
"Pseudopotentials in the theory of metals", W.A. Benjamin Inc.,
New-York (1966)
- 28 L.M. FALICOV and P.J. LIN
Phys. Rev. 141, 562 (1966)
- 29 I. LEFEBVRE, M. LANNOO and G. ALLAN
à paraitre dans Phys. Rev. B
- 30 I. LEFEBVRE, M. LANNOO, G. ALLAN, A. IBANEZ, J. FOURCADE, J.C.
JUMAS, E. BEAUREPAIRE
Phys. Rev. 159, 2471 (1987)
- 31 M.R. THULER, R.L. BENHOW and Z. HURYCH
Chem. Phys. 21, 265 (1982)
- 32 R.T. POOLE, P.C. KEMENY, J. LIESEGANG, J.G. JENKIN, R.C.G. LEGKEY
J. Phys. F 3, L46 (1973)
- 33 W.R.L. LAMBRECHT, N.E. CHRISTENSEN and P. BLOCHL
Phys. Rev. B36, 2493 (1987)
- 34 O.K. ANDERSEN and R.D. WOOLEY
Mol. Phys. 26, 905 (1973)
- 35 O. GUNNARSSON, J. HARRIS, R.O. JONES
Phys. Rev. B15, 3027 (1977); J. Chem. Phys. 67, 3970 (1977)
- 36 O.K. ANDERSEN
Phys. Rev B12, 3060 (1975)
- 37 C. DELERUE
Communication privée

- 38 S.P. MURARKA
"Silicides for VLSI application", Academic Press (1983)
- 39 J.M. WEAVER
Physics Today 39, 25 (1986)
- 40 T. YACHI, S. SUYAMA
J. Vac. Sci. Technol. 33, 992 (1985)
- 41 X. WALLART
Thèse de Doctorat, USTL-Lille (1988)
- 42 D.E. RAMAKER, F.L. HUTSON, N.H. TURNER and W.N. MEI
Phys. Rev. B33, 2575 (1966)
- 43 T.KUNJUNNY and D.K. FERRY
Phys. Rev. B24, 4593 (1981)
- 44 R.W. RUBLOFF, R.M. TROMP and E.J. VAN LOENEN
Appl. Phys. L48, 1600 (1986)
- 45 M.LANNOO and J.N. DECARPIGNY
Phys. Rev B8, 5704 (1973)

CHAPITRE IV

CALCUL DU

DEPLACEMENT ISOMERIQUE

L'activité stéréochimique de E(Sb), la paire électronique libre $5s^2$ de l'antimoine, traduit l'influence de cette paire sur la structure atomique. Cette activité a été déterminée en physicochimie à partir des résultats de diffraction de rayons X corrélés à ceux de la spectroscopie Mössbauer des noyaux d'antimoine. Pour notre part, nous abordons maintenant l'activité de E(Sb) par le biais d'un calcul du déplacement isomérique Mössbauer, à partir des structures électroniques que nous avons calculées.

Nous avons vu au chapitre I.2. que l'expression du déplacement isomérique est:

$$\delta = S(Z) \frac{1}{5\epsilon_0} Z e^2 R_{eff}^2 \frac{\delta R}{R} \left(|\varphi_a(0)|^2 - |\varphi_s(0)|^2 \right) \quad (\text{IV.1})$$

Il mesure, relativement à une source donnée, la densité électronique s au noyau de l'absorbant étudié, puisque la densité électronique sur le noyau, $|\varphi(0)|^2$, est due à la contribution des électrons de symétrie s . Nous relierons la variation de densité électronique à N_s , le nombre d'électrons $5s$ de l'antimoine dans la bande de valence des matériaux, par:

$$|\varphi_a(0)|^2 - |\varphi_s(0)|^2 = (N_{s_a} - N_{s_s}) |\Psi_{5s, s_b}(0)|^2 \quad (\text{IV.2})$$

où Ψ_{5s, s_b} désigne la fonction d'onde de l'orbitale atomique. Pour étudier ce nombre d'électrons N_s , nous utilisons d'abord les modèles moléculaires que nous avons construits. Ils doivent nous permettre de déterminer l'effet dominant qui intervient dans l'évolution du déplacement isomérique. Nous utilisons ensuite le calcul complet en liaisons fortes pour quantifier plus finement le déplacement isomérique.

IV.1. - UTILISATION DES MODELES MOLECULAIRES

Lorsque nous avons construit les modèles moléculaires (§.III.5.), nous avons idéalisé la structure atomique des matériaux étudiés pour les considérer comme un ensemble de molécules. Dans ces conditions, l'environnement atomique de l'antimoine correspond toujours à un octaèdre régulier avec un certain nombre N ($n=0,1,2,3$) de voisins manquants suivant les géométries indiquées à la figure IV.1a. Nous montrons dans ce paragraphe, à l'aide des modèles moléculaires, que le déplacement isomérique expérimental est linéairement dépendant de ce paramètre N (Fig IV.2).

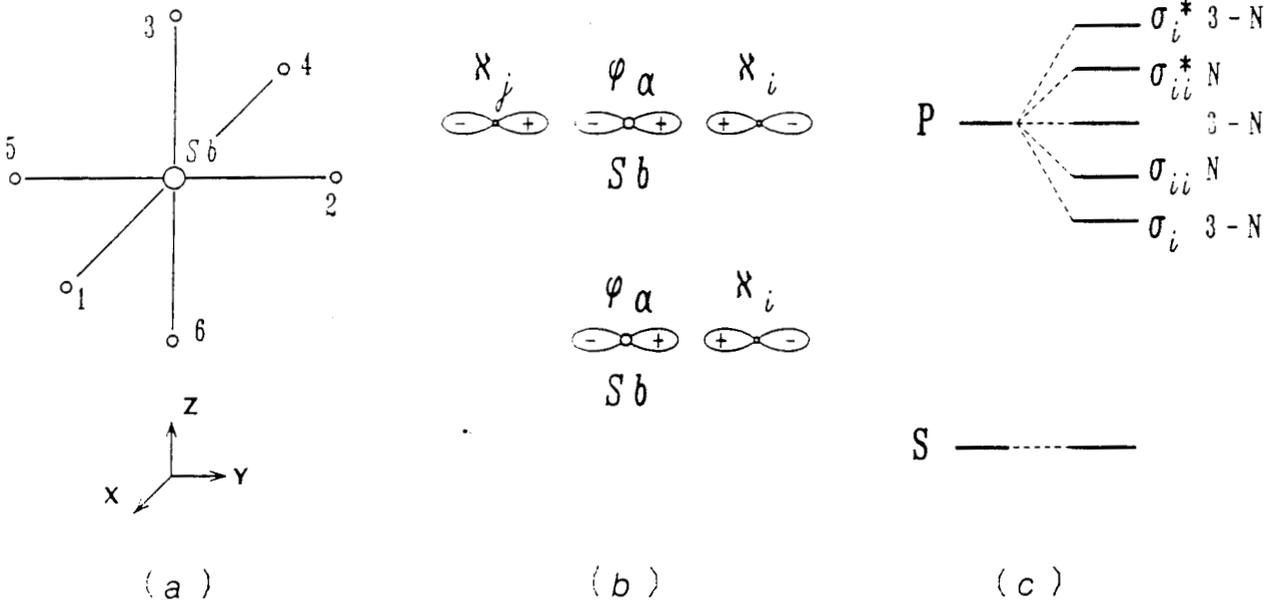


Fig IV.1 : Relation entre la symétrie des motifs de première coordination de l'antimoine et la structure électronique des chalcogénures. a) octaèdre de base b) types de situations possibles c) structure électronique.



IV.1.1. - INTERPRETATION

Considérons les molécules que nous avons utilisées (§.III.5.2). Elles sont centrées sur l'atome d'antimoine. Les voisins M de l'antimoine (I, Te ou S) peuvent être placés à l'extrémité des branches d'un octaèdre (Fig IV.1a). Ces molécules ainsi construites correspondent donc à des cellules $Sb-M_{6-N}$. Pour l'atome d'antimoine, nous notons φ_s l'état de symétrie s et φ_p l'état de symétrie p. Pour un voisin i, nous notons χ_i les états de symétrie p. Par la suite, nous prenons comme convention que les χ_i ont leur lobe positif qui pointe vers l'antimoine.

Nous simplifions au maximum les paramètres que nous utilisons afin de mieux comprendre les tendances. Le tableau III.6 montre que, les niveaux p de l'antimoine et des voisins M sont très proches l'un de l'autre et nettement distincts du niveau s de l'antimoine. Nous considérons donc que:

$$\langle \varphi_p | H | \varphi_p \rangle = E_p \quad (\text{IV.3})$$

$$\langle \chi_i | H | \chi_i \rangle = E_p \quad (\text{IV.4})$$

$$E_p \simeq -10 \text{ eV} \quad (\text{IV.5})$$

De plus, les distances interatomiques sont prises égales entre elles. Ceci implique alors l'égalité des interactions

$$\beta = \langle \varphi_p | H | \chi_i \rangle \quad (\text{IV.6})$$

avec β négatif quand c'est le lobe positif de l'orbitale φ_p qui pointe vers celui de l'orbitale χ_i .

