

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Université 8 mai 1945 Guelma



جامعة 8 ماي 1945 قالمة

Faculté des Mathématiques, de l'Informatique  
et des Sciences de la Matière (MISM)  
Département des Sciences de la Matière

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de  
Doctorat en sciences

# Calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques du nitrure d'aluminium AlN

Option : Sciences Physiques

Par

BAKHTATOU ALI

Directeur de thèse: Athmane Meddour Prof. Université du 8 mai 1945 de Guelma

Président : Sabah Chettibi Prof. Université du 8 mai 1945 de Guelma

Examineurs : Hocine Meradji Prof. Université Badji Mokhtar d'Annaba

Kamel Alioua Prof. Université Mohamed Cherif Messaadia de Souk ahras

Année 2016

## **DEDICACE**

*A mes parents : mon père Seddik et ma mère Khedidja Dris.*

*A ma petite famille : mon épouse Razika,*

*mes enfants Samah, Olia et Dhia-Eddine*

*et toute ma famille.*

*A tous ce qui nous sont chers.*

# Remerciements

*Ce travail de thèse a été effectué au laboratoire de physique des matériaux de l'université 08 mai 1945 Guelma.*

*La première personne que je tiens à remercier est mon directeur de thèse, monsieur le Professeur Athmane Meddour de l'université de Guelma qui m'a accueilli dans son équipe et m'a laissé la liberté nécessaire à l'accomplissement de ce travail, tout en y gardant un œil critique et avisé. Nos continuelles discussions ont sûrement été le fruit de ce travail commun.*

*Je suis profondément reconnaissant à Madame Sabah Chettibi, Professeur à l'université de Guelma, qui a accepté de présider le jury de cette thèse.*

*J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à Monsieur Hocine Meradji, Professeur à l'université de Annaba et à Monsieur Kamel Alioua Professeur à l'université de Souk Ahras pour avoir accepté d'être examinateurs de ma thèse.*

*Je remercie aussi le Professeur Takao Kotani de l'université Tottori (Japon) pour son aide précieuse et sa disponibilité tout au long de ces années de préparation de ma thèse de doctorat ; je le remercie également de m'avoir permis d'utiliser son propre code ecalj. Je n'oublie pas de remercier le professeur Niels Egede Christensen de l'université Aarhus (Danemark) pour ses encouragements et pour ses discussions fructueuses, le professeur Rüdiger Goldhahn de l'université Magdeburg (Allemagne) pour les résultats expérimentaux qui nous ont servi de références dans notre travail, le Docteur Kevin Keller de l'université Freiberg (Allemagne) et le professeur Walter R. Lambrecht de l'université Case Western Reserve (Etats-Unis) pour nos discussions.*

*Je tiens aussi à remercier le Dr. Kamel Zanat et Dr. Ali Hamidani de l'université de Guelma pour leurs aides précieuses ; je remercie également toutes les personnes qui m'ont, de près ou de loin, d'une manière ou d'une autre, permis, par leur avis judicieux, de mener à bien ce travail.*

## Résumé

Récemment, des mesures de transmission et de diffusion Raman, à pression ambiante, ont été effectuées sur une poudre fine du nitrure d'aluminium (AlN), dans sa phase Rock-Salt (RS). N'ayant pas fait objet de beaucoup d'études, la recherche sur ce matériau reste toujours un sujet d'actualité motivant des recherches de natures théoriques et expérimentales, complémentaires aux résultats réalisés et ceci pour une caractérisation plus large de ce matériau.

Nous avons de notre part mené une recherche de simulation qui a porté sur les calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques d'AlN dans ses trois phases :

Rock-Salt (RS), Zinc-Blende (ZB) et Wurtzite (WZ) en utilisant les approximations de la densité locale (LDA), de la GW auto-cohérente de la quasiparticule (QSGW) et de la GW hybride auto-cohérente de la quasiparticule (hQSGW), basées sur une nouvelle méthode PMT (P : plane, MT : muffin-tin) utilisant à la fois les ondes planes augmentées linéarisées (APW<sub>s</sub>) et les orbitales de muffin-tin (MTO<sub>s</sub>) ; elle est donc basée sur les deux méthodes FP-LMTO et FP-LAPW.

Les résultats obtenus ont été comparés aux résultats expérimentaux réalisés sur AlN dans les deux phases Wurtzite et Zinc-blende.

Nous avons également calculé les différentes propriétés d'AlN dans la phase Rock-Salt à pression ambiante et nous avons prédit des grandeurs physiques telles que les énergies du gap direct et indirect, les courbes d'absorption optique ainsi que les énergies de transition.

Mots clés : AlN-LDA-QSGW-hQSGW-PMT-propriétés structurales-bandes d'énergie-densité électronique d'états-partie imaginaire de la fonction diélectrique.

## Abstract

Recently, transmission and Raman scattering measures of fine powder of AlN in rocksalt phase (RS), at ambient pressure, have been effected. This material have not been a subject of many studies, research on this material remains a motivating current topic of research theoretical and experimental natures, complementary to the results achieved and this for a broader characterization of this material.

From our part, we have carried out a research which focused on simulate calculations of structural, electronic and optical properties of AlN in the three phases:

Rock-Salt (RS), Zinc-Blende (ZB) and Wurtzite (WZ) using the local density approximation (LDA), the quasiparticle self-consistent GW (QSGW), and the hybrid quasiparticle self-consistent GW (hQSGW) approximations based on the recent method “the PMT” (P for plane and MT for muffin-tin) which uses the augmented plane waves (APWs) and the higher localized muffin-tin orbitals (MTOs) simultaneously; it’s so based on the two methods FP-LAPW and FP-LMTO.

The results were compared with experimental results performed on AlN in both phases Wurtzite and Zinc-Blende.

We have calculated some theoretical data for rocksalt structure at ambient pressure and predicted quantities such as direct and indirect gaps, optical absorption curve and transition energies.

Key words: AlN-LDA-QSGW-hQSGW-PMT-structural properties-energy bands- density of states-imaginary part of the dielectric function.

## ملخص

حديثاً، أجريت قياسات الانتقال و انتشار رامان (Raman) ،في الضغط العادي، لمسحوق ناعم لتتريد الألمنيوم (AIN) في طوره الملح الحجري (Rock-salt). هذه المادة لم تكن موضوعاً للكثير من الدراسات، البحث حولها ما زال موضوعاً ساخناً محفزاً لدراسات نظرية و تجريبية، بالإضافة إلى النتائج المتحققة وهذا لتوصيف أوسع لهذه المواد. لقد أجرينا من جانبنا بحث محاكاة محور حول حساب الخواص البنيوية، الإلكترونية والبصرية ل AIN في أطواره الثلاث: الملح الحجري (Rock-salt) ، زنك-بلند (zinc-blende) و ورتزايت ( wurtzite ) باستعمال تقريب الكثافة المحلية (LDA)، تقريب GW المنكررة لشبه الجسيمات (QSGW) و تقريب هجين المنكررة لشبه الجسيمات (hQSGW) بناء على طريقة حديثة "ب م ت" (PMT) (موجة: P، مافين تين: MT) والتي تستعمل في نفس الوقت الموجات المستوية المتزايدة الخطية (APWs) و مدارات مافين تين (MTOs)؛ فهي إذن تركز على الطريقتين FP-LAPW و FP-LMTO.

النتائج المتحصل عليها قورنت بالنتائج التجريبية المنجزة على AIN في الطورين ورتزايت و زنك-بلند. قمنا أيضاً بحساب مختلف خواص AIN في طور الملح الحجري في الضغط العادي و أعطينا توقعات لمقادير فيزيائية مثل فرق الطاقة المباشر و غير المباشر (gap direct et indirect) ، منحني الامتصاص الضوئي و الطاقات الانتقالية.

الكلمات المفتاحية : AIN-LDA-QSGW-hQSGW-PMT- الخواص البنيوية-مخططات الطاقة-كثافة الحالات-الجزء التخلي

من الدالة العازلة.

# ***Table des matières***

Introduction générale .....	17
Chapitre 1 : Généralités sur le nitrure d'aluminium .....	21
1.1 Nitrures du groupe III-V .....	21
1.2 Histoire des nitrures du groupe III-V.....	21
1.3 Quelques applications du nitrure d'aluminium .....	24
1.3.1 L'AlN piézoélectrique .....	24
1.3.2 L'AlN céramique.....	24
1.3.3 AlN composant optoélectronique.....	25
1.4 Conclusion.....	27
Références du chapitre 1 .....	29
Chapitre 2 : Théories de calculs .....	30
2.1 Equation à plusieurs corps.....	30
2.2 Approximation de Born-Oppenheimer (1927).....	31
2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	32
2.3.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn .....	33
2.3.2 Second théorème de Hohenberg et Kohn .....	33
2.3.3 Equations de Kohn-Sham.....	34
2.3.4 Approximation de la densité locale (LDA).....	37
2.3.5 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	39

2.4 Approximation GW (GWA).....	41
2.5 Approximation GW auto-cohérente de la quasiparticule (QSGW) : .....	43
2.6 Approche GW hybride auto-cohérente de la quasiparticule (hQSGW) : .....	48
Références du chapitre 2 .....	50
Chapitre 3 : Méthodes de calculs.....	52
3.1 Introduction .....	52
3.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW) : .....	53
3.3 Méthode linéaire des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	55
3.4 Méthode linéaire des orbitales de muffin-tin (FP-LMTO).....	56
3.5 Méthode PMT .....	60
Chapitre 4: Propriétés structurales.....	63
4.1 Introduction .....	63
4.2 Paramètres structuraux: paramètres du réseau, modules de compressibilité et de sa dérivée.....	63
4.2.1 Phase wurtzite .....	64
4.2.1.1 Structure wurtzite.....	64
4.2.1.2 Paramètre expérimental.....	66
4.2.1.3 Paramètres calculés .....	66
4.2.1.4 Calcul du module de compressibilité $B_0$ et de sa dérivée $B_0'$ .....	73
4.2.2 Phase zinc-blende .....	73
4.2.2.1 Structure zinc-blende.....	73
4.2.2.2 Paramètre expérimental.....	74



4.2.2.3 Paramètre calculé .....	74
4.2.2.4 Calcul du module de compressibilité $B_0$ et de sa dérivée $B_0'$ .....	76
4.2.3 Phase rock-salt .....	78
4.2.3.1 Structure rock-salt .....	78
4.2.3.2 Paramètre expérimental .....	79
4.2.3.3 Paramètre théorique calculé .....	80
4.2.3.4 Calcul du module de compressibilité $B_0$ et de sa dérivée $B_0'$ .....	81
Références du chapitre 4 .....	83
Chapitre 5: Propriétés électroniques .....	85
5.1 Introduction .....	85
5.2 Phase zinc-blende .....	85
5.2.1 Bandes d'énergie .....	86
5.2.2 Densité d'états électronique totale (TDOS) .....	89
5.2.3 Densités d'états électronique partielles (PDOS) .....	91
5.3 Phase Rock-salt .....	96
5.3.1 Bandes d'énergie .....	96
5.3.2 Densité d'états électronique totale (TDOS) .....	99
5.3.3 Densités d'états électronique partielles (PDOS) .....	101
5.4 Phase wurtzite .....	105
5.4.1 Bandes d'énergie .....	106
5.4.2 Densité d'états électronique totale (TDOS) .....	109
5.4.3 Densités d'états électroniques partielles (PDOS) .....	109

Références du chapitre 5 .....	117
Chapitre 6: Propriétés optiques.....	119
6.1 Introduction .....	119
6.2 Phase zinc-blende .....	121
6.3 Phase rock-salt .....	125
6.4 Phase wurtzite .....	128
Références du chapitre 6 .....	131
Conclusion générale.....	132