Au premier ordre, comme l'énergie de l'état s sur l'antimoine (-14,80eV) est inférieure à celle des états p, l'état s n'interagit pas. Pour chacune des directions x, y ou z, il y a deux situations possibles:

i) Il y a deux voisins M sur l'axe (Fig IV.1b-haut): $(i, j) = (1, 4), (2, 5)$ ou $(3, 6)$. La matrice de l'Hamiltonien s'écrit alors, dans la base d'orbitales

$$\left\{ \varphi_p ; (\chi_i - \chi_j)/\sqrt{2} ; (\chi_i + \chi_j)/\sqrt{2} \right\}$$

$$H = \begin{vmatrix} E_p & \sqrt{2}\beta & 0 \\ \sqrt{2}\beta & E_p & 0 \\ 0 & 0 & E_p \end{vmatrix} \quad (\text{IV.7})$$

Sa diagonalisation donne lieu à trois niveaux (Fig IV.1c):

un état liant $\sigma_1 = \left\{ \varphi_p + \frac{(x_1 - x_j)}{\sqrt{2}} \right\} \sqrt{2}$ d'énergie $E_p + \sqrt{2} \beta$

un antiliant $\sigma_1^* = \left\{ \varphi_p - \frac{(x_1 - x_j)}{\sqrt{2}} \right\} \sqrt{2}$ d'énergie $E_p - \sqrt{2} \beta$

un symétrique $(x_1 + x_j) \sqrt{2}$ restant à l'énergie E_p .

ii) Il y a un seul voisin M sur l'axe (Fig IV.1b-bas). La matrice H s'écrit dans la base d'orbitale $\{ \varphi_p ; x_1 \}$:

$$H = \begin{vmatrix} E_p & \beta \\ \beta & E_p \end{vmatrix} \quad (\text{IV.8})$$

Nous obtenons deux niveaux (Fig IV.1c):

un état liant $\sigma_{11} = (\varphi_p + x_1) \sqrt{2}$ d'énergie $E_p + \beta$

un antiliant $\sigma_{11}^* = (\varphi_p - x_1) \sqrt{2}$ d'énergie $E_p - \beta$.

Au premier ordre, l'état $s(\text{Sb})$ n'étant pas couplé, il y a toujours exactement deux électrons $s(\text{Sb})$ dans la bande de valence ($N_s=2$). Puisque le déplacement isomérique δ est proportionnel à la différence ($N_{s_{\text{InSb}}} - N_s$) du nombre d'électrons $5s(\text{Sb})$ dans la bande de valence entre le matériau étudié et InSb , les modèles moléculaires au premier ordre n'expliquent pas la dépendance linéaire par rapport à N . Nous avons remarqué au paragraphe III.6. que les états antiliants σ^* sont toujours vides (dans la bande de conduction). Nous pouvons donc considérer au second ordre le couplage de φ_s avec l'état antiliant σ^* qui cause une perte d'électrons $s(\text{Sb})$. Ceci donne pour chacun des deux cas précédents (Fig IV.1b):

i) L'état liant est σ_{1i}^* . Le couplage avec φ_s est donc

$$\left\{ \langle \varphi_s | H | \varphi_p \rangle - \langle \varphi_s | H | \chi_1 / \sqrt{2} \rangle + \langle \varphi_s | H | \chi_j / \sqrt{2} \rangle \right\} / \sqrt{2}$$

soit $\langle \varphi_s | H | \sigma_{1i}^* \rangle = 0$ par symétrie.

ii) L'état antiliant est maintenant σ_{1i}^* . Le couplage est alors

$$\langle \varphi_s | H | \sigma_{1i}^* \rangle = \{ \langle \varphi_s | H | \varphi_p \rangle - \langle \varphi_s | H | \chi_1 \rangle \} / \sqrt{2} = -\beta_{s\sigma} / \sqrt{2}$$

Rappelons que dans ce cas $-\beta_{s\sigma}/\sqrt{2}$ est positif.

Ce dernier couplage diminue bien le nombre d'électrons $s(Sb)$ dans la bande de valence. Cette diminution $\Delta N_{s_{Sb}}$, estimée en perturbations au second ordre est de:

$$\Delta N_{s_{Sb}} = 2 \frac{1}{2} \frac{|\beta_{s\sigma}|^2}{|E^* - E_s|^2} \quad (\text{IV.10})$$

où E_s et E^* sont respectivement les niveaux d'énergie de φ_s et σ_{1i}^* . A chaque fois que l'antimoine a un seul voisin sur un axe, le nombre d'électrons $5s(Sb)$ diminue de $\Delta N_{s_{Sb}}$. Au total, la perte par atome d'antimoine, $(2 - N_s)$, est proportionnelle au nombre d'axes sur lesquels cette situation se reproduit, nombre d'axes égal à N , le nombre de voisins manquants. La perte est donc:

$$2 - N_s = N \frac{|\beta_{s\sigma}|^2}{|E^* - E_s|^2} \quad (\text{IV.11})$$

Ce résultat correspond à la dépendance linéaire représentée à la figure IV.2.

Nous obtenons là le résultat le plus important:

La perte électronique de $E(Sb)$ est proportionnelle au nombre de voisins manquants dans l'environnement octaédrique de l'atome d'antimoine.

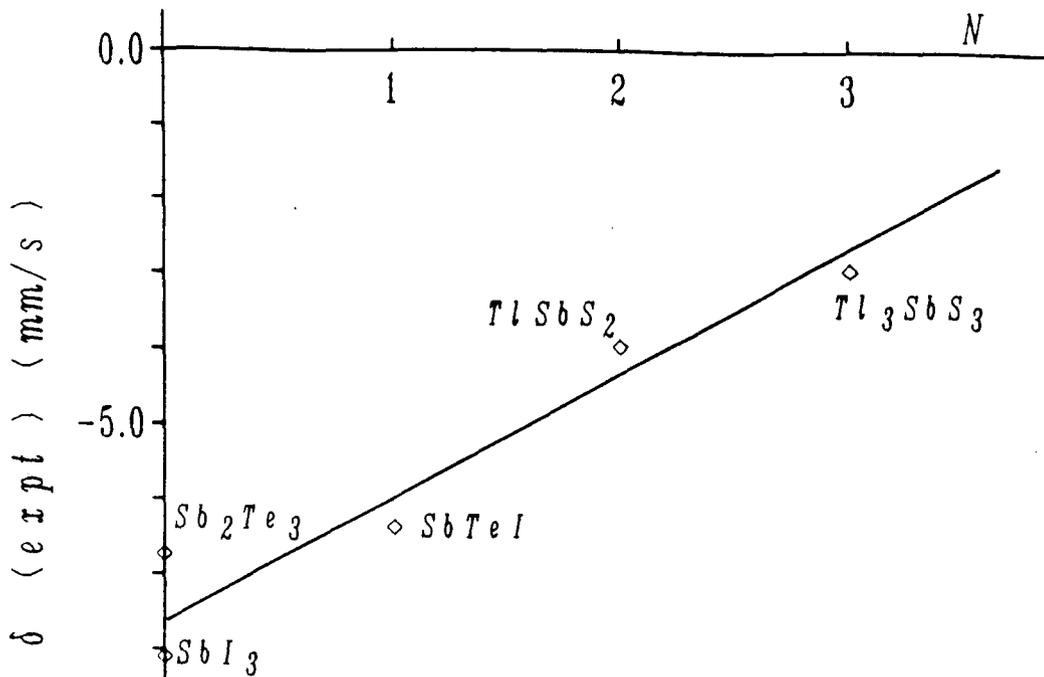


Fig IV.2 : Dépendance linéaire du déplacement isomérique expérimental par rapport au nombre de voisins manquants N.

IV.1.2. - APPLICATION NUMERIQUE

Une estimation moyenne de la valeur de $2-N_s$ peut se faire en considérant que (Fig IV.1c) la différence E^*-E_s est toujours de l'ordre d'une dizaine d'électronvolts. La distance interatomique entre l'antimoine et ses voisins étant d'environ $2,5\text{\AA}$, la loi de Harrison (eq III.15 ; $\eta_{s\sigma} = 1.42$) donne une interaction $\beta_{s\sigma}$ de l'ordre de $1,4\text{eV}$. L'équation IV.11 permet d'en déduire que:

$$2 - N_s \approx 0,02 N \quad (\text{IV.12})$$

faisant varier la perte de 0 à 0,06 électrons ce qui est très faible regard de ce que les études présentées au chapitre I considéraient en "délocalisant" la paire $E(\text{Sb})$ et en faisant varier son énergie sur une plage de quelques électronvolts.

IV.2. - UTILISATION DU CALCUL COMPLET

La validité de la conclusion obtenue précédemment à l'aide des modèles moléculaires basés sur des approximations assez sévères demande à être confirmée par un calcul plus précis. Pour cela, nous utilisons le calcul complet en liaisons fortes pour lequel nous considérons les positions atomiques exactes et où nous différencions les valeurs des niveaux d'énergie.

IV.2.1. - DEPENDANCE LINEAIRE

Expérimentalement, les déplacements isomériques sont mesurés relativement à une source. Dans notre cas, l'origine des vitesses a été définie par le spectre de InSb à 80K. D'après les équations IV.1 et IV.2 l'expression de δ s'écrit de manière simplifiée:

$$\delta = \alpha (N_s(C) - N_s(\text{InSb})) \quad (\text{IV.13})$$

où α est un facteur de proportionnalité, C le composé considéré et N_s le nombre d'électrons s(Sb) dans la bande de valence de C. Nous calculons $N_s(\text{InSb})$ en utilisant deux paramétrages différents. Les paramètres de Harrison en liaisons fortes aux premiers voisins (la distance In-Sb est de 2,85Å) donnent $N_s(\text{InSb})=1,788$. L'ensemble des paramètres ajustés par Vogl *et al.* [1] donne quant à lui $N_s(\text{InSb})=1,771$. Pour $N_s(C)$, nous utilisons le calcul complet en liaisons fortes développé précédemment. Les résultats obtenus pour chacun des matériaux étudiés sont reportés au tableau IV.1 .

	2-Ns
SbI ₃	0,0142
Sb ₂ Te ₃	0,0390
SbTeI	0,0440
TlSbS ₂	0,0707
Tl ₃ SbS ₃	0,0826

Tab IV.1 : Valeurs de la perte électronique (2-Ns) obtenue en liaisons fortes avec le calcul complet.

Nous définissons la perte en électrons $s(\text{Sb})$ par $2-Ns=ns$.
L'équation IV.13 devient

$$\delta = \alpha (ns(\text{InSb}) - ns(\text{C})) \quad (\text{IV.14})$$

La figure IV.3 représente la dépendance linéaire du δ expérimental avec la perte électronique ns (cf Tab IV.1).

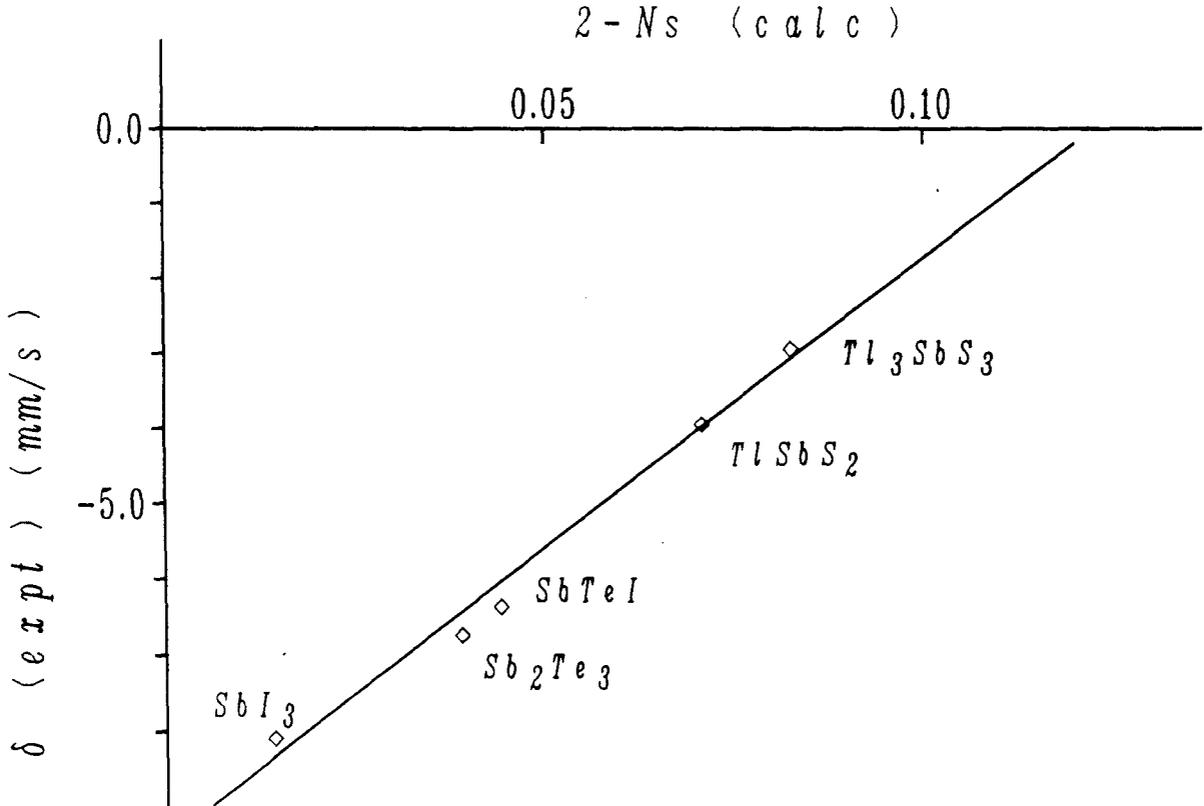


Fig IV.3 : Dépendance linéaire du déplacement isomérique expérimental par rapport à ns , la perte en électrons $5s(\text{Sb})$.

Le déplacement isomérique est nul pour C égal à InSb . Ceci correspond sur la figure IV.3 à $ns=0.13$. Ce résultat est proche de celui obtenu précédemment en liaisons fortes (0,22 ou 0,23) compte tenu du fait que les méthodes utilisées ne sont pas parfaitement équivalentes: une seule distance aux premiers voisins (type de structure) ou paramètres ajustés utilisant des orbitales s^* pour InSb .

IV.2.2. - VALEUR NUMERIQUE DU DEPLACEMENT

Une seconde validation peut se faire par le biais de l'expression exacte du déplacement isomérique. L'équation IV.1 alliée à l'équation IV.14 donne:

$$\delta = S(Z) \frac{1}{5\epsilon_0} Z e^2 R_{eff}^2 \frac{\delta R}{R} |\Psi_{5s, Sb}(0)|^2 (ns - ns(InSb)) \quad (IV.15)$$

où δ est exprimé en électronvolts pour les valeurs de paramètres du tableau IV.2. Pour comparer cette valeur calculée à la valeur expérimentale δ_e , il faut qu'elle soit exprimée en mm/s. Pour calculer le facteur de proportionnalité entre électronvolt et mm/s, nous utilisons l'équation de l'effet Doppler (cf §.I.2.):

		reference
Energie de transition	57,25 keV	5
Largeur d'émission naturelle	2,1 mm/s	
Spin état fondamental excité	+5/2 +7/2	
Z	51	
correction relativiste S(Z)	2,37	6
$\delta R/R$	$(-10,4 \pm 1) 10^{-4}$	7
$ \Psi_{s, Sb}(0) ^2$	21,51 au ⁻³	3
A	121,75	

Tab IV.2 : Paramètres atomiques intervenant dans l'expression du déplacement isomérique.

$$\Delta E = E_0 \frac{\Delta v}{c} \quad (\text{IV.16})$$

où E_0 est l'énergie d'émission de la source (Tab IV.2), Δv la variation de vitesse et c la vitesse de la lumière. Il faut donc, pour obtenir la valeur théorique en mm/s (δ_c), diviser la valeur δ obtenue avec l'équation IV.15 par $(1,24 \cdot 10^{-7})$.

Prenons l'exemple du Tl_3SbS_3 . La valeur expérimentale est $\delta_e = -3,658 \cdot 10^{-7} \text{eV}$. Nous avons calculé $N_s(\text{Tl}_3\text{SbS}_3) = 1,191$ et $N_s(\text{InSb}) = 1,771$ qui donnent une valeur calculée $\delta_c = -3,472 \cdot 10^{-7} \text{eV}$. Soit le rapport $\delta_c / \delta_e = 1,06$. Le même calcul des valeurs de δ_e / δ_c pour chaque composé étudié sont reportées au tableau IV.3.

	$-\delta_e \cdot 10^7$	$-\delta_c \cdot 10^7$	δ_e / δ_c
SbI_3	10,04	5,02	2,00
Sb_2Te_3	8,35	4,45	1,87
SbTeI	7,89	4,33	1,82
TlSbS_2	4,91	3,70	1,32
Tl_3SbS_3	3,65	3,42	1,06

Tab IV.3 : Valeurs expérimentales du déplacement isomérique δ_e comparées aux valeurs calculées δ_c exprimées en électronvolt.

N'oublions pas que, comme nous l'avons présenté au paragraphe I.2., les paramètres nucléaires ne sont pas exacts. Le terme $\delta R/R$ est déterminé à 10% près [2] mais l'imprécision la plus importante provient du calcul de la norme de $\Psi_{5s,5b}$ au noyau, $|\Psi_{5s,5b}(0)|^2$. En effet, comme fonction d'onde, Morton et Preston [3] utilisent les orbitales atomiques de Hartree-Fock-Slater [4]:

$$\Psi_{lmn}(r, \theta, \phi) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{IV.17})$$

où P/r est la partie radiale, Y l'harmonique sphérique et lmn les nombres quantiques. Pour évaluer $|\Psi(0)|^2$, Morton et Preston calculent la limite:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left(\frac{P_{n1}(r)}{r} \right)^2 \quad (\text{IV.18})$$

Mais $P(r)$ est calculé pour l'atome libre par orthogonalisation de l'orbitale de valence aux fonctions de coeur. Or, pour un atome dans le solide, l'orbitale de valence est modifiée à l'extérieur du noyau et donc, l'orthogonalisation la modifie aussi sur le noyau. Ce calcul ne donne donc qu'un ordre de grandeur de la valeur de $|\Psi(0)|^2$. L'application de la formule exacte de δ (eq IV.1) permet donc de vérifier l'ordre de grandeur du déplacement isomérique, ainsi que les tendances qui le gouverne suivant les matériaux considérés. Dans ces conditions, nous pouvons considérer que les valeurs théoriques sont cohérentes avec les valeurs expérimentales.

IV.3. - CONCLUSIONS SUR L'INTERPRETATION

Nous avons montré que le déplacement isomérique dépend du nombre de voisins manquants dans l'octaèdre de coordination de l'antimoine. Un voisin manquant correspond à une perte d'électrons de caractère 5s(Sb) par hybridation de l'orbitale 5s(Sb) avec les états liants de la bande de conduction. Cette interprétation est confirmée par les spectres de photoabsorption des cinq matériaux relevés au LURE par A.Ibanez.

IV.3.1. - CONFIRMATION APPOREE PAR LA PHOTOABSORPTION

Les spectres de photoabsorption sont relevés aux seuils L_{III} de l'antimoine (aux environ de 4 keV). Les électrons 2p(Sb) qui se situent au niveau du seuil de photoionisation sont envoyés sur les premiers niveaux de conduction. Si nous prenons en compte les règles de sélection, il y a essentiellement des transitions $2p \rightarrow 5s$ et $2p \rightarrow 5d$. Nous pouvons ainsi évaluer le caractère 5s(Sb) des premiers niveaux de conduction et caractériser les niveaux vides 5d(Sb). S'il y a réellement hybridation des orbitales 5s(Sb) avec les orbitales antiliantes σ^* , il y a transition $2p \rightarrow 5s$ et le spectre comporte un pic au démarrage du seuil correspondant au caractère 5s(Sb). Comme il y a aussi possibilité de transition $2p \rightarrow 5d$, ce pic 5s(Sb) n'est observable sur le spectre que si les niveaux 5d ont une énergie suffisamment élevée par rapport aux niveaux hybridés $5s-\sigma^*$. Dans ce cas (Fig IV.4) le spectre comporte deux pics distincts..