## Liste des tableaux

### Chapitre 1

Tableau 1.1 : Comparaison de quelques propriétés des nitrures avec celles des semi-conducteurs usuels.....26

### Chapitre 4

Tableau 4.1 : Comparaison entre nos valeurs du paramètre de la maille, du module de compressibilité  $B_0$  et de sa dérivée  $B'_0$  et les valeurs théoriques et expérimentales obtenues par d'autres auteurs [6, 8-15] pour la structure wurtzite de l'AlN.....69

Tableau 4.2 : Valeur du paramètre de maille  $a$  de la structure zinc-blende calculé par VWN, BH et GGA et comparé avec les paramètres théoriques et expérimentaux de la littérature.....76

Tableau 4.3 : Comparaison des valeurs des paramètres structuraux calculés pour AlN RS avec les paramètres expérimentaux (sous pression et à pression ambiante) et avec les paramètres théoriques fournis par d'autres méthodes.....81

### Chapitre 5

Tableau 5.1: Largeur de la bande interdite (gap), positions énergiques (haut de la bande de valence et bas de la bande de conduction) aux points principaux de haute symétrie de la première zone de Brillouin de la structure cfc, largeur de la bande de valence  $W(VB)$ , largeur  $W(Np)$  de la bande des états  $N2p$  et largeur de la bande  $W(Ns)$  des états  $N2s$  calculées à l'aide des approximations VWN, BH, GGA, QSGW et hQSGW pour la phase AlN zinc-blende. Toutes les valeurs sont exprimées en eV.....88

Tableau 5.2: Principaux pics énergiques des densités électroniques d'états partielles (PDOS) pour la phase zinc-blende calculés par les approximations VWN, BH, GGA, hQSGW et QSGW et comparés aux résultats expérimentaux [15]. Toutes les valeurs sont exprimées en eV.....92

Tableau 5.3: Largeur de la bande interdite (gap), positions énergiques (haut de la bande de valence et bas de la bande de conduction) aux points principaux de haute symétrie de la première zone de Brillouin de la structure cfc, largeur de la bande de valence  $W(VB)$ , largeur  $W(Np)$  de la bande des états  $N2p$  et largeur de la bande  $W(Ns)$  des états  $N2s$ , calculées dans le cadre des approximations VWN, BH, GGA, QSGW et hQSGW pour la phase rock-salt. Toutes les valeurs sont exprimées en eV.....98

Tableau 5.4: Positions des principaux pics énergiques relevées sur les courbes des densités d'états électroniques partielles de la phase rock-salt, calculées dans le cadre des approximations VWN, BH, GGA, hQSGW et QSGW. Toutes les valeurs sont exprimées en eV.....105

Tableau 5.5: Largeur de la bande interdite (gap), positions énergiques (haut de la bande de valence et bas de la bande de conduction) aux points principaux de haute symétrie de la première zone de Brillouin de la structure cfc, largeur de la bande de valence  $W(VB)$ , largeur  $W(Np)$  de la bande des

états N2p et largeur de la bande W(Ns) des états N2s, calculées dans le cadre des approximations VWN, BH, GGA, QSGW et hQSGW pour la phase wurtzite. Toutes les valeurs sont exprimées en eV.....108

Tableau 5.6: Principaux pics énergiques relevés sur les courbes de densité d'états électroniques partielles (PDOS) de AlN wurtzite, calculés en utilisant les approximations VWN, BH, GGA, hQSGW et QSGW et comparés aux résultats expérimentaux [22]. Toutes les valeurs sont exprimées en eV....116

## Chapitre 6

Tableau 6.1: Tentatives d'attribution des principaux pics expérimentaux de  $\epsilon_2(\omega)$  des phases ZB et WZ à  $T = 10$  °K aux points critiques et suivant les directions dans la zone de Brillouin, calculés par la hQSGW. Pour la phase RS, nous avons présenté les énergies de transitions calculées par la hQSGW aux points critiques et aux points k selon les principales directions du réseau réciproque. Les directions, les points critiques et les différents indices sont lisibles sur les figures des bandes d'énergie du chapitre précédents : la figure 5.3 pour la phase zinc-blende, la figure 5.9 pour la phase rock-salt et la figure 5.16 pour la phase wurtzite.....125

## Liste des figures

### Chapitre 1

Figure 1.1 : Première diode électroluminescente bleue à base de GaN présentant des couches de l'alliage AlGaIn dopé p et dopé n.....	23
Figure 1.2 AlN céramique sous différentes formes.....	25
Figure 1.3 Morphologie de la surface d'un film mince de AlN.....	25
Figure 1.4: Comparaison des valeurs de la bande interdite des semi-conducteurs.....	27
Figure 1.5 : Schéma des dispositifs LED III-V émettant dans l'UV (276 nm), utilisation AlN, de structure wurtzite, comme couche tampon.....	27
Figure 1.6: Résonateur NEMS : Graphène-Nitride d'Aluminium.....	28

### Chapitre 2

Figure 2.1 : Organigramme de la résolution des équations de Kohn-Sham (DFT).....	37
Figure 2.2 : Comparaison des énergies des gaps fondamentaux des matériaux à électrons de type sp avec les gaps expérimentaux: (a) Energies des gaps calculées par la LDA(carrés rouges) et celles calculées par la $G^{LDA}W^{LDA}$ (cercles bleus), (b) Valeurs des énergies des gaps calculées par la QSGW pour les transitions directes $\Gamma$ - $\Gamma$ (en cercles verts pour la phase zinc-blende et en carrés bleus pour les autres phases). Les valeurs expérimentales des gaps forment la ligne en pointillés noirs.....	47
Figure 2.3: Comparaison des résultats de la LDA, la GW et la QSGW avec les résultats expérimentaux pour : (a) les bandes d'énergies du GaAs. (b) largeur de la bande de valence du sodium Na.....	48
Figure 2.4 : Calcul des gaps fondamentaux de différents semi-conducteurs et isolants par les approximations LDA, QSGW et hQSGW. Les valeurs des gaps calculés par la hQSGW sont les plus concordantes avec les valeurs expérimentales .....	49

### Chapitre 3

Figure 3.1 : Division muffin-tin de l'espace d'un cristal .....	52
Figure 3.2 : Approximation du potentiel de muffin-tin.....	53
Figure 3.3 : Fonctions de la base FP-LAPW.....	56
Figure 3.4 : Fonctions de la base de la méthode FP-LMTO.....	57

Figure 3.5 : Comparaison entre les fonctions de Hankel standards et lisses pour  $l=0$  (lignes solides),  $l=1$  (tirets) et  $l=2$  (pointillé). L'énergie  $\epsilon$  est égale à -1 et le rayon lissant  $R_{SM}$  est égale à 1.0. Pour de large rayon, les fonctions standard et lisse coïncident. Prés de l'origine, la fonction lisse se plie graduellement et a la forme de  $r^l$  alors que la fonction standard a une singularité proportionnelle à  $1/r^{l+1}$ .....59

## Chapitre 4

Figure 4.1: Structures cristallines du nitrure d'aluminium : les sphères noires représentent les atomes d'aluminium Al et les sphères blanches ceux de l'azote N (B1, B3, et B4 dénotent les désignations Strukturbericht pour les trois phases).....64

Figure 4.2 : Représentation schématique de la maille wurtzite.....65

Figure 4.3 : Calcul de l'énergie structurale totale en fonction du nombre de points  $k$  dans la zone réduite de Brillouin.....67

Figure 4.4: Calcul des paramètres structuraux de AlN dans la structure wurtzite dans l'approximation VWN par minimisation : (a) du volume, (b) du rapport  $c/a$  et (c) du paramètre  $a$ .....70

Figure 4.5: Calcul des paramètres structuraux de AlN dans la structure wurtzite dans l'approximation BH par minimisation : (a) du volume, (b) du rapport  $c/a$  et (c) du paramètre  $a$ .....71

Figure 4.6: Calculs des paramètres structuraux de AlN dans la structure wurtzite dans l'approximation GGA par minimisation : (a) du volume, (b) du rapport  $c/a$  et (c) du paramètre  $a$ .....72

Figure 4.7: Représentation schématique de la maille zinc blende.....74

Figure 4.8 : Calcul de l'énergie structurale totale en fonction du nombre de points  $k$  dans la zone réduite de Brillouin.....75

Figure 4.9 : Variation de l'énergie totale de AlN zinc-blende en fonction du volume pour les trois approximations VWN, BH et GGA. Les courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan.....77

Figure 4.10: Représentation schématique de la maille de AlN dans la phase rock-salt.....79

Figure 4.11 : Calcul de l'énergie structurale totale de AlN dans la structure RS en fonction du nombre de points  $k$  dans la zone réduite de Brillouin.....80

Figure 4.12 : Variation de l'énergie totale de l'AlN rock-salt en fonction du volume pour les trois approximations VWN, BH et GGA. Les courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan.....82

## Chapitre 5

<i>Figure 5.1: Première zone de Brillouin de la structure cubique à faces centrées (cfc).....</i>	<i>87</i>
<i>Figure 5.2: Structures de bandes d'énergie de AlN zinc-blende calculées par: (a) PMT WN, (b) PMT BH et (c) PMT GGA. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. Les bandes d'énergie sont calculées en utilisant la valeur du paramètre expérimental <math>a = 4.38 \text{ \AA}</math>.....</i>	<i>87</i>
<i>Figure 5.3: Comparaison, pour la phase zinc-blende de AlN, des structures de bandes d'énergie calculées par la : LDA (VWN), QSGW et hQSGW. Les nombres apparaissant sur la figure indiquent les représentations irréductibles aux points de haute symétrie respectifs selon la notation de la référence [5].....</i>	<i>88</i>
<i>Figure 5.4: Courbes de densités d'états électroniques totales (TDOS) de AlN zinc-blende, calculées par la méthode PMT: (a)VWN, (b) BH et (c) GGA.....</i>	<i>90</i>
<i>Figure 5.5: Comparaison des courbes de densités d'états électroniques totales de AlN zinc-blende, calculées dans le cadre de la LDA (VWN), la QSWG et la hQSGW.....</i>	<i>91</i>
<i>Figure 5.6: Densités d'états électroniques partielles PDOS calculées sur les sites atomiques de l'aluminium Al et de l'azote N, dans le nitrure d'aluminium zinc-blende, par l'approximation VWN.....</i>	<i>93</i>
<i>Figure 5.7: Figure 5.7: Densités d'états électroniques partielles PDOS calculées sur les sites atomiques de l'aluminium Al et de l'azote N, dans le nitrure d'aluminium zinc-blende, par l'approximation BH.....</i>	<i>94</i>
<i>Figure 5.8: Densités d'états électroniques partielles PDOS calculées sur les sites atomiques de l'aluminium Al et de l'azote N, dans le nitrure d'aluminium zinc-blende, par l'approximation GGA..</i>	<i>95</i>
<i>Figure 5.9: Comparaison des courbes de densités d'états électroniques partielles PDOS calculées sur les sites atomiques de l'aluminium Al et de l'azote N, dans l'AlN zinc-blende, calculées par: (a) LDA(VWN) (b) hQSGW (c) QSGW.....</i>	<i>96</i>
<i>Figure 5.10: Structures de bandes d'énergie de AlN rock-salt calculées par: (a) PMT VWN, (b) PMT BH et (c) PMT GGA. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. Les bandes d'énergie sont calculées en utilisant la valeur du paramètre de maille expérimental: <math>a = 4.046 \text{ \AA}</math>[3].....</i>	<i>97</i>
<i>Figure 5.11: Comparaison entre les structures de bandes d'énergie de AlN rock-salt, calculées par la LDA (VWN), la QSGW et la hQSGW. Les nombres observés sur la figure indiquent les représentations irréductibles aux points de haute symétrie respectifs, selon la notation de la référence [5].....</i>	<i>98</i>
<i>Figure 5.12: Courbes de densités d'états électroniques totales (TDOS) de AlN rock-salt, calculées par la méthode PMT: (a)VWN, (b) BH et (c) GGA.....</i>	<i>100</i>
<i>Figure 5.13: Comparaison des courbes de densités d'états électroniques totales de AlN rock-salt, calculées par la: LDA (VWN), QSWG et hQSGW.....</i>	<i>101</i>
<i>Figure 5.14: Courbes de densités d'états électroniques partielles PDOS calculées sur les sites atomiques de Al et de N dans AlN rock-salt par l'approximation VWN....</i>	<i>102</i>

<i>Figure 5.15: Courbes de densités d'états électroniques partielles PDOS calculées sur les sites atomiques de Al et de N dans AlN rock-salt par l'approximation BH.....</i>	<i>103</i>
<i>Figure 5.16: Courbes de densités d'états électroniques partielles PDOS calculées sur les sites atomiques de Al et de N dans AlN rock-salt par l'approximation GGA....</i>	<i>104</i>
<i>Figure 5.17: Comparaison des courbes de densités d'états électroniques partielles PDOS calculées sur les sites atomiques de Al et de N dans AlN rock-salt par les approximations : (a) LDA(VWN) (b)hQSGW et (c) QSGW.....</i>	<i>105</i>
<i>Figure 5.18: Première zone de Brillouin de la structure wurtzite.....</i>	<i>106</i>
<i>Figure 5.19: Structures de bandes d'énergie de AlN wurtzite calculées par: (a) PMT VWN, (b) PMT BH et (c) PMT GGA. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. Les bandes sont calculées en utilisant les paramètres de maille de la référence [4].....</i>	<i>107</i>
<i>Figure 5.20: Comparaison entre les structures de bandes d'énergie de l'AlN wurtzite, calculées par la LDA (VWN), la QSGW et la hQSGW. Les nombres observés sur la figure indiquent les représentations irréductibles aux points de haute symétrie respectifs selon la notation de la référence [16].....</i>	<i>107</i>
<i>Figure 5.21: Valeurs du gap du composé AlN, calculées par la QSGW (cercles bleus), la LDA (cercles rouges) et la hQSGW (cercles verts) dans les phases ZB, WZ et RS et comparées à des valeurs expérimentales (cercle noir) des phases ZB [10] et WZ [18].....</i>	<i>108</i>
<i>Figure 5.22 : Courbes de densités d'états électroniques totales (TDOS) de AlN wurtzite, calculées par la méthode PMT en utilisant les approximations (a) VWN, (b) BH et (c) GGA.....</i>	<i>111</i>
<i>Figure 5.23: Comparaison des courbes de densités électroniques d'états totales de AlN wurtzite, calculées par la LDA (VWN), la QSGW et la hQSGW.....</i>	<i>112</i>
<i>Figure 5.24: Courbes de densité d'états électronique partielle PDOS, calculées sur les sites atomiques de Al et de N d'AlN wurtzite par l'approximation VWN.....</i>	<i>113</i>
<i>Figure 5.25: Courbes de densité d'états électronique partielle PDOS, calculées sur les sites atomiques de Al et de N d'AlN wurtzite par l'approximation VWN.....</i>	<i>114</i>
<i>Figure 5.26: Courbes de densité d'états électronique partielle PDOS, calculées sur les sites atomiques de Al et de N d'AlN wurtzite par l'approximation VWN.....</i>	<i>115</i>
<i>Figure 5.27: Comparaison des courbes de densité d'états électroniques partielles PDOS calculées sur les sites atomiques de Al et de N de AlN wurtzite, calculées par (a) la LDA(VWN,) (b) la hQSGW et (c) la QSGW.....</i>	<i>116</i>

## Chapitre 6

<i>Figure 6.1 : Comparaison entre la partie imaginaire <math>\epsilon_2(\omega)</math> de la fonction diélectrique expérimentale [14] (ligne noire continue) et celles calculées par la LDA (ligne rouge en pointillée) et par la hQSGW (ligne verte en tirets) de la phase ZB. La courbe expérimentale [13] a été enregistrée à <math>T = 10</math> °K dans l'intervalle d'énergie de 0.1 à 20 eV.....</i>	<i>123</i>
---	------------



Figure 6.2 : Comparaison des courbes  $\epsilon_2(\omega)$  de AlN dans la phase RS calculées par la LDA (ligne rouge), par la hQSGW (ligne verte) et par la QSGW (ligne bleue) .....126

Figure 6.3: Différences entre bandes d'énergie : entre les deux hautes bandes de valence ( $v_1$  et  $v_2$ ) et les trois basses bandes de conduction ( $c_1, c_2, c_3$ ).....127

Figure 6.4 : Comparaison des courbes  $\epsilon_2(\omega)$  calculées par la LDA (ligne rouge), la hQSGW (ligne verte) et la QSGW (ligne bleue) dans la phase WZ. Les courbes d'absorption sont représentées dans les cas (a) champ électrique  $E \perp c$  et (b) champ électrique  $E \parallel c$ . Les courbes expérimentales (lignes noires) [17] représentées dans la figure sont mesurées à  $T = 10$  °K, dans l'intervalle d'énergie de 0.5 à 20 eV.....130

## Introduction générale

Le calcul des propriétés de l'état fondamental et de l'état excité des matériaux demeure toujours une préoccupation des chercheurs dans le domaine de la physique de la matière condensée. Ces propriétés ont été largement étudiées durant les dernières décennies en se basant principalement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En revanche, les propriétés de l'état excité étaient relativement inexplorées et ceci jusqu'aux années quatre-vingt. Depuis, plusieurs théories se sont succédées pour s'intéresser au calcul des propriétés structurales, électroniques, optiques et autres de matériaux de différentes natures.

Pour tester l'efficacité des modèles élaborés, des comparaisons des résultats théoriques avec les résultats expérimentaux sont souvent faites, la fiabilité des résultats permet ainsi d'élargir les investigations à d'autres matériaux pour prédire fidèlement et avec précision leurs propriétés et leurs grandeurs physiques.

Le développement de plusieurs théories les unes après les autres et le basculement de la recherche expérimentale à la recherche théorique de beaucoup de chercheurs de la communauté scientifique témoigne du grand service scientifique que la simulation peut offrir à ces derniers car ceci constitue un besoin vital aux chercheurs qui ne cessent de pousser le développement des modèles théoriques pour répondre à certaines questions dont les réponses ne sont pas accessibles aisément par l'expérience.

En plus des approximations connues dans la prédiction des propriétés de l'état fondamental, d'autres existent aussi pour prédire les propriétés de l'état excité. Entre autres, on cite l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) qui sont connues pour prédire les propriétés de l'état fondamental et sont très familières aux chercheurs activant dans le domaine de la simulation.

Pour décrire l'état excité, la LDA et la GGA ne peuvent suffire seules pour reproduire efficacement les valeurs expérimentales d'une grandeur donnée tel que le cas de l'énergie du gap d'un semi-conducteur. Pour cela, le recours à d'autres méthodes est nécessaire.

Dans notre cas et pour calculer les propriétés du nitrure d'aluminium (AlN), nous avons utilisé une nouvelle méthode récente développée par T. Kotani et al, désignée par PMT-QSGW, utilisant l'approximation GW auto-cohérente de la quasiparticule (QSGW), basée sur la méthode PMT (P : pour dire plane et MT : pour dire muffin-tin) qui résulte de la fusion des deux méthodes FP-LMTO et FP-LAPW.

Les résultats présentés dans cette thèse de doctorat sont issus de l'application d'une méthode nouvelle faisant appel à la LDA et à l'approche GW hybride auto-cohérente de la quasiparticule (hQSGW) qui mixe la LDA et la QSGW.

Les calculs effectués portent sur les propriétés structurales, électroniques et optiques et concernent le nitrure d'aluminium (AlN) dans ses trois phases : wurtzite (WZ), zinc-blende (ZB) et rock-salt (RS).

Les résultats de calculs des différentes propriétés d'AlN dans les deux phases ZB et WZ ont été comparés aux résultats expérimentaux disponibles dans la littérature. En l'absence de résultats expérimentaux de la phase RS, les différentes propriétés de cette phase ont été prédites par la simulation en travaillant dans le contexte de la théorie (hQSGW) et après avoir testé la méthode à travers les résultats obtenus sur AlN dans les deux phases WZ et ZB, qui ont été jugés bons. Cependant, il est à rappeler que seul le paramètre de maille et des mesures d'Infrarouge et de Raman ont été réalisées sur une poudre fine d'AlN (RS) à pression ambiante.

Le travail expérimental sur AlN dans la phase (RS) et les résultats réalisés ont constitué une motivation pour investiguer d'avantage d'autres propriétés afin de mieux caractériser ce matériau ; de notre part, nous avons pris en charge, dans le cadre de cette thèse de doctorat, le calcul des

propriétés structurales, électroniques et optiques de ce matériau afin de contribuer à sa caractérisation et d'en apprécier son énergie de gap ainsi que les transitions possibles relevées sur ses courbes d'absorption optique calculées.

Le manuscrit de cette thèse comprend six chapitres :

Le premier chapitre de la thèse contient des généralités sur le nitrure d'aluminium (AlN) ; son histoire, ses caractéristiques physiques et ses différentes applications.

Le deuxième chapitre de la thèse est dédié aux théories en relation avec les calculs des propriétés d'AlN dans ses différentes phases. On cite l'approximation de Born Oppenheimer, la théorie de la DFT, Les théorèmes de Hohenberg et Kohn , les équations de Kohn et Sham, les approximations de la LDA et de la GGA, l'approximation GW, l'approximation GW auto-cohérente de la quasiparticule QSGW et l'approximation GW hybride auto-cohérente de la quasi-particule hQSGW.

Le troisième chapitre est dédié aux différentes méthodes de calcul utilisées dans les calculs des propriétés des matériaux; on compte les trois méthodes FP-LAPW , FP-LMTO et PMT. La nouvelle méthode PMT est celle choisie dans nos calculs des propriétés de l'AlN dans ces trois phases.

Le quatrième chapitre contient les résultats de calculs des propriétés structurales du matériau AlN dans les trois phases : Zinc-blende, Wurtzite et Rock-salt. Les résultats relatifs au paramètre de maille, le coefficient de compressibilité et sa dérivée sont présentés et commentés.

Le cinquième chapitre contient les résultats de calculs des propriétés électroniques d'AlN pour les trois phases : Zinc-blende, Wurtzite et Rock-salt. Les résultats concernant les structures de bandes d'énergies, les courbes de densité d'états électroniques totales et partielles sont présentées et commentées.

Le sixième et dernier chapitre de la thèse porte sur les propriétés optiques. Les courbes de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la constante diélectrique de AlN, calculées en se basant sur plusieurs

approximations, sont présentées et commentées pour les trois phases Zinc-blende, Wurtzite et Rock-salt.

Enfin, le manuscrit est terminé avec une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats réalisés dans le cadre de cette thèse de doctorat.