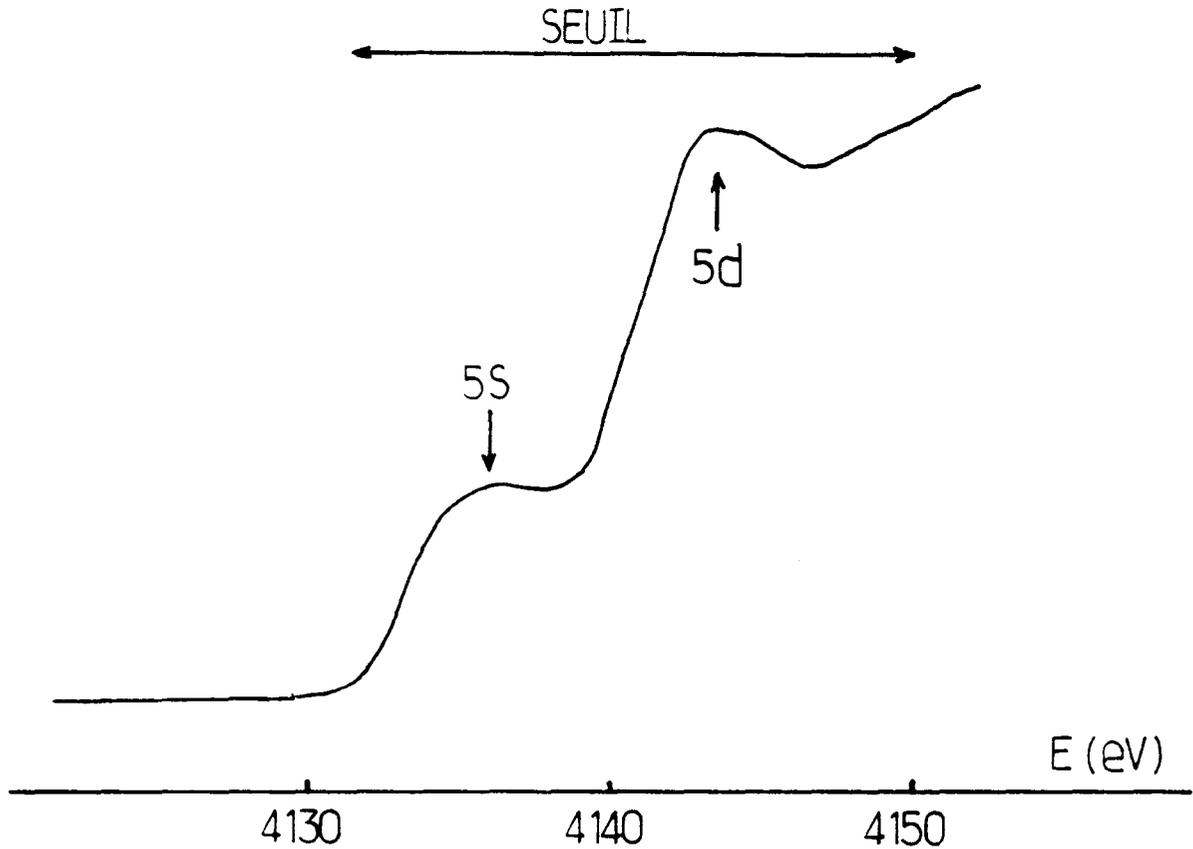


Fig IV.4 : Spectre de photoabsorption au seuil L_{III} (Sb) présentant les transitions $2p - 5s$ et $2p - 5d$.

La figure IV.5a présente une superposition des spectres d'absorption au seuil L_{III} de l'antimoine pour les cinq matériaux étudiés. La figure IV.5b correspond aux dérivées premières de ces spectres. Nous constatons sur ces figures que, lorsque le nombre de voisins manquants (N) dans l'octaèdre de coordination de l'antimoine augmente, la structure $5s(Sb)$ est plus importante. Cela caractérise bien une augmentation de la perte électronique $5s(Sb)$ dans la bande de valence, ce qui confirme l'interprétation que nous donnons.

Fig IV.5 : Photoabsorption au seuil $L_{III}(Sb)$ des phases étudiées.

a) superposition des spectres.

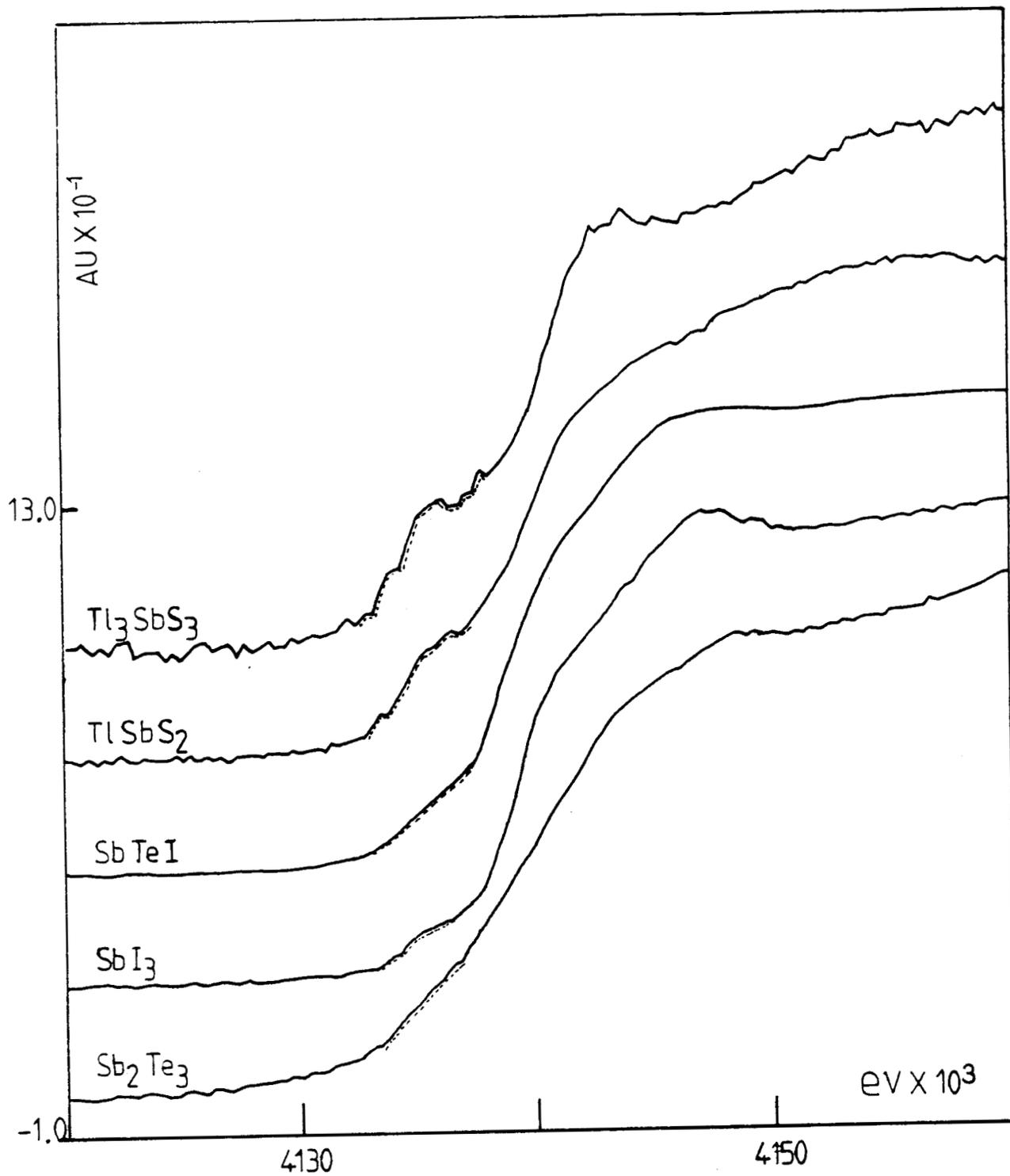
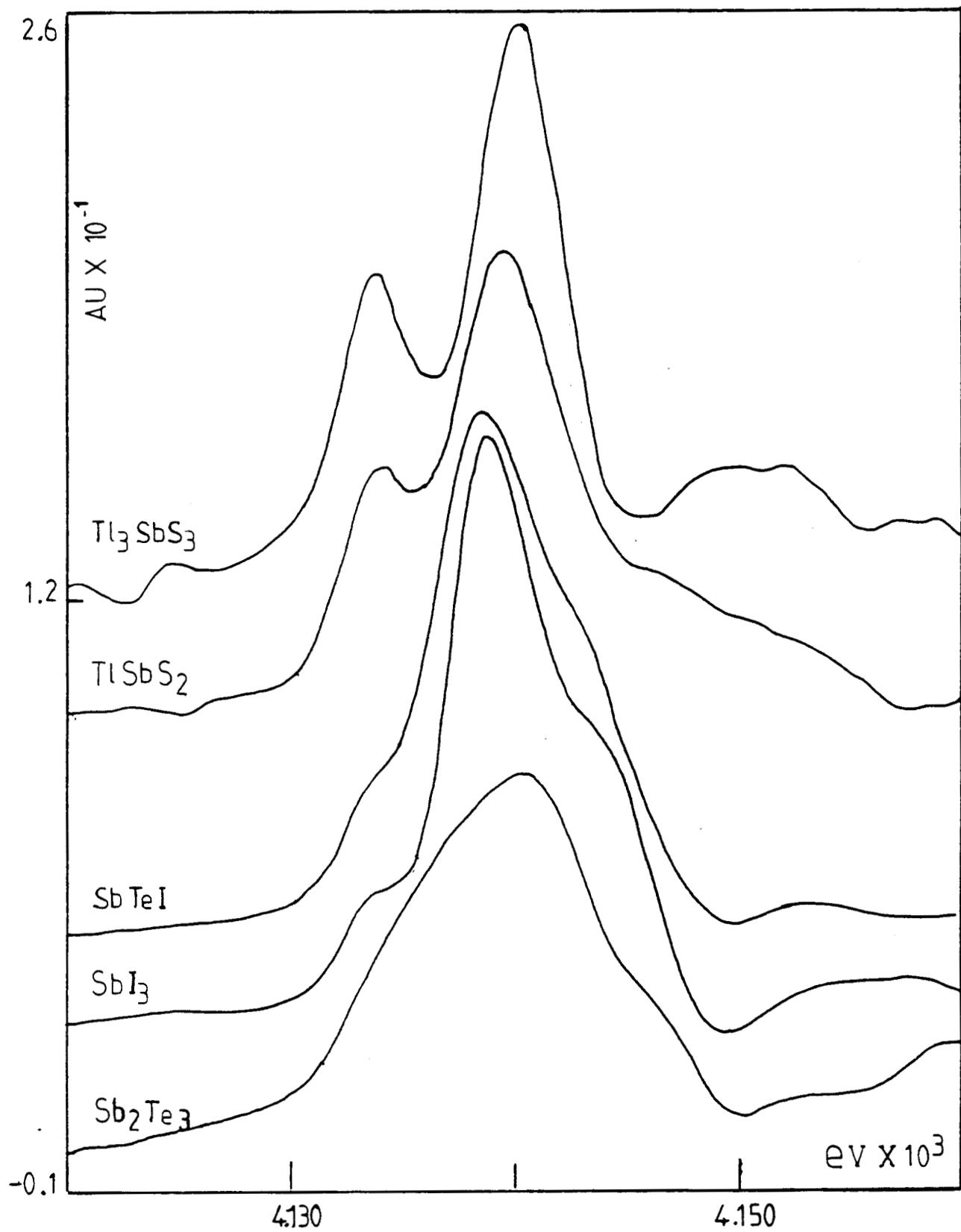