# Chapitre 1 : Généralités sur le nitrure d'aluminium

## 1.1 Nitrures du groupe III-V

Dans le tableau périodique de Mendeleïev, les semi-conducteurs sont répartis selon trois grandes familles identifiées avec le numéro des colonnes auxquelles appartiennent les éléments composant le matériau. On cite les semi-conducteurs IV-IV (Ge, Si), II-VI (CdTe) et III-V (AlN, GaN, InN, GaAs, InAs...). L'appellation nitrures du groupe III-V (aussi noté "III-N") désigne couramment le nitrure de bore (BN), le nitrure d'aluminium (AlN), le nitrure de gallium (GaN), le nitrure d'indium (InN) et leurs alliages. Ils sont tous composés d'un élément métallique de la colonne III (B, Al, Ga ou In) et d'azote N, élément du groupe V. Ils sont considérés comme les semi-conducteurs les plus importants après le silicium (Si).

Nous nous intéressons dans le cadre de cette thèse à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du nitrure d'aluminium (AlN). Son histoire et ses propriétés ont été toujours fortement liées à celles des composés de sa famille de nitrures.

## 1.2 Histoire des nitrures du groupe III-V

Historiquement, le développement des nitrures du groupe III-V se résume en quatre périodes. La première correspond aux premières décennies du 20<sup>ème</sup> siècle quand Fischer et al. [1,2] synthétisèrent l'AlN en 1907 et l'InN en 1910, et Johnson et al. [3] le GaN en 1932, bien plus tôt que les semi-conducteurs classiques type silicium (Si) et arséniure de gallium (GaAs). Quant au BN, il a été synthétisé par R. S. Pease en 1951 [4]. Mais ces matériaux étaient polycristallins, donc non utiles pour les dispositifs semi-conducteurs. La seconde période se situe entre 1960 et 1980. Grâce aux techniques modernes de croissance épitaxiale, des couches minces de GaN ont été réalisées par épitaxie en phase vapeur d'hydrure (HVPE) [5]. Ces réalisations ont été rapidement suivies par le premier dépôt chimique en phase vapeur à partir de précurseurs organométalliques (MOCVD) [6],

puis par l'épithaxie par jets moléculaires (EJM ou molecular beam epitaxy : MBE) de GaN [7] respectivement en 1971 et 1974. En 1971, la première observation de l'émission stimulée à partir d'aiguilles de GaN a été réalisée [8], préfigurant la fabrication d'une diode laser de longueur d'onde bleu-violet, 20 ans plus tard. La qualité des cristaux de GaN de l'époque était suffisante pour permettre l'étude de leurs propriétés optiques. La première croissance épithaxiale de l'AlN a été réalisée, quant à elle, sur du saphir par Yoshida et al. en 1975 [9]. La propriété optique la plus remarquable de ces semi-conducteurs était leur large gap. La troisième période couvre les années 1980 et qui a été considérée comme la période décisive pendant laquelle deux avancées fondamentales ont été apportées : la première a été l'introduction de la notion de couche tampon à basse température permettant d'accommoder les désaccords de paramètres de maille; typiquement, une couche très mince d'AlN (< 10 nm) permet la croissance de couches minces de GaN de très faible rugosité sur un substrat de type saphir ou silicium. Cette expérience a été réalisée en 1983 par Yoshida et al. [10]. Elle a été suivie par la réalisation de couches de GaN fortement épithaxiées par Amano et al. en 1986 [11]. La quatrième période commence de 1990 jusqu'à nos jours ; elle a connu les avancées les plus considérables en termes de recherche et de développement dans ce domaine [12]. La technologie de l'éclairage à cette époque a connu une révolution avec les diodes électroluminescentes, ou LED (Light-Emitting Diodes) qui étaient des dispositifs à base de semi-conducteurs. Cette révolution a été rendue possible par la mise au point, dans les années 1990, de LED émettant de la lumière bleue. On savait fabriquer des LED, qui émettaient dans le rouge ou le vert, mais pas dans le bleu, ce qui empêchait de réaliser des lampes à LED émettant de la lumière blanche (le blanc étant obtenu par superposition de ces trois lumières colorées). La réalisation de LED émettant dans le bleu est restée un défi pour les scientifiques et ingénieurs pendant trois décennies, mais ce défi a finalement été relevé par des scientifiques japonais, Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Nakamura qui ont abouti à la commercialisation de la première diode électroluminescente bleue à base de GaN en 1993 [13] ( figure 1.1) et à la réalisation d'une diode laser toujours à base de GaN en 1995 [14] et en 1996 [15]. La mise au point de LED blanches a été un

bouleversement pour l'industrie de l'éclairage, car ces nouvelles sources de lumière consomment très peu d'électricité par rapport aux autres sources. Le record le plus récent est un flux lumineux de 300 lumens par watt consommé, contre 16 lumens par watt pour les ampoules à incandescence et environ 70 lumens par watt pour les ampoules fluorescentes. L'éclairage représente 20 à 25 % de la consommation mondiale d'électricité et l'utilisation des LED a permis de réaliser d'énormes économies d'énergie. De plus, les LED ont une très longue durée de vie, environ 100 fois supérieure à celle d'une ampoule à incandescence et 10 fois supérieure à celle d'une ampoule fluorescente, d'où des économies en termes d'argent et de matériaux.

Ces trois imminents chercheurs ont mérité le prix Nobel de physique de 2014 mettant en valeur l'importante potentialité de ces semi-conducteurs.

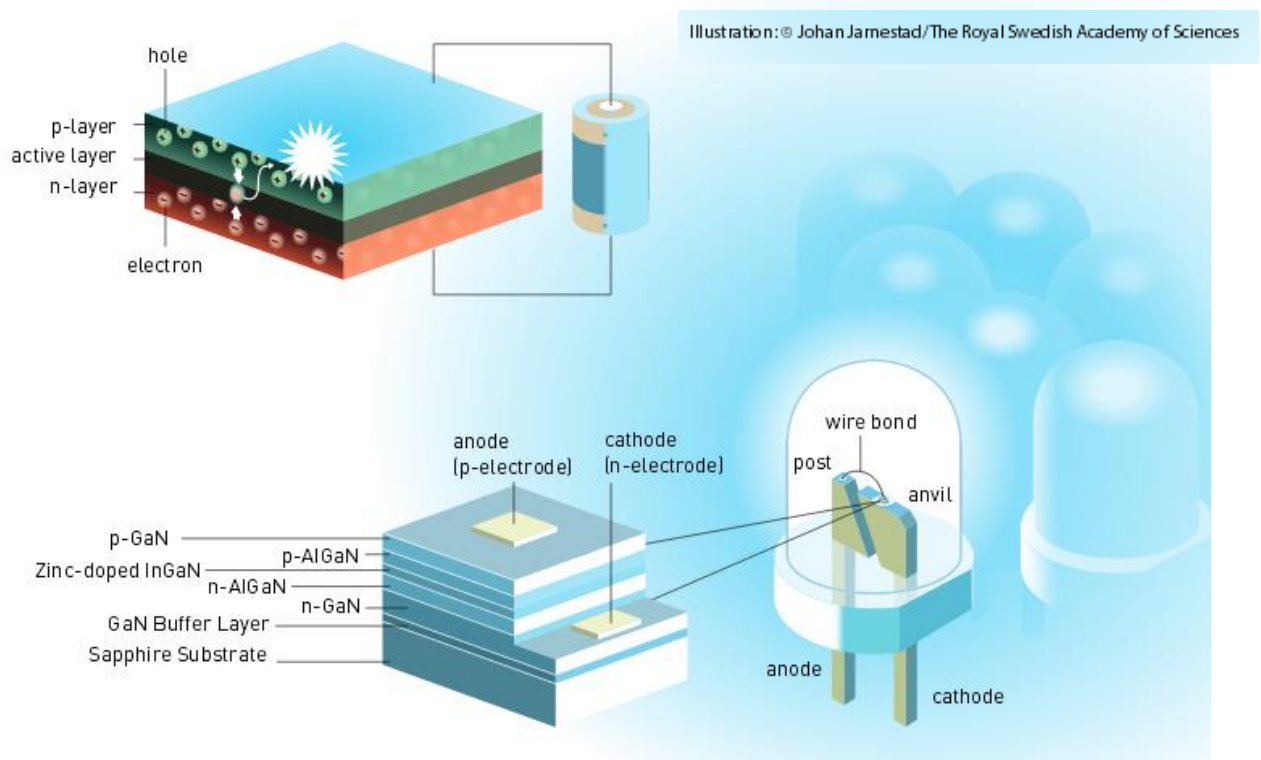


Figure 1.1 : Première diode électroluminescente bleue à base de GaN présentant des couches de l'alliage AlGaIn dopé p et dopé n.



## 1.3 Quelques applications du nitrure d'aluminium

### 1.3.1 L'AlN piézoélectrique

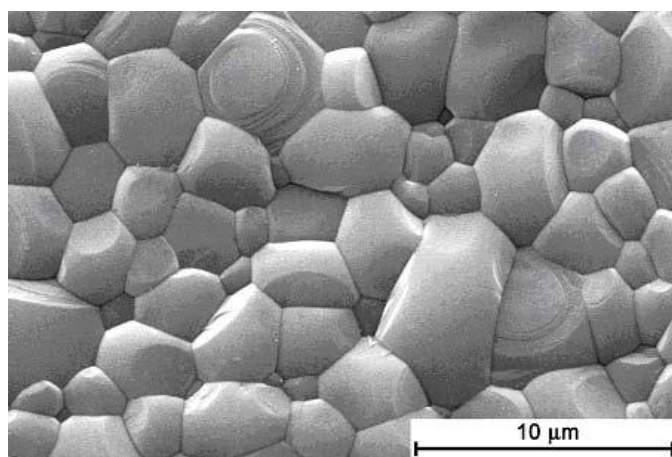
Comme tous les matériaux semi-conducteurs de la famille des nitrures, l'AlN est piézoélectrique grâce à sa structure cristalline hexagonale de type wurtzite. AlN a un champ électrique de claquage important et une bonne résistance aux produits chimiques, caractéristiques physiques utiles pour les capteurs et les actionneurs. La vitesse des ondes acoustiques dans AlN est la plus rapide parmi tous les matériaux, ce qui est un avantage pour le traitement du signal à haute fréquence.

### 1.3.2 L'AlN céramique

Le nitrure d'aluminium est aussi une céramique très performante (figure 1.2). Il a fait l'objet de nombreuses études par les technologies de synthèse [16] ou par les procédés permettant de fritter des céramiques possédant une très forte conductivité thermique. Il est caractérisé par une constante diélectrique voisine de 8, une excellente conductivité thermique pouvant atteindre  $285 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , un faible coefficient de dilatation thermique voisin de  $4\cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , une bonne isolation et résistivité électriques et une bonne résistance mécanique en compression et à la corrosion des gaz. AlN est stable, dans des atmosphères inertes, à des températures supérieures à  $2000^\circ \text{C}$ ; il est non-toxique et a un coût raisonnable. Cette combinaison inhabituelle de propriétés fait de AlN un matériau de pointe pour de nombreuses applications dans l'optique, l'éclairage, l'électronique et les énergies renouvelables. Il est, par exemple, utilisé comme dissipateur thermique pour les diodes lasers de puissance non-refroidies et comme isolant électrique pour les lasers et les tubes électroniques. Il est aussi utilisé comme substrat pour les circuits en microélectronique (figure 1.3) et comme support de puces pour les capteurs et les détecteurs.