Fig III.5 : Photoabsorption au seuil $L_{III}(Sb)$ des phases étudiées.

b) superposition des dérivées premières des spectres.



IV.3.2. - QUANTIFICATION DE LA PERTE ELECTRONIQUE

Le calcul complet en liaisons fortes permet donc de confirmer l'ordre de grandeur de la perte en électrons $5s(\text{Sb})$ que nous avons prévue en modèles moléculaires. En effet, nous obtenons un maximum de 0,08 électrons alors que nous en avons (eq IV.12) 0,06 en modèle moléculaire. De plus, la dépendance linéaire du déplacement isomérique par rapport au nombre de voisins manquants N est mieux vérifiée par les valeurs obtenues avec le calcul complet. Cela montre que δ est principalement lié à la distorsion du site. En effet, l'étude en modèle moléculaire mesure grossièrement la distorsion sur une structure idéalisée tandis que, le calcul complet prend en compte les positions atomiques exactes et donc la distorsion réelle du site.

Nous avons donc confirmé par nos calculs que l'activité stéréochimique de la paire électronique libre $E(\text{Sb})$ est en étroite relation avec la distorsion de l'environnement atomique de l'antimoine. Cette distorsion peut devenir fort importante (trois voisins au lieu de six) pour des pertes restant très faibles (un maximum de 5% de la paire). Nous rejoignons en cela les conclusions structurales auxquelles aboutissent les physicochimistes: "Dans ce groupe de composés, l'activité stéréochimique de $E(\text{Sb})$ est d'autant plus réduite que l'environnement des atomes d'antimoine est volumineux." [8]. Il faut noter la puissance de la spectrométrie Mössbauer qui permet de mesurer des variations très faibles de densité électronique et qui permet de quantifier la notion d'activité stéréochimique de la paire $E(\text{Sb})$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. VOGL, H.P. HJALMARSON, J.D. DOW
J. Phys. Chem. Solids 44, 365 (1983)
- 2 G.M. BANCROFT
"Mössbauer Spectroscopy", Mc Graw-Hill Book Company (UK), Limited
Maidenhead
- 3 J.R. MORTON and K.F. PRESTON
J. Magn. Res. 30, 577 (1978)
- 4 F. HERMAN and S. SKILLMAN
"Atomic Structure Calculations", Prentice Hall, New-Jersey (1963)
- 5 C. JANOT
"L'effet Mössbauer et ses applications", Masson et Cie Editeurs,
Paris (1972)
- 6 D.A. SHIRLEY
Rev. Mod. Phys. 36, 339 (1964)
- 7 A. SVANE and E. ANTONCIK
Phys. Rev. B34, 1944 (1986)
- 8 A. IBANEZ
Thèse de Doctorat, USTL-Montpellier (1988)

CONCLUSION

Les chalcogénures d'antimoine que nous avons étudiés sont en général semiconducteurs. L'ensemble des largeurs de bande interdite s'étale sur une large gamme. La structure atomique de ces matériaux est complexe. De plus, les atomes d'antimoine présents dans ces systèmes possèdent une paire électronique libre (les électrons $5s^2$). Celle-ci implique des liaisons chimiques différentes des liaisons simples usuelles.

Une étude avait déjà été menée au laboratoire de Physicochimie des Matériaux Solides de Montpellier à partir de nombreux résultats expérimentaux: diffraction de rayons X, spectrométrie Mössbauer, largeurs de bandes interdites et conductivités. Cela avait permis de mettre en évidence les relations existant entre les propriétés électroniques et l'activité stéréochimique de la paire libre $E(Sb)$. Des schémas qualitatifs de structures électroniques avaient été proposés en se basant sur cette observation. Dans ces modèles, suivant son activité stéréochimique, $E(Sb)$ était plus ou moins délocalisée et son énergie variait de quelques électronvolts. Mais aucune étude théorique n'avait encore été menée du fait de la complexité des matériaux.

Au cours de ce travail, nous avons voulu analyser d'un point de vue physique du solide la notion d'activité stéréochimique de la paire libre et l'influence du comportement de cette paire sur la structure électronique. Notre étude s'est donc déroulée en deux temps. Nous avons d'abord étudié la structure électronique de cinq phases d'antimoine représentatives de l'évolution de l'activité de $E(Sb)$. Pour cela, nous avons réalisé un calcul complet de la structure de bandes par la méthode des liaisons fortes empirique, en généralisant les règles de Harrison à des systèmes complexes. Notons que, contrairement aux études citées ci-dessus, nous n'avons utilisé que la structure atomique des matériaux. Les valeurs théoriques obtenues pour la bande interdite correspondent bien aux valeurs expérimentales. La confrontation des spectres de photoémission, réalisés dans le cadre d'une

collaboration avec l'Université de Strasbourg, avec les densités théoriques révèle un très bon accord. Nous avons ensuite étudié l'influence de la paire sur les propriétés physiques. Deux approches ont été réalisées: d'une part un calcul complet, d'autre part, l'utilisation de modèles moléculaires. Le comportement de la paire étant en partie quantifié par le déplacement isomérique (obtenu en spectrométrie Mössbauer), un calcul de ce paramètre nous a permis de démontrer l'origine du lien entre l'activité stéréochimique de $E(Sb)$ et l'environnement atomique de l'antimoine.

L'ensemble de ces études, tant chimiques que physiques nous a permis de mettre en évidence les points suivants:

* L'introduction des interactions entre premiers voisins "éloignés" ($R_c = 1,4 \Sigma r_a$) (eq III.18) est nécessaire pour décrire les structures électroniques de manière satisfaisante. Ceci correspond en physicochimie à l'utilisation, non pas de la théorie VSEPR simple mais à celle de la théorie VSEPR étendue aux solides qui prend en compte des liaisons dites "longues". Ces liaisons présentent des longueurs inférieures à la somme des rayons de Van der Waals et ont lieu dans des directions stériquement significatives.

* En ce qui concerne l'activité stéréochimique de $E(Sb)$, l'origine de la corrélation que l'on constate entre les résultats de diffraction de rayons X et de spectrométrie Mössbauer a été mise en évidence par nos calculs (modèles moléculaires). Ces modèles relient le déplacement isomérique au nombre de voisins dans l'environnement atomique de l'antimoine.

* Nous avons de plus apporté une évaluation quantitative de la densité électronique $5s^2$ sur l'atome d'antimoine. Pour cela, nous avons étudié en détail l'expression du déplacement isomérique et utilisé nos calculs de structure électronique. Ils prouvent que, contrairement à l'idée admise auparavant, la densité électronique $5s$ reste proche de 2 sur l'antimoine (même si les fonctions d'onde sont délocalisées sur le cristal). La perte en électrons $5s$ au niveau du noyau reste inférieure à 5%, bien que cela corresponde à des modifications importantes de la structure atomique.

* Bien qu'il y ait d'étroites relations entre propriétés électroniques et activité stéréochimique, le niveau d'énergie de la paire $E(Sb)$ ne varie pas de manière significative avec l'activité. La diversité des propriétés électroniques est étroitement liée à la disparité des géométries atomiques et à la nature des voisins de l'antimoine. On constate que cette situation

est caractéristique des phases contenant des éléments possédant une paire électronique libre.