*Figure 1.2 AlN céramique sous différentes formes.*



*Figure 1.3 Morphologie de la surface d'un film mince d'AlN.*

### **1.3.3 AlN composant optoélectronique**

Les nitrides d'éléments III-V et leurs alliages se distinguent par leur large bande interdite et présentent ainsi un intérêt très particulier pour la réalisation de composants optoélectroniques à hautes fréquences. Le tableau 1 montre quelques propriétés physiques des alliages binaires GaN, AlN, InN de symétrie hexagonale, très largement utilisés dans ce but ; elles sont comparées à celles de semi-conducteurs usuels. On y voit tout d'abord clairement que AlN présente, par rapport au silicium, divers avantages qui lui sont spécifiques tels qu'un champ de claquage élevé, une conductivité thermique élevée et une vitesse de saturation des électrons supérieure. Il possède un point de fusion élevé et présente un haut degré d'inertie chimique, ce qui le qualifie pour des

applications électroniques adaptées à de hautes températures ou à des milieux agressifs. D'autre part, AlN attire de plus en plus pour ses propriétés optiques intrinsèques. En effet, avec son gap de 6,2 eV (le plus élevé de la famille des composés III-N) figure 1.4, il est le matériau idéal pour l'émission ou la détection de lumière de longueur d'onde appartenant à l'ultraviolet profond (~200 nm). L'émission dans l'UV proche est intéressante pour des dispositifs de stérilisation et de purification, la longueur d'onde d'absorption maximale de l'ADN étant située entre 240 et 260 nm (effet germicide optimal). De tels dispositifs émissifs à semi-conducteurs rendraient obsolètes les systèmes de stérilisation à vapeur de mercure. La maîtrise de la croissance de l'AlN est alors devenue une priorité car il joue un rôle essentiel dans la transition entre le substrat (le saphir dans la majorité des travaux de recherche) et l'assemblage de la diode (figure 1.5).

	GaN	AlN	InN	Si	GaAs	6H-SiC
Eg (eV)	3,39	6,2	0,7	1,12	1,43	2,86
Conductivité thermique (W.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	1,3	2.85	0,8	1,5	0,5	4,9
Point de fusion (°K)	2791	3273	2146	1690	1510	3100
Mobilité électronique à T=300°K(cm <sup>2</sup> /V.s)(effet Hall)	1250	300	3200	1400	8500	400
Mobilité des trous à T=300°K (cm <sup>2</sup> /V.s) (effet Hall)	850	14		600	400	75
Constante diélectrique relative	9	8,5	15,3	11,8	12,5	9,7
Champ de claquage (10 <sup>5</sup> V/cm)	26	20		3	6	24
Vitesse de saturation des électrons (10 <sup>7</sup> cm/s)	2,5	1,4	2,5	1	2	2

Tableau 1.1 : Comparaison de quelques propriétés des nitrures avec celles des semi-conducteurs usuels.

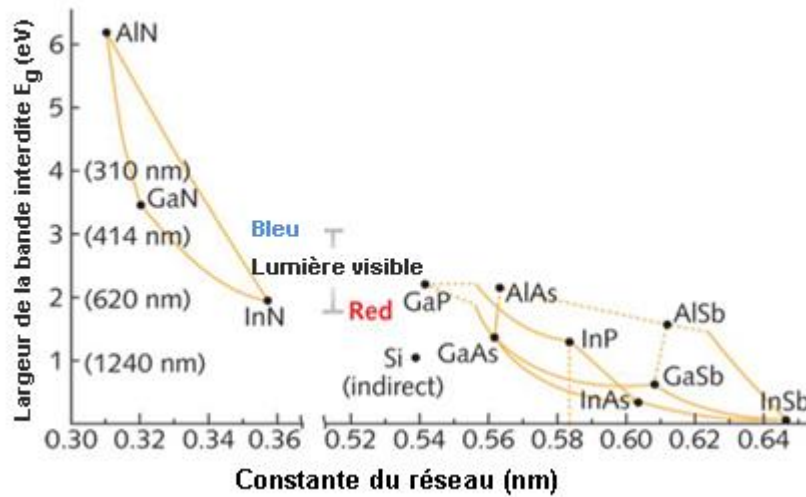


Figure 1.4: Comparaison des valeurs de la bande interdite des semi-conducteurs.

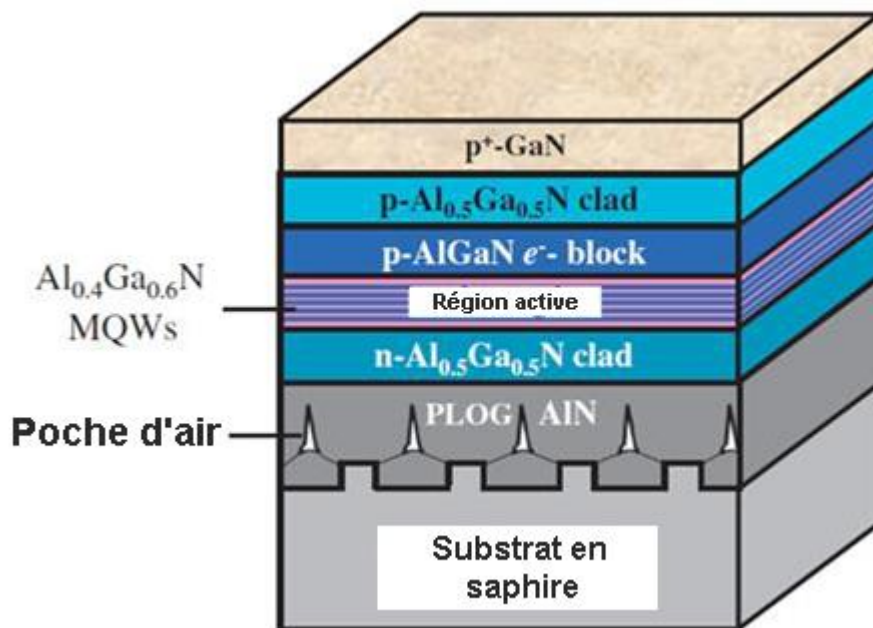


Figure 1.5 : Schéma des dispositifs LED III-V émettant dans l'UV (276 nm), utilisation d'AlN, de structure wurtzite, comme couche tampon [17].

#### 1.4 Conclusion

Le nitrure d'aluminium, dans sa phase wurtzite, est un semi-conducteur dont les propriétés uniques permettent son utilisation dans divers domaines tels que l'optoélectronique, l'électronique de puissance et les applications piézoélectriques. Les travaux sur ce matériau sont toujours d'actualité ; en effet, des dispositifs nanométriques sont fabriqués pour performer les qualités de AlN en le combinant avec d'autres matériaux tels que le graphène, par exemple, pour fabriquer des

résonateurs NEMS Graphène-Nitride d'Aluminium [18]. Mais beaucoup reste à faire pour les phases zinc-blende ou rocksalt tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental.

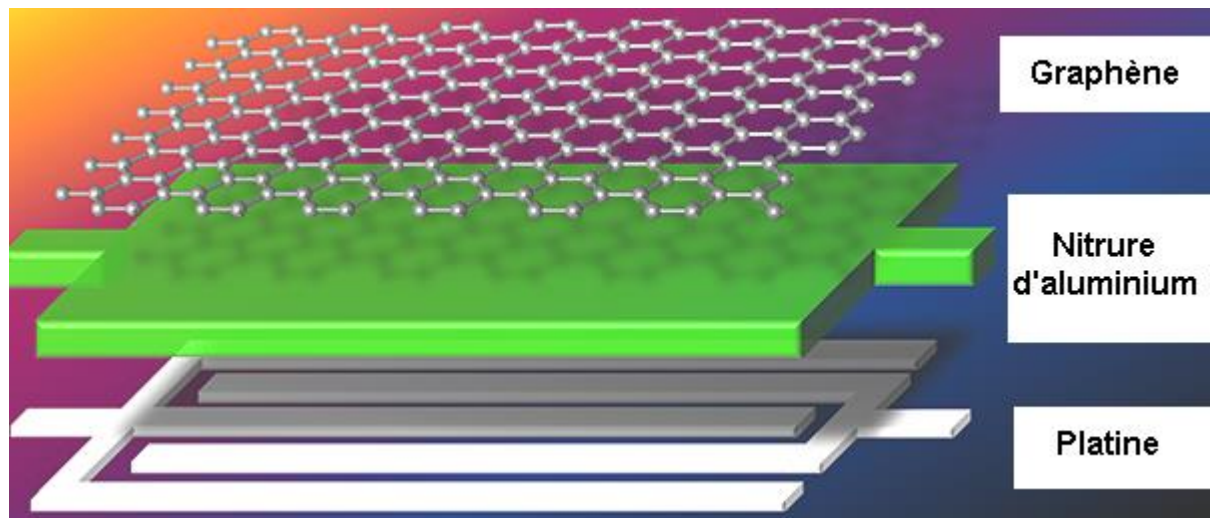


Figure 1.6: Résonateur NEMS : Graphène-Nitride d'Aluminium [18].

## Références du chapitre 1

- [1] F. Fichter et Z. Anorg. Chem. 54, 322 (1907).
- [2] F. Fichter et F. Schröter, Ber. Deutschen Chemischen Gesellschaft **43**, 1465 (1910).
- [3] W. C. Johnson, J. B. Parsons et M. C. Crew, J. Phys. Chem. **36**, 2561 (1932).
- [4] R. S. Pease, Acta Cryst.. **5**, 356 (1952).
- [5] H.P. Maruska et J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969).
- [6] H. M. Manasevit, P. M. Erdmann et W. I. Simpson, J. Electrochem. Soc, **118** , 1864 (1971).
- [7] I. Akasaki et I. Hayashi, Ind. Sci. Technol. **17**, 48 (1974).
- [8] R. Dingle, K. L. Shaklee , R. F. Leheny et R. B. Zetterstrom, Appl. Phys. Lett. **19**, 5 (1971).
- [9] S. Yoshida, S. Misawa et A. Itoh, Appl. Phys. Lett. **26**, 461 (1975).
- [10] S. Yoshida, S. Misawa et S. Gonda, Appl. Phys. Lett. **42**, 427 (1983).
- [11] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki et Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986).
- [12] P. Kung, Optoelectronic devices: III-Nitrides, ch. **2**, Elsevier (2004).
- [13] <http://www.nichia.co.jp/info/history.html>.
- [14] L. Akasaki, H. Amano, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka et M. Koike, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1517 (1995).
- [15] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada , T. Matsushita, H. Kiyoku et Y. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L217 (1996).
- [16] J. Dodds et M. Leitzement, Physics of finely divided Matter, N. Bocara et M. David Eds, Springer Verlag, Berlin, 56 (1985).
- [17] S. Hwang, D. Morgan, A. Kesler, M. Lachab, B. Zhang, A. Heidari, H. Nazir, I. Ahmad, J. Dion et Q. Fareed, Appl. Phys. Express **4**, 32102 (2011).
- [18] Z. Qian, F. Liu, Y. Hui, S. Kar et M. Rinaldi, Nano Letters **15** (7), 4599 (2015).

## Chapitre 2 : Théories de calculs

Dans ce chapitre, nous présentons brièvement les modèles théoriques utilisés dans nos calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques du composé AlN. Nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la théorie GW auto-cohérente des quasiparticules (QSGW) et une nouvelle approche basée sur les deux théories, appelée l'approximation GW hybride auto-cohérente des quasiparticules (hQSGW). Nous donnerons dans ce chapitre les concepts de base de chacune de ces théories.

### 2.1 Equation à plusieurs corps

La description quantique non-relativiste d'un système cristallin comportant  $N_e$  électrons et  $N_n$  noyaux est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger [1] à plusieurs corps :

$$\hat{H}_T \psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}, t) = i \frac{\partial \psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

dans laquelle :

$\hat{H}_T$  représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps.

$\psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}, t)$  est la fonction d'onde dépendant des coordonnées nucléaires et électroniques et du temps.

$\{\mathbf{R}_I\}$  et  $\{\mathbf{r}_i\}$  représentent respectivement toutes les coordonnées nucléaires et électroniques du système.