Outre les conclusions apportées par ce travail dans le cadre des chalcogénures à paire non liée, signalons que la méthode utilisée constitue un outil très performant qui peut être appliqué à tout système cristallin présentant une structure atomique complexe. Nous l'avons utilisée récemment avec succès dans le cas de CoSi_2 et des siliciures de titane. Le fait d'introduire un "rayon de coupure" permet de prendre en compte les interactions principales. Pour évaluer les interactions atomiques, nous avons pris comme référence les interactions correspondant à R_1 , la plus petite distance interatomique dans le système. Pour les matériaux que nous avons étudiés, cette distance était souvent proche de la somme R_a des rayons atomiques des éléments concernés. Toutefois, quand la valeur de R_a est fort différente de R_1 , nous pensons qu'il est préférable de prendre R_a comme référence pour évaluer les interactions. Une étude actuellement réalisée sur les oxydes d'InP va dans ce sens.

Enfin, ce sujet n'a pu être développé que par la mise en place d'un travail pluridisciplinaire. Pour cela, les chercheurs de chaque discipline (physicochimie et physique) ont dû préciser les notions auxquelles ils font appel (telle la notion de voisin proche), et même parfois les réviser (telles l'importance de la perte électronique et la délocalisation). Ces travaux ont aussi nécessité l'utilisation de techniques expérimentales différentes et complémentaires: spectroscopie Mössbauer, diffraction de rayons X, mesures de propriétés électriques, photoémission et photoabsorption. C'est la bonne coordination des différentes approches qui a permis d'acquérir une compréhension assez poussée de la notion d'activité stéréochimique de la paire libre dans les chalcogénures d'étain et d'antimoine et qui nous permettra d'aborder d'autres propriétés dont la connaissance est encore imparfaite (telle l'existence de valence mixtes de l'étain dans des chalcogénures de type spinelle).

ANNEXE 1.

STRUCTURES CRISTALLINES

Pour chacun des composés, nous donnons les données cristallographiques. Pour décrire le groupe d'espace, nous utilisons la notation de Hermann-Mauguin. Dans les tables donnant les paramètres atomiques finals, le site est décrit par: le nombre de positions équivalentes - la notation de Wyckoff - la symétrie du point.

Ces composés sont:	page
SbI_3	117
Sb_2Te_3	117
SbTeI	118
Tl_3SbS_3	118
TlSbS_2	119
CsSnBr_3	119
TiSi_2	120
Ti_5Si_3	120

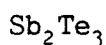


Données cristallographiques:

Systeme cristallin	Rhomboédrique
Groupe d'espace	$\bar{R}3$
Dimension de la maille (Å)	a = 7,48(2) c = 20,90(5)
Volume de la maille (Å ³)	V = 1012
Nombre de motifs par maille	Z = 6

Paramètres atomiques finals:

Atome	Site	x	y	z
Sb	6 c 3	0	0	0,1985
I	18 f 1	0,3485	0,3333	0,0822



Données cristallographiques:

Systeme cristallin	Rhomboédrique
Groupe d'espace	$\bar{R}3m$
Dimension de la maille (Å)	a = 4,264(1) c = 30,455(8)
Volume de la maille (Å ³)	V = 479
Nombre de motifs par maille	Z = 3

Paramètres atomiques finals:

Atome	Site	x	y	z
Sb	6 c 3m	0	0	0,3988
Te1	6 c 3m	0	0	0,7872
Te2	3 a 3m	0	0	0

SbTeI

Données cristallographiques:

Systeme cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
Dimension de la maille (Å)	a = 7,570(1) b = 7,162(1) c = 4,225(9)
	α = 103,21(1) β = 106,20(1) γ = 77,18(1)
Volume de la maille (Å ³)	V = 207
Nombre de motifs par maille	Z = 2

Paramètres atomiques finals:

Atome	Site	x	y	z
Sb	2 i 1	0,7533	0,5150	0,1342
Te	2 i 1	0,0944	0,2535	0,1740
I	2 i 1	0,6364	0,2003	0,4184

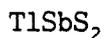
Tl₃SbS₃

Données cristallographiques:

Systeme cristallin	Rhomboédrique
Groupe d'espace	R3m
Dimension de la maille (Å)	a = 9,519(5) b = 7,364(3)
Volume de la maille (Å ³)	V = 578
Nombre de motifs par maille	Z = 2

Paramètres atomiques finals:

Atome	Site	x	y	z
Sb	3 a 3m	0	0	0
Tl	9 b m	0,4614	0,5386	0,0905
S	9 b m	0,7963	0,2037	0,1760

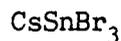


Données cristallographiques:

Systeme cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P $\bar{1}$
Dimension de la maille (Å)	a = 6,123(6) b = 6,293(10) c = 11,838(13) α = 101,34(7) β = 98,39(5) γ = 103,21(19)
Volume de la maille (Å ³)	V = 427
Nombre de motifs par maille	Z = 4

Paramètres atomiques finals:

Atome	Site	x	y	z
Tl1	2 i 1	0,562	0,308	0,662
Tl2	2 i 1	0,106	0,284	0,918
Sb1	2 i 1	0,596	0,217	0,158
Sb2	2 i 1	0,036	0,215	0,407
S1	2 i 1	0,412	0,820	0,096
S2	2 i 1	0,001	0,222	0,177
S3	2 i 1	0,632	0,221	0,381
S4	2 i 1	0,985	0,811	0,360



Données cristallographiques:

Systeme cristallin	Cubique
Groupe d'espace	Pm $\bar{3}$ m
Dimension de la maille (Å)	a = 5,80
Volume de la maille (Å ³)	V = 195
Nombre de motifs par maille	Z = 1

Paramètres atomiques finals:

Atome	Site	x	y	z
Cs	1 b m $\bar{3}$ m	1/2	1/2	1/2
Sn	1 a m $\bar{3}$ m	0	0	0
Br	3 d 4/mmm	1/2	0	0

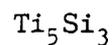


Données cristallographiques:

Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Fddd
Dimension de la maille (Å)	a = 8,253 b = 4,783 c = 8,540
Volume de la maille (Å ³)	V = 337
Nombre de motifs par maille	Z = 8

Paramètres atomiques finals:

Atome	Site	x	y	z
Ti	8 a 222	0	0	0
Si	16 e 2	1/3	0	0



Données cristallographiques:

Système cristallin	Hexagonal
Groupe d'espace	P6 ₃ /mcm
Dimension de la maille (Å)	a = 7,429 c = 5,139
Volume de la maille (Å ³)	V = 368
Nombre de motifs par maille	Z = 2

Paramètres atomiques finals:

Atome	Site	x	y	z
Ti1	4 d 32	1/3	2/3	0
Ti2	6 g mm	0,24	0	1/4
Si	6 g mm	0,615	0	1/4

ANNEXE 2.

SPECTROSCOPIES XPS ET UPS.

I PRINCIPE GENERAL

Lors d'une spectroscopie de photoémission, la cible analysée est bombardée par un flux de photons d'énergie $h\nu$ (h constante de Planck et ν la fréquence). Par effet photoélectrique, des électrons sont émis. Ces photoélectrons sont analysés en énergie. Si l'analyse ne tient pas compte de la direction d'émission, la spectroscopie est dite "intégrée". Le processus est souvent décrit par un modèle à trois étapes [1] qui sont: 1) l'excitation d'un photoélectron par absorption d'un photon 2) transport vers la surface (avec ou sans choc inélastique) 3) traversée de la surface.

L'énergie de liaison E_1 est définie par:

$$E_1 = E(N-1) - E(N) \quad (\text{A.2.1})$$

où $E(N-1)$ est l'énergie totale du système final à $N-1$ électrons et $E(N)$, celle du système initial à N électrons. La conservation de l'énergie lors de l'émission d'un électron de valence d'énergie cinétique E_c , après absorption d'un photon $h\nu$, s'écrit donc:

$$E_c = h\nu - E_1 \quad (\text{A.2.2})$$

Le spectre de photoémission reflète donc directement la densité d'états électroniques occupés dans le système initial. Il n'est cependant pas une mesure exacte. En effet, les électrons du solide réagissent à la création du trou et tendent à l'écranter. Cela conduit à une minimisation de l'énergie totale du système final et on a:

$$E_1 = \mathcal{E} - E_R \quad (\text{A.2.3})$$

où \mathcal{E} représente la quantité $E(N-1)-E(N)$ dans l'hypothèse où il n'y a pas relaxation du système final, et E_R , l'énergie de relaxation. L'énergie E_R augmente avec E_1 et est caractéristique de la couche atomique d'où vient l'électron du solide. Elle est négligée pour les électrons de valence (Théorème de Koopmans).

Le spectre de photoélectrons $S(E)$ peut s'écrire sous la forme [2]:

$$S(E) \propto \sum_{i1} \sigma_{i1}(h\nu) \rho_{i1}(h\nu) \quad (\text{A.2.3})$$

avec σ_{i1} la section efficace de photoionisation atomique correspondant à l'éjection d'un électron de l'orbitale 1 d'un atome i , ρ_{i1} la densité partielle de l'orbitale 1 de l'atome i . Les sections efficaces varient avec l'énergie des photons. Cela explique les différences observées dans les intensités des structures entre des septres d'un même matériau pour des énergies $h\nu$ différentes. Le tableau Tab.A.2.1 regroupe les sections efficaces des électrons de valence des atomes présents dans les chalcogénures que nous avons étudiés pour $h\nu=1486,6\text{eV}$.

	Energie (eV)	Intensité relative	Largeur de ligne (meV)
HeI	21,22	100	3
Satellite	23,09 23,75 24,05	faibles	
HeII	40,82	20	17
Satellite	48,38	2	
	51,0 52,32 53,00	faibles	
Mg $K_{\alpha_{12}}$	1253,6	100	680
Satellite K_{α_3}	1262,1	9	
K_{α_4}	1263,7	5	
Al $K_{\alpha_{12}}$	1486,6	100	830
Satellite K_{α_3}	1496,3	7	
K_{α_4}	1498,3	3	

Tab.A.2.1 Caractéristiques des lignes de sources généralement utilisées en photoémission [3].