Dans le cas d'un état stationnaire, l'équation de Schrödinger indépendante du temps se simplifie pour s'écrire :

$$\hat{H}_T \psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) = E \psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.2)$$

où  $E$  représente l'énergie du système décrit par la fonction d'onde  $\psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\})$

L'opérateur Hamiltonien  $\hat{H}_T$  de ce système s'écrit alors:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I^{N_n} \frac{\nabla_I^2}{M_I} + \frac{1}{2} \sum_I^{N_n} \sum_{I \neq J}^{N_n} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_I - R_J|} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} - \sum_I^{N_n} \sum_i^{N_e} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_I|} \quad (2.3)$$

où les indices  $i, j$  et  $I, J$  sont utilisés respectivement pour les électrons et pour les noyaux.  $M_I$  et  $R_I$  denotent respectivement les masses et les positions des noyaux et  $m$  et  $r_i$  représentent la masse et les positions des électrons. Les termes de l'Hamiltonien sont définis comme suit:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_I^{N_n} \frac{\nabla_I^2}{M_I} : \text{énergie cinétique des } N_n \text{ noyaux de masse } M_I.$$

$$\frac{1}{2} \sum_I^{N_n} \sum_{I \neq J}^{N_n} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_I - R_J|} : \text{interaction Coulombienne répulsive noyau - noyau.}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 : \text{énergie cinétique des } N_e \text{ électrons de masse } m.$$

$$\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} : \text{interaction Coulombienne répulsive électron - électron.}$$

$$-\sum_I^{N_n} \sum_i^{N_e} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_I|} : \text{interaction Coulombienne attractive noyau - électron.}$$

La résolution d'une telle équation ne peut être effectuée pour des systèmes possédant  $N_n$  noyaux et  $N_e$  électrons en interaction; par contre, elle peut être simplifiée en adoptant des approximations.

## 2.2 Approximation de Born-Oppenheimer (1927)

L'Approximation de Born-Oppenheimer [2] a traité les électrons du solide séparément des noyaux tout en considérant ces derniers comme étant fixes. Cette approximation s'est appuyée sur l'importante différence de masse entre les électrons et les noyaux, qui fait que les mouvements des noyaux sont beaucoup plus lents que les mouvements des électrons. Ceci a permis de découpler le



mouvement des électrons du mouvement des noyaux. Le dernier terme de l'équation (2.3), qui est l'interaction Coulombienne entre les noyaux et les électrons, peut être considéré comme un potentiel externe  $V_{ext}$  vu par les électrons. L'opérateur Hamiltonien multiélectronique en interaction s'écrit, dans ces conditions, en unités atomiques ( $\hbar = m = e = 1$ ):

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_i^{N_e} V_{ext}(r_i) \quad (2.4)$$

La fonction d'onde totale du système  $\psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\})$  peut être écrite comme le produit d'une fonction d'onde  $\phi(R_I)$  décrivant les noyaux et d'une fonction d'onde  $\psi_R(\mathbf{r})$  décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques:

$$\psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) = \phi(R_I) \cdot \psi_R(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

$\mathbf{R}_I = \{\mathbf{R}_I\}$  et  $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}$ ,

L'équation de Schrödinger pour le système électronique devient alors :

$$\hat{H}_{elec} \psi_R(\mathbf{r}) = E_{tot} \cdot \psi_R(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

Cette approximation a permis de réduire le problème de  $(N_n + N_e)$  corps à seulement  $N_e$  électrons chargés négativement et se mouvant dans un potentiel externe des noyaux. Mais le problème reste toujours complexe; d'où la nécessité de recourir à d'autres approximations pour solutionner l'équation de Schrödinger.

### 2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT est une théorie exacte pour des systèmes à  $N$  électrons en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}$ . L'idée de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité est aussi ancienne que la mécanique quantique et a été utilisée pour la première fois en 1927 par Thomas [3] et Fermi [4] qui calculèrent l'énergie totale d'un système en utilisant une expression dépendante seulement de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  de son état fondamental:

$$E_{tot} = E[\rho] \quad (2.7)$$

L'énergie a été approximée par une fonctionnelle de la densité  $\rho$  notée  $E[\rho]$  qui a été aussi l'idée fondamentale de la DFT. Donc, au lieu de résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs corps directement, la DFT a été introduite comme une méthode qui détermine les propriétés de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons en exprimant son énergie totale comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  qui a seulement trois degrés de liberté au lieu de  $3N_e$  degrés de liberté de la fonction d'onde de  $N_e$  électrons. Cette formulation de l'équation de Schrödinger, basée sur la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , est la conséquence de deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [5]:

### 2.3.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème stipule que la densité électronique d'un système dans son état fondamental, non dégénéré, détermine de manière unique, à une constante près, le potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Ainsi,  $\rho(\mathbf{r})$  détermine  $N$  et  $V_{ext}(\mathbf{r})$  et par conséquent toutes les propriétés de l'état fondamental ; elle est considérée comme étant la variable de base:

$$\rho_{\acute{e}f}(\mathbf{r}) \rightarrow V_{ext}(\mathbf{r}) \rightarrow \psi_{\acute{e}f}(\mathbf{r})$$

L'indice  $\acute{e}f$  désigne l'état fondamental.

### 2.3.2 Second théorème de Hohenberg et Kohn

Il existe une fonctionnelle universelle de la densité  $F[\rho]$ , indépendante de  $V_{ext}(\mathbf{r})$  dont l'expression est :

$$F[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad \text{avec} \quad \int d^3 \rho(\mathbf{r}) = N \quad (2.8)$$

$T[\rho]$  : est la fonctionnelle de l'énergie cinétique.

$E_{ee}[\rho]$ : est la fonctionnelle de l'énergie d'interaction électron-électron, composée de deux termes :

$$E_{ee}[\rho] = E_H[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2.9)$$

$E_H[\rho]$  est la fonctionnelle de l'énergie de Hartree (interaction coulombienne classique entre les électrons) qui s'écrit:

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 \quad (2.10)$$

$E_{ncl}$  est la fonctionnelle de la contribution, non classique de l'interaction électron-électron qui comprend les contributions quantiques à l'échange et à la corrélation et la correction à la self-interaction.

L'énergie totale du système s'exprime:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}).V_{ext}(\mathbf{r}).d^3r \quad (2.11)$$

La densité de charge  $\rho_{éf}$  de l'état fondamental est celle qui minimise la fonctionnelle de l'énergie totale, ce qui équivaut au principe variationnel de la mécanique quantique.

$F[\rho]$  est la fonctionnelle qui pose problème dans la DFT; si elle est déterminée, on peut calculer exactement les solutions de l'équation de Schrödinger. Le défi majeur de la DFT est la détermination de la forme explicite de  $F[\rho]$ , donc les deux termes:  $T[\rho]$  et  $E_{ncl}[\rho]$ .

### 2.3.3 Equations de Kohn-Sham

L'énergie de l'état fondamental d'un système peut s'écrire selon la DFT:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} (F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}).V_{ext}(\mathbf{r}).d^3r) \quad (2.12)$$

où la fonction universelle  $F[\rho]$  contient la contribution de l'énergie cinétique  $T[\rho]$ , l'interaction Coulombienne classique  $E_H[\rho]$  et non classique  $E_{ncl}[\rho]$ :

$$F[\rho] = T[\rho] + E_H[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2.13)$$

Dans cette expression, seule  $E_H[\rho]$  est connue. Il faut donc trouver des expressions pour  $T[\rho]$  et de  $E_{ncl}[\rho]$ . L'idée de Kohn et Sham [6] était de trouver un potentiel externe  $V_{KS}(\mathbf{r})$  pour un système fictif d'électrons indépendants et qui donne la même densité électronique de l'état fondamental que le vrai système. Pour résoudre ce problème, Kohn et Sham ont proposé en 1965 l'approche suivante :

ils ont suggéré de calculer l'énergie cinétique exacte d'un système électronique non-interagissant avec la même densité que le système réel en interaction. Donc, le système fictif de Kohn-Sham est un système d'électrons indépendants se mouvant dans un potentiel externe  $V_{KS}(\mathbf{r})$  avec la même densité électronique que le vrai système :

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.14)$$

$$\rho_S(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 = \rho(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

l'indice  $s$  désigne «single particle».

$\psi_i$  sont les orbitales du système non interagissant et  $T_S$  n'étant pas égale à la vraie énergie cinétique du système. Pour en remédier Kohn et Sham ont introduit la séparation de la fonctionnelle  $F[\rho]$  :

$$\begin{aligned} F[\rho] &= T[\rho] + E_{ee}[\rho] \\ &= T_S[\rho] + (T[\rho] - T_S[\rho]) + E_{ee}[\rho] \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$\text{Sachant que : } E_{ee}[\rho] = E_H[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2.17)$$

$$\begin{aligned} F[\rho] &= T_S[\rho] + (T[\rho] - T_S[\rho]) + E_H[\rho] + E_{ncl}[\rho] \\ &= T_S[\rho] + E_H[\rho] + (T[\rho] - T_S[\rho]) + E_{ncl}[\rho] \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\text{Sachant que : } E_{ncl}[\rho] = E_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \quad (2.19)$$

$$F[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + (T[\rho] - T_S[\rho]) + E_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \quad (2.20)$$

$$\text{Posons : } E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - E_H[\rho]) \quad (2.21)$$

$$F[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.22)$$

$E_{XC}$  est l'énergie d'échange et de corrélation.

$$\text{On note } V_H(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} \quad \text{et} \quad V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)}$$

$V_H$  est le potentiel de Hartree et  $V_{XC}$  est le potentiel d'échange-corrélation.

En appliquant le principe variationnel à  $F[\rho]$  qui minimise l'énergie et en respectant la condition d'orthogonalité des orbitales  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ , on écrit l'équation de Schrödinger du système fictif:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H(r) + V_{XC}(r) + V_{ext}(r)\right) \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (2.23)$$

$$V_{KS}(r) = V_H(r) + V_{XC}(r) + V_{ext}(r) \quad (2.24)$$

$V_{KS}$  : potentiel de Kohn-Sham

$$\rho(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (2.25)$$

Ces trois équations sont appelées les équations de Kohn-Sham qu'on résout par la méthode itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure 2.1 en suivant les étapes suivantes:

On injecte une densité initiale de départ:

$$\rho(r) = \rho_{in}(r). \quad \text{in : « input »}$$

On construit le potentiel de Kohn-Sham (KS) en utilisant la densité de départ :

$$V_{KS}(r) = V_H(r) + V_{XC}(r) + V_{ext}(r)$$

On résout l'équation de KS :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r)\right) \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r)$$

On calcule une nouvelle densité :

$$\rho_{out}(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2$$

On compare  $\rho_{in}(r)$  et  $\rho_{out}(r)$  : si  $\rho_{in}(r) \neq \rho_{out}(r)$ , on propose une nouvelle densité mixant la densité d'entrée  $\rho_{in}(r)$  et la densité de sortie  $\rho_{out}(r)$ :

$$\rho_{in}^{i+1} = \beta \rho_{out}^i + (1 - \beta) \rho_{in}^i$$

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\beta$  est un paramètre de mixage de valeur  $0 < \beta < 1$ . Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

On refait le cycle jusqu'à obtenir  $\rho_{in}(r) = \rho_{out}(r)$ .