II SOURCES DE RAYONNEMENT

Les sources généralement utilisées sont (Tab.A.2.2) les raies AlK_{α} , MgK_{α} (rayons X - XPS) et les raies HeI, HeII (ultra violet - UPS). La raie idéale serait monochromatique mais la raie réelle se compose d'une raie principale intense (utilisée pour la spectroscopie), de raies satellites et d'un fond continu qui produisent des contributions parasites (Tab.A.2.2).

Sb	5s1/2 0,1085	5p1/2 0,0398	5p3/2 0,0747
I	5s1/2 0,1421	5p1/2 0,0974	5p3/2 0,1854
Te	5s1/2 0,1251	5p1/2 0,0653	5p3/2 0,1237
Tl	6s1/2 0,0637	6p1/2 0,0054	6p3/2 0,0098
S	3s1/2 0,1465	3p1/2 0,0262	3p3/2 0,0512

Tab.A.2.2 Sections efficaces de photoionisation des électrons de valence pour $h\nu=1486,6\text{eV}$ [4]

Pour améliorer la résolution et éliminer ces contributions, il est possible de monochromatiser la source de photons (Fig.A.2.1). Mais cela se traduit par une perte d'intensité d'au moins un facteur dix.

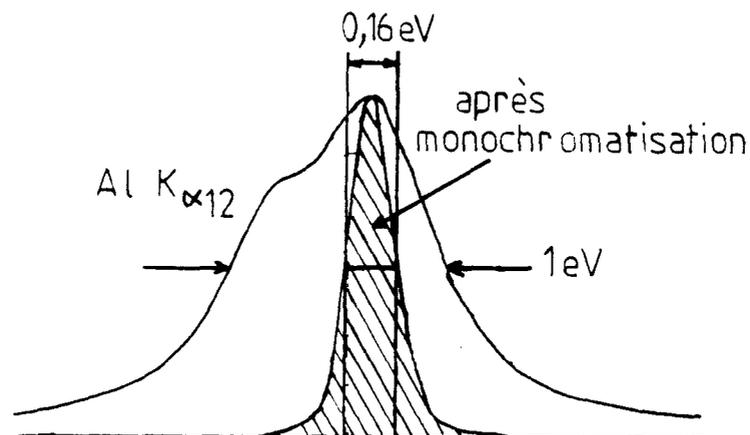


Fig A.2.1 : Principe de la monochromatisation

Nous avons vu au paragraphe précédent que la deuxième étape du processus de photoémission est le transport vers la surface. Lors de ce transport, l'électron peut subir des chocs inélastiques. La distance moyenne parcourue entre deux chocs est définie par le libre parcours moyen λ . Ce paramètre caractérise la profondeur d'analyse suivant l'énergie des photons. La figure Fig.A.2.2 montre que la spectroscopie UPS sera plus sensible aux conditions de surface que la spectroscopie XPS.

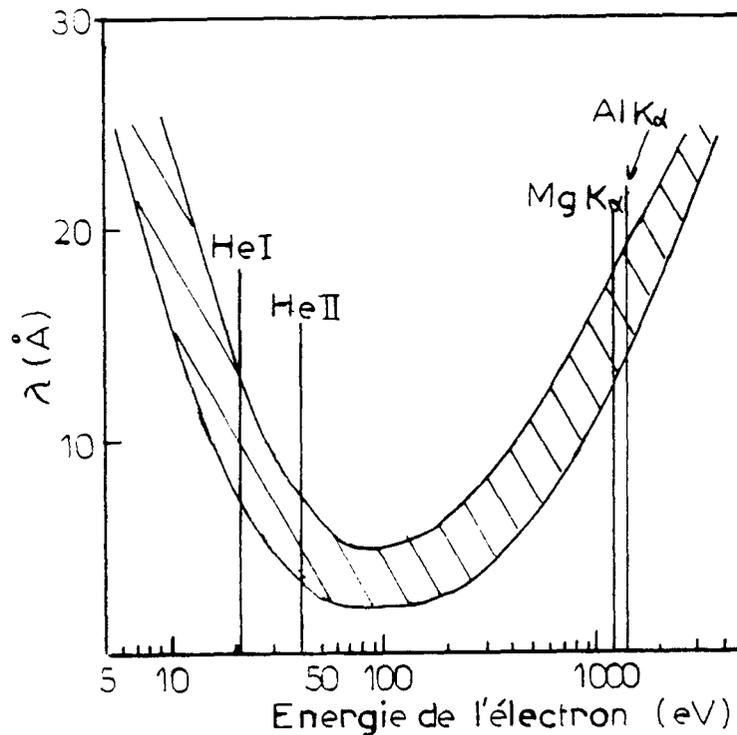


Fig A.2.2 : Longueur d'atténuation en fonction de l'énergie

III ASPECTS METHODOLOGIQUES

Pour un solide, le spectre doit représenter au maximum les propriétés de volume. En XPS, une couche de contamination de 1 à 2 nm d'épaisseur ne masque pas la contribution de volume, mais en UPS, les contaminations fournissent l'essentiel du signal (plus grande sensibilité à la surface et aux éléments légers). Il est donc nécessaire de préparer la surface afin d'enlever toute contamination (Oxygène, Carbone ou produits de réaction). Cela se fait généralement par clivage sur monocristaux ou abrasion mécanique avec barreau d'alumine.

Pour les matériaux peu conducteurs, les charges positives provenant de la photoionisation ne sont pas complètement neutralisées. La surface de l'échantillon est donc portée à un potentiel positif de plusieurs Volt qui diminue l'énergie cinétique des photoélectrons. Cet "effet de charge" décale les pics de photoémission vers les énergies de liaisons plus grandes. Pour compenser partiellement cet effet, on utilise souvent un canon à électrons délivrant un flux de faible énergie, bombardant la surface de l'échantillon.

ANNEXE 3.**SPECTROSCOPIE
D'ELECTRONS AUGER**

Dans les spectres de photoémission (Fig.A.3.1), il apparaît aussi les pics d'électrons Auger à des énergies cinétiques inférieures à celles des photoélectrons de valence. Nous décrivons ici les mécanismes d'une émission Auger.

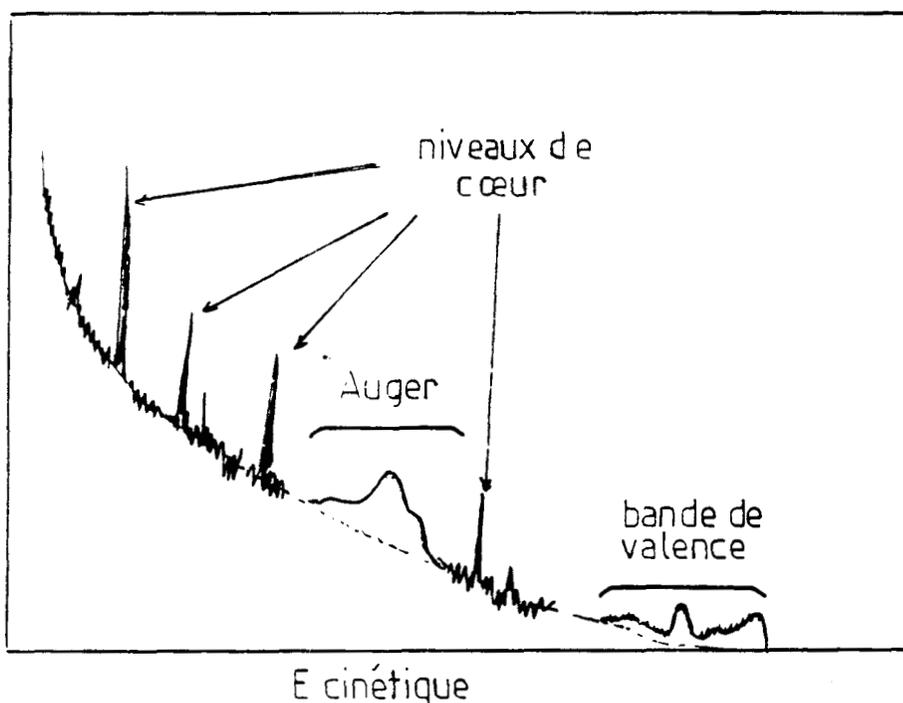


Fig.A.3.1 Différentes parties d'un spectre de photoémission.

Pour un atome libre, une excitation extérieure ionise une couche A. Il y a alors deux types de désexcitation possibles: soit par émission d'un photon, soit par émission d'un électron Auger (Fig.A.3.2). Pour ce dernier type d'émission, un électron de la couche B comble le trou de A. Du coup, l'énergie ainsi libérée est communiquée à un électron C, provoquant son émission. C'est l'énergie cinétique de cet électron qui est mesurée. En notant E_A l'énergie de liaisons du niveau A (cf Ann 2) et H l'énergie d'interaction trou-trou, l'énergie de l'électron Auger peut s'écrire:

$$E_{\text{Auger}} = E_A - E_B - E_C - H \quad (\text{A.3.1})$$

Contrairement aux photoélectrons de valence, l'énergie de l'électron émis ne dépend pas de l'énergie $h\nu$ des photons incidents.

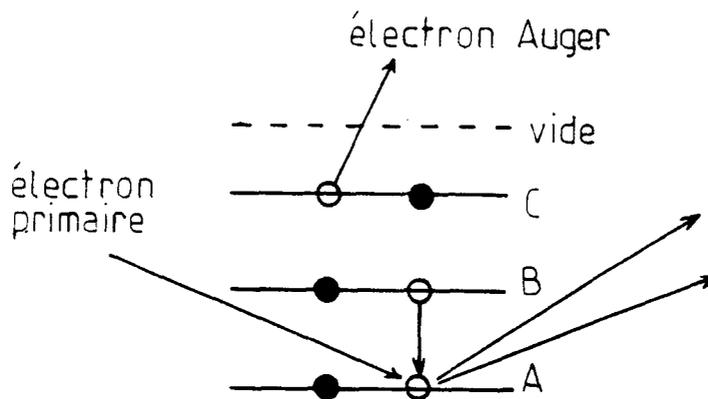


Fig A.3.2 : Représentation schématique d'une transition Auger ABC, dans l'atome libre.