Se basant sur la résolution autocohérente de ces équations, les équations de Kohn-Sham donnent des solutions exactes. Le problème de ces équations réside dans le potentiel échange-corrélation  $V_{XC}(r)$  qui n'a pas de forme explicite bien définie, ce qui rend leurs résolutions impossibles. Il est donc nécessaire de recourir à d'autres approximations pour atteindre des solutions

approchées de ces équations, parmi lesquelles les plus connues qui sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

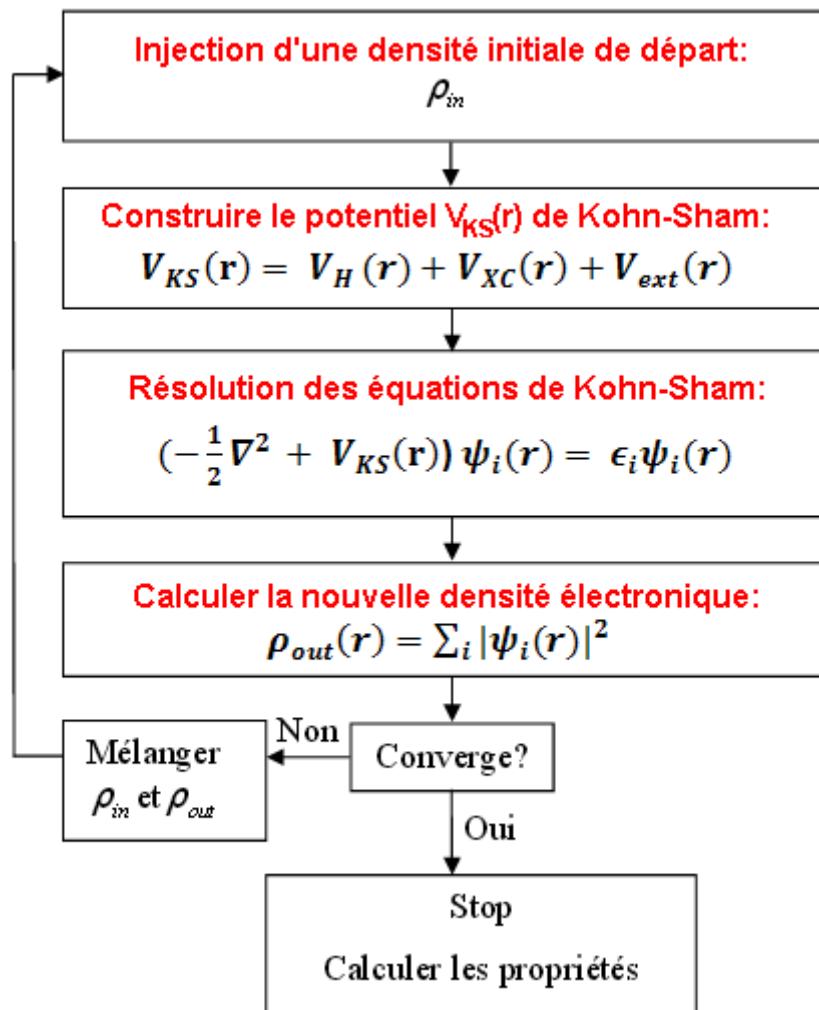


Figure 2.1 : Organigramme adopté dans la résolution des équations de Kohn-Sham (DFT).

### 2.3.4 Approximation de la densité locale (LDA)

Le potentiel d'échange-corrélation décrit les effets du principe de Pauli et le potentiel coulombien non classique. L'approximation la plus courante est l'approximation de la densité locale (LDA) qui substitue localement la densité d'énergie d'échange-corrélation d'un système électronique non homogène par celle d'un gaz homogène d'électrons. L'approximation LDA suppose que la densité varie lentement.

L'idée de base de la LDA repose sur l'hypothèse qu'on peut écrire la fonctionnelle d'échange et de corrélation  $E_{XC}[\rho]$  sous la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot \epsilon_{XC}[\rho] d^3r \quad (2.26)$$

où  $\epsilon_{XC}[\rho]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par électron pour un gaz uniforme d'électrons. Cette énergie par particule est pondérée par la probabilité  $\rho(\mathbf{r})$  de trouver un électron à cette position.  $\epsilon_{XC}[\rho]$  peut se subdiviser en deux contributions :

$$\epsilon_{XC}[\rho] = \epsilon_X[\rho] + \epsilon_C[\rho] \quad (2.27)$$

La partie échange  $\epsilon_X$ , qui représente l'énergie d'échange d'un électron dans un gaz uniforme d'électrons d'une densité particulière, a été formulée par Bloch [7] et Dirac [8]:

$$\epsilon_X = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.28)$$

Slater [9] formula une autre fonctionnelle d'échange pour les équations d'Hartree-Fock :

$$\epsilon_X = -\frac{9}{4} \alpha \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.29)$$

où  $\alpha$  est un paramètre ajustable et qui a été déterminé pour chaque atome du tableau périodique. Typiquement  $0.7 \leq \alpha \leq 0.8$  et  $\alpha = \frac{2}{3}$  pour un gaz d'électrons libres.

La fonctionnelle de corrélation de Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [10] est souvent ajoutée à la fonction d'échange de Slater pour construire une fonctionnelle d'échange et de corrélation. Il existe d'autres formulations pour l'énergie de corrélation comme celle de Ceperley-Alder [11]. D'autres potentiels d'échange-corrélation ont été formulés comme ceux de Barth-Hedin (BH) [12] et de Perdew-Zunger [13].

La LDA peut facilement être étendue aux systèmes polarisés en spin (LSDA, Local Spin Density Approximation). La LSDA est une généralisation directe de la LDA pour inclure le spin des électrons :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot \epsilon_{XC}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d^3r \quad (2.30)$$

La LDA a été très efficace dans beaucoup de systèmes. Elle prédit l'énergie totale de l'état fondamental, la constante du réseau, l'équation d'état et les relaxations des coordonnées atomiques autour des défauts et des surfaces avec une erreur inférieure à 5%. Mais certaines propriétés

d'équilibre ont été parfois mal reproduites. Le Fer est prédit cubique à faces centrées et paramagnétique alors qu'expérimentalement, il est cubique centré et ferromagnétique [14]. Dans beaucoup de cas, l'énergie d'excitation électronique calculée par la LDA n'est pas concordante avec les valeurs expérimentales parce que la LDA est une théorie conçue pour l'état fondamental pas pour l'état excité. On cite d'autres handicaps de la LDA telle que la sous-estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs. Sa déficience a été constatée aussi dans la prédiction de l'état fondamental de certains oxydes de métaux de transitions, FeO et CoO par exemples [15], qui sont prédits métalliques alors qu'ils sont isolants. Cette méthode rencontre également des problèmes pour traiter les matériaux fortement corrélés comme dans le cas des systèmes comportant des électrons localisés appartenant aux sous-couches d et f. Elle échoue également à proximité des surfaces ou pour les molécules et les atomes libres où les densités électroniques varient trop rapidement car la LDA a été formulée sur la base de l'hypothèse d'une variation lente de la densité.

### 2.3.5 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Parmi les méthodes qui vont au-delà de la LDA, l'approximation du gradient généralisé (GGA). Pour corriger la LDA dans les régions de faible densité, l'approximation GGA prend en compte la densité  $\rho$  et son gradient  $\nabla\rho$  dans l'expression de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{XC}[\rho]$  dont l'expression est la suivante:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot \epsilon_{XC}[\rho, \nabla\rho] d^3r \quad (2.31)$$

Pour inclure le spin des électrons,  $E_{XC}^{GGA}$  est exprimée par:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot \epsilon_{XC}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}] d^3r \quad (2.32)$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différentes. La première est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules, on peut citer comme exemple la fonctionnelle, la plus couramment utilisée, notée B (Becke88) [16] qui a pour expression:



$$V_{XC}^B = -\beta\rho^{1/3} \frac{x^2}{(1 + 6\beta x \sinh^{-1} x)}, x = \frac{\nabla\rho}{\rho^{4/3}} \quad (2.33)$$

Cette fonctionnelle n'a qu'un seul paramètre ajustable  $\beta$ . La valeur de  $\beta = 0,0042$  a été déterminée sur la base du meilleur ajustement aux énergies de six atomes de gaz nobles à l'aide de la somme des termes de l'échange LDA et GGA.

La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique. La fonctionnelle d'échange P (Perdew86) ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof [17]) est construite de cette manière.

La GGA améliore généralement les propriétés d'équilibre obtenues par la LDA, mais cette amélioration n'est pas systématique. Les volumes d'équilibre et les modules de compressibilité des métaux de transition calculés par la GGA sont en meilleur accord avec les résultats expérimentaux qu'avec ceux calculés par la LDA. Le cas du fer en est un bon exemple, où la structure cc est la plus stable contrairement aux résultats de la LSDA [18].

Il a été démontré aussi que la GGA donne une meilleure description du trou d'échange-corrélation (trou de Fermi et trou de Coulomb) et donne une explication plus réaliste des barrières d'énergie et des énergies d'adsorption pour les molécules. Bien que la GGA a de très bons résultats pour les géométries moléculaires, les énergies totales de l'état fondamental et les énergies de surface, elle ne constitue pas une amélioration de la LDA pour toutes les propriétés de l'état fondamental. On constate que la GGA surestime généralement les constantes de réseau et sous-estime les énergies des phonons.

La LDA et la GGA sont essentiellement conçues pour étudier les propriétés de l'état fondamental mais elles échouent dans beaucoup de systèmes concernant l'étude des propriétés de l'état excité. Ainsi, dans la section suivante, nous allons discuter les méthodes des fonctions de Green comme un outil pour étudier les propriétés à la fois de l'état fondamental et de l'état excité.

## 2.4 Approximation GW (GWA)

L'approximation  $GW$ , où  $G$  désigne la fonction de Green et  $W$  désigne l'interaction de Coulomb dynamiquement écrantée, a été développée par Hedin [19]. Elle est appliquée comme une théorie de perturbation pour calculer, entre autre, l'énergie d'excitation électronique. La fonction de Green  $G$  est la quantité de base de cette théorie. Pour étudier le spectre d'excitation électronique d'un matériau, on effectue des expériences de photoémission où on éclaire le matériau avec des photons d'une certaine énergie  $\omega$  qui éjectent les électrons et les libèrent du matériau. En mesurant l'énergie cinétique des électrons émis le long d'une certaine direction  $\mathbf{k}$  et à l'aide des lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion, on peut déterminer le spectre d'excitation  $E(\mathbf{k})$  de ce matériau en présence du trou laissé par l'électron éjecté. On peut alors calculer la densité des états occupés. La photoémission inverse consiste à bombarder l'échantillon avec des électrons, dans ce cas le matériau capte ces électrons. L'analyse de l'émission résultante de photons émis par le matériau nous permet de mesurer la densité des états inoccupés. Le spectre d'excitation dans les deux cas est relaté directement à la fonction de Green. La fonction de Green représente l'amplitude de probabilité pour qu'un trou à  $t > t'$  crée à la position  $\mathbf{r}$  va se propager à la position  $\mathbf{r}'$  (dans le cas de la photoémission) et l'amplitude de probabilité pour qu'un électron à  $t > t'$  fixé à la position  $\mathbf{r}'$  va se propager à la position  $\mathbf{r}$  (dans le cas de la photoémission inverse). Ainsi la fonction de Green décrit les procédés de la photoémission et la photoémission inverse. Le calcul de la fonction de Green nécessite l'opérateur, non-local et dépendant de l'énergie,  $\Sigma$  appelé la self-énergie. L'approximation GW est une bonne approximation pour calculer la self-énergie  $\Sigma$  [20].  $\Sigma$  agit dans l'équation de Dyson [21] comme un potentiel agit dans l'équation de Schrödinger. La solution de l'équation de Dyson détermine  $\Sigma$  qui constitue un outil de base pour le calcul du spectre d'excitations électroniques.