Pour un solide, on distingue les transitions faisant intervenir uniquement des niveaux de coeur (par exemple Si KLL) et celles faisant intervenir un niveau de coeur et un niveau de valence (par exemple Si LVV, V signifiant valence).

Dans le cas des transitions coeur-valence, deux possibilités doivent être envisagées suivant l'importance des effets de corrélations électroniques. Ces effets sont mesurés par la valeur de l'interactions de Coulomb U_{eff} entre deux trous de valence localisés sur un site atomique. En effet, l'information fournie est relative aux densités électroniques locales modifiées par la présence d'un trou sur un niveau de coeur lors de l'excitation [5-6]:

* Si $U_{eff} \gg 2.W$ où W est la largeur de la bande de valence, la densité d'états à deux particules est très différente de l'auto-convolution de la densité d'états à une particule.

* Si $U_{eff} \ll 2.W$, les effets de corrélation sont faibles et le spectre Auger pourra être interprété comme un produit de convolution des densités d'états partielles. C'est le cas de la raie Si $L_{23}VV$.

ANNEXE 4 .

PARAMETRES MOSSBAUER

Dans cette annexe, nous montrons comment apparaissent les paramètres Mössbauer (déplacement isomériques et éclatement quadrupolaire) à partir de l'interaction électrique.

L'énergie totale d'interaction E entre les charges nucléaires (densité $\rho_N(\vec{r})$) et le potentiel $V(\vec{r})$ créé par les charges extérieures au noyau s'écrit:

$$E = \int_N \rho_N(\vec{r}) V(\vec{r}) d\tau \quad (\text{A.4.1})$$

Le domaine d'extension du noyau étant petit, on peut faire un développement limité du potentiel $V(\vec{r})$ à l'origine. Ce développement, introduit dans l'équation (A.4.1), fait apparaître un terme constant (ordre zéro), un terme qui s'annule (ordre 1) car le noyau ne possède pas de moment dipolaire et un terme du second ordre, ΔE qui s'écrit:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} q_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta} \quad (\text{A.4.2})$$

en notant:

$$\vec{r} (x_1, x_2, x_3)$$

$$q_{\alpha\beta} = \int_N \rho_N(\vec{r}) x_\alpha x_\beta d\tau \quad (\text{A.4.3})$$

$$\rho_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right)_0$$

Dans l'expression (A.4.2), en ajoutant et retranchant le tiers de la trace de chacun des tenseurs, on obtient:

$$\Delta E = \frac{1}{6} \nabla_0^2 V (\rho_{11} + \rho_{22} + \rho_{33}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left[q_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \nabla_0^2 V \right] \left[\rho_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} (\rho_{11} + \rho_{22} + \rho_{33}) \right] \quad (\text{A.4.4})$$

avec

$$q_{11} + q_{22} + q_{33} = \nabla_0^2 V \quad (\text{A.4.5})$$

Le premier terme correspond au déplacement isomérique et ne fait intervenir que la taille du noyau. Le second dépend de la forme du noyau et donc de l'effet quadrupolaire. Détaillons chacun d'entre eux.

1) Déplacement isomérique:

En introduisant le résultat de l'équation de Poisson:

$$\nabla_0^2 V = \frac{e |\Psi(0)|^2}{\epsilon_0} \quad (\text{A.4.6})$$

et le rayon quadratique moyen:

$$\langle R_N^2 \rangle = \frac{1}{Ze} \int r^2 \rho_N(\vec{r}) d\tau \quad (\text{A.4.7})$$

dans le premier terme de l'équation (A.4.4), le déplacement isomérique $\Delta E(\text{ta})$ s'écrit:

$$\Delta E(\text{ta}) = \frac{1}{6\epsilon_0} Ze^2 \langle R_N^2 \rangle |\Psi(0)|^2 \quad (\text{A.4.8})$$

auquel on ajoute l'effet relativité par le biais d'un facteur $S(Z)$.

2) Effet quadrupolaire:

Le tenseur moment quadrupolaire est défini par:

$$Q_{\alpha\beta} = \rho_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} (\rho_{11} + \rho_{22} + \rho_{33}) \quad (\text{A.4.9})$$

et le gradient de champ électrique par:

$$q_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right)_0 = - \left(\frac{\partial \mathcal{E}_\alpha}{\partial x_\beta} \right)_0 \quad (\text{A.4.10})$$

où \mathcal{E} est le champ électrique créé au noyau par les charges extérieures. Dans la suite de ce développement, on considère que le tenseur q a une symétrie axiale. La démarche est similaire pour le cas général.

Soit θ l'angle entre les axes principaux de Q ($Oxyz$) et ceux de q ($OXYZ$). Dans ($OXYZ$), les composantes de Q s'écrivent:

$$\begin{aligned} Q_{11} &= -\frac{1}{2} Q'e \\ Q_{22} &= -\frac{1}{2} Q'e \cos^2\theta + Q'e \sin^2\theta \\ Q_{33} &= -\frac{1}{2} Q'e \sin^2\theta + Q'e \cos^2\theta \end{aligned} \quad (\text{A.4.11})$$

en posant:

$$Q' = \frac{1}{3e} \int_N \rho_N(\vec{r}) (3z^2 - r^2) d\tau \quad (\text{A.4.12})$$

L'énergie d'interaction de forme (second terme de l'équation (A.4.4)) s'écrit alors:

$$\Delta E(f_0) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left[q_{\alpha\alpha} - \frac{1}{3} \nabla_0^2 V \right] Q_{\alpha\alpha} \quad (\text{A.4.13})$$

Comme il n'y a que des charges pour lesquelles $\Delta_0^2 V$ est nul qui interviennent dans cette équation (A.4.13), on peut écrire, avec (A.4.11):

$$\Delta E(f_0) = \frac{3}{8} e^2 q Q' (3 \cos^2\theta - 1) \quad (\text{A.4.14})$$

En introduisant le spin nucléaire I , dirigé selon Oz (composante I_z) par exemple, on a:

$$\Delta E(f_0) = \frac{1}{4} e^2 q Q \frac{3 m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \quad (\text{A.4.15})$$

où Q est le moment quadrupolaire défini par :

$$Q = \frac{3}{2} Q' \frac{2I-1}{I+1} \quad (\text{A.4.16})$$

Dans le cas général, où q n'a pas de symétrie axiale, on obtient:

$$\Delta E(f_0) = \frac{1}{4} e^2 q Q \frac{3 m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (\text{A.4.17})$$

avec:

$$e q = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right)_0 \quad (\text{A.4.18})$$

la composante de plus grande valeur absolue et

$$\eta = \frac{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2} \right)_0 - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Y^2} \right)_0}{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right)_0} \quad (\text{A.4.19})$$

le paramètre d'asymétrie.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C.N. BERLUNG, W.E. SPICER
Phys. Rev. 136, 1044 (1964)
- 2 G. HOLLINGER
"Spectroscopies de photoélectrons", Techniques de l'ingénieur 4,
2625 (1986)
- 3 M. CARDONA and L. LEY Editeurs
"Photoemission in Solids I", Topics in Applied Physics 26,
Springer-Verlag (1978)
- 4 J.H SCOFIELD
J. Electron. Spectrosc 8, 129 (1976)
- 5 G.A. SAWATSKY
Phys. Lett 39, 504 (1977)
- 6 J. HUBBARD
Proc. R. Soc. London Ser. 1276, 238 (1963)



RESUME

Ce travail concerne l'étude de matériaux semiconducteurs nouveaux présentant une structure cristallographique complexe. S'appuyant sur une étude de l'activité stéréochimique de la paire libre $5s^2$ de l'antimoine (qui se manifeste en spectrométrie Mössbauer), les physicochimistes ont proposé des diagrammes qualitatifs d'énergie de la bande de valence dont la confirmation nécessitait une étude en physique du solide.

Nous effectuons d'abord un calcul complet de structure de bandes de ces matériaux par la méthode des liaisons fortes en généralisant les règles de Harrison à des systèmes plus complexes. Les valeurs théoriques obtenues pour la bande interdite correspondent aux valeurs expérimentales. Les densités théoriques des bandes de valence sont en bon accord avec les spectres de photoémission. Nous approfondissons ensuite la notion d'activité stéréochimique en calculant les déplacements isomériques Mössbauer. D'une part, nous déterminons numériquement leur valeur à partir des structures électroniques théoriques. Ces valeurs sont en accord remarquable avec les valeurs expérimentales. D'autre part, nous construisons, toujours en liaisons fortes, des modèles moléculaires. Ils permettent d'analyser la signification microscopique du déplacement isomérique en termes d'environnement local des noyaux d'antimoine. Cette interprétation est confirmée par les spectres de photoabsorption.

La discussion montre ce qu'apporte l'étude théorique aux différentes notions utilisées en physicochimie.

MOTS-CLES

- | | |
|---|---|
| - Chalcogénure d'antimoine (III)
<i>Antimony (III) chalcogenides</i> | - Méthode des liaisons fortes
<i>Tight-binding method</i> |
| - Paire électronique libre
<i>Lone pair</i> | - Modèle moléculaire
<i>Molecular model</i> |
| - Activité stéréochimique
<i>Stereochemical activity</i> | - Déplacement isomérique Mössbauer
<i>Mössbauer isomer shift</i> |
| - Structure électronique
<i>Electronic structure</i> | - Liaison chimique
<i>Chemical bond</i> |