Dans l'approximation GW, la fonction d'onde et l'énergie d'une quasiparticule obéissent à l'équation :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r})\right)\phi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon_i^{GW}) \phi_i(\mathbf{r}') = \epsilon_i^{GW} \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

qui est très similaire à l'équation de KS :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H(r) + V_{ext}(r)\right)\psi_i^{LDA}(r) + V_{XC}(r)\psi_i^{LDA}(r) = \epsilon_{nk}^{LDA}\psi_i^{LDA}(r) \quad (2.35)$$

La self énergie  $\Sigma$  contient les effets d'échange et de corrélation. Le calcul de  $\Sigma$  est difficile même pour un gaz électronique d'où le recours à des approximations parmi lesquelles la GWA qui va au-delà de l'approximation de Hartree-Fock et qui prend en compte l'effet d'écran. L'approximation GW est une bonne approximation de la self-énergie qui est déduite de la relation:

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega + \omega') e^{i\delta\omega'} W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega') \quad (2.36)$$

$W$  est l'interaction de Coulomb dynamiquement écrantée définie par :

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \int dr'' \epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) v(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \quad (2.37)$$

$\epsilon^{-1}$  représente l'inverse de la fonction diélectrique dans l'approximation de la phase aléatoire (RPA) [22- 24] et  $v$  le potentiel de Coulomb.

On peut trouver des solutions de l'équation (2.34) si on assume que les fonctions d'onde de l'équation (2.34) sont les mêmes que celles de l'équation (2.35). On peut alors corriger les valeurs propres de la LDA en utilisant un traitement de perturbations de premier ordre.

$$\epsilon_i^{GW}(\mathbf{k}) = \epsilon_i^{LDA}(\mathbf{k}) + [\langle \psi_i^{LDA} | \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon_i^{GW}(\mathbf{k})) | \psi_i^{LDA} \rangle - \langle \psi_i^{LDA} | V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) | \psi_i^{LDA} \rangle] \quad (2.38)$$

$\epsilon_i^{LDA}$  et  $\psi_i^{LDA}$  correspondent aux valeurs et vecteurs propres calculés des équations de Kohn-Sham.

En développant  $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon_i^{GW}(\mathbf{k}))$  en serie de Taylor autour de  $\epsilon_i^{LDA}(\mathbf{k})$ , on obtient les valeurs propres de la GWA comme :

$$\epsilon_i^{GW}(\mathbf{k}) = \epsilon_i^{LDA}(\mathbf{k}) + Z_i \times [\langle \psi_i^{LDA} | \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon_i^{LDA}(\mathbf{k})) | \psi_i^{LDA} \rangle - \langle \psi_i^{LDA} | V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) | \psi_i^{LDA} \rangle] \quad (2.39)$$

$Z_i$  est le facteur de renormalisation de la quasiparticule (QP) :

$$Z_i = [1 - \langle \psi_i^{LDA} | \frac{\partial}{\partial \omega} \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon_i^{LDA}(\mathbf{k})) | \psi_i^{LDA} \rangle]^{-1} \quad (2.40)$$

De l'équation (2.39), on détermine l'écart de l'énergie d'excitation calculée par la GWA par rapport à la LDA.

Dans ce qu'on appelle l'approximation  $G^0W^0$ ,  $G$  est approximée par  $G^0$  de la particule indépendante (non interagissante):

$$G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_i \frac{\psi_i(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r}')}{\omega - \epsilon_i \pm i\delta} \quad (2.41)$$

où  $\{\epsilon_i, \psi_i\}$  sont respectivement les valeurs et vecteurs propres de  $H^0$ ;  $+i\delta$  pour les états inoccupés et  $-i\delta$  pour les états occupés. Ensuite, en utilisant l'approximation de la phase aléatoire (RPA), l'interaction de Coulomb dynamiquement écrantée  $W$  peut être estimée comme  $W^0$  :

$$W^0 = \epsilon^{-1}v = (1 - v\Pi)^{-1} \quad (2.42)$$

$\Pi$  est l'opérateur polarisation défini par

$$\Pi = -iG^0 \times G^0 \quad (2.43)$$

On construit la self énergie

$$\Sigma = -G^0W^0 \quad (2.44)$$

Puis on résout l'équation de Dyson et on trouve la nouvelle de Green  $G$  de cette équation différentielle qui nous permettra de calculer les valeurs des états fondamentaux et excités.

Dans la plupart des cas où l'approximation GW a été utilisée (métaux simples, semi-conducteurs, métaux de transition, surfaces ...), il a constaté une amélioration des énergies des quasiparticules comparées à celles calculées par la LDA ( voir figure 2.3 (a)) [25]. Néanmoins, elle a connu des échecs parmi lesquels le calcul des bandes d'énergies des matériaux fortement corrélés contenant les orbitales 3d ou 4f. Il est donc évident pour surmonter ces difficultés de penser à développer d'autres approximations que la GWA qui peuvent améliorer et corriger les lacunes de cette dernière, parmi lesquelles l'approximation GW auto-cohérente des quasiparticules (QSGW).

## 2.5 Approximation GW auto-cohérente de la quasiparticule (QSGW) :

L'approximation GW utilise comme Hamiltonien de départ celui de la LDA ( $H^{LDA}$ ), les résultats finaux en dépendent. L'idée de l'approximation GW auto-cohérente de la quasiparticule est de chercher le meilleur Hamiltonien possible  $H^0$  pour améliorer les résultats des niveaux énergétiques

de la GWA et cela en procédant par un calcul auto-cohérent qui aboutit à une self-énergie  $\Sigma_{eff}^{QSGW}$  qui sera incorporée dans un Hamiltonien d'expression :

$$H^0 = H^{LDA} + \Delta V_{XC} \quad (2.45)$$

où la correction  $\Delta V_{XC}$  pour le potentiel d'échange-corrélation est la différence entre la self-énergie  $\Sigma_{eff}^{QSGW}$  calculée dans le cycle itératif et l'énergie d'échange-corrélation  $V_{XC}^{LDA}$  calculée par la LDA au départ :

$$\Delta V_{XC} = \Sigma_{eff}^{QSGW} - V_{XC}^{LDA} \quad (2.46)$$

L'idée de M. van Schilfgaarde *et al.*[25, 26] a été d'exprimer la self-énergie  $\Sigma$  comme une fonctionnelle de  $G^0$ . Il faut, en premier, extraire  $G^0$  puis déterminer  $\Sigma_{eff}^{QSGW} = \Sigma(G^0)$  et ensuite calculer le nouveau potentiel d'échange-corrélation  $V_{eff}^{GW}$  dont l'expression est :

$$V_{eff}^{GW} = V_H + V_{ext} + \Sigma(G^0) \quad (2.47)$$

Pour compléter le cycle auto-cohérent du potentiel effective,  $V_{eff}^{GW}$  est associé à  $V_{eff}$  de départ. Ceci est équivalent d'exiger que les valeurs de l'équation (2.34) soient aussi proches que possible de celles de l'équation (2.35) avec  $\Delta V_{XC} = V_{eff}^{GW} - V_{XC}^{LDA}$ , ajouté au potentiel. En remontant vers  $V_{eff}$ , un potentiel non-local d'échange-corrélation indépendant de l'énergie  $V_{XC}$  extrait de la self-énergie est présenté dans l'équation :

$$V_{XC} = \frac{1}{2} \sum_{ij} |\psi_i \rangle \Re \langle \Sigma_{ij}(\epsilon_i) + \Sigma_{ij}(\epsilon_j) | \psi_i \rangle \quad (2.48)$$

$\psi_i$  sont les états propres à un électron de Kohn-Sham (KS),  $\Re$  signifie prendre seulement la partie Hermétique.

Résumons le cycle auto-cohérent de la QSGW [27, 28] où on part d'un Hamiltonien d'essai  $H^0$  à une particule, défini par :

$$H^0 = \frac{-\nabla^2}{2m} + V_{eff}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (2.49)$$

$H^0$  est l'Hamiltonien de départ dans le cycle auto-cohérent ,qui sera par exemple l'Hamiltonien de la LDA (  $H^{LDA}$  ), ce choix n'affecte en rien les résultats finaux :

$$H^{LDA} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H + V_{ext} + V_{XC}^{LDA} \quad (2.50)$$

Les étapes de ce cycle itératif se résument comme suit:

1. On détermine la fonction de Green non-intéragissante  $G^0$  de l'Hamiltonien  $H^0$  (équation: 2.41)
2. On calcule l'interaction de Coulomb dynamiquement écrantée  $W$  et  $\Pi$  à partir des équations 2.42 et 2.43 respectivement.
3. A partir de  $G^0$  et  $W$ , on calcule la self-énergie  $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  par la relation :

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega' G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega - \omega') \times W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega') e^{-i\delta\omega'} \quad (2.51)$$

4. On calcule en même temps le potentiel  $V_H$  à partir de  $G^0$ .
5. On peut alors construire un nouveau Hamiltonien :

$$H(\omega) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H + V_{ext} + \Sigma(\omega) \quad (2.52)$$

6. De  $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega')$ , on représente l'élément de matrice de la self-énergie statique :

$$\Sigma_{ij} = \langle \psi_i | \frac{\Re[\Sigma(\epsilon_i) + \Sigma(\epsilon_j)]}{2} | \psi_j \rangle \quad (2.53)$$

où  $\Re[\Sigma(\epsilon_i) + \Sigma(\epsilon_j)]$  signifie prendre seulement la partie Hermétique de  $[\Sigma(\epsilon_i) + \Sigma(\epsilon_j)]$

On défini le nouveau potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}$  par l'expression:

$$V_{XC} = \sum_{ij} |\psi_i \rangle \langle \psi_i | \frac{\Re[\Sigma(\epsilon_i) + \Sigma(\epsilon_j)]}{2} | \psi_j \rangle \langle \psi_j | \quad (2.54)$$

7. Ce nouveau potentiel  $V_{XC}$  est incorporé dans l'Hamiltonien  $H^0$  de départ à la place de  $V_{XC}$  de départ, d'où on obtient le nouveau Hamiltonien des quasiparticules:

$$H^0 = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H + V_{ext} + V_{XC} \quad (2.55)$$

En diagonalisant cet Hamiltonien, on obtient un nouvel ensemble de fonctions d'ondes et d'énergies propres, que l'on utilise pour calculer la nouvelle fonction de Green où on reprend le cycle itératif à partir de la première étape 1 et on le répète jusqu'à convergence, c'est-à-dire jusqu'à obtention d'une solution stable où les énergies des quasiparticules convergent.

Discutons maintenant des résultats des énergies des gaps calculées par la QSGW [25]. Nous montrons dans la figure 2.2 la comparaison avec les résultats expérimentaux, des énergies des gaps fondamentaux des matériaux à électrons de type sp calculées par la LDA et par la  $G^{LDA}W^{LDA}$  (voir la figure 2.2(a)) et celles calculées par la QSGW (voir la figure 2.2(b)).

Les énergies des gaps calculées par la  $G^{LDA}W^{LDA}$  améliorent les résultats de la LDA mais restent sous-estimés, alors que celles calculées par la QSGW sont nettement meilleurs, dans leur intégralité, pour ce type de matériaux. Nous remarquons que la surestimation, des énergies des gaps calculées par la QSGW, reste systématique.

La figure 2.3 (b) montre que la largeur de la bande de valence du sodium Na calculée par la QSGW s'est améliorée de 15% par rapport à celle de la LDA. En effet, pour presque tous les semi-conducteurs à électrons de type sp étudiés par les niveaux énergétiques des QP calculés concordent généralement de très près avec les données expérimentales disponibles. La figure 2.3 (a) montre que les niveaux des électrons fortement corrélés du GaAs (orbitales 3d du gallium) sont très bien décrits comparés aux niveaux expérimentaux.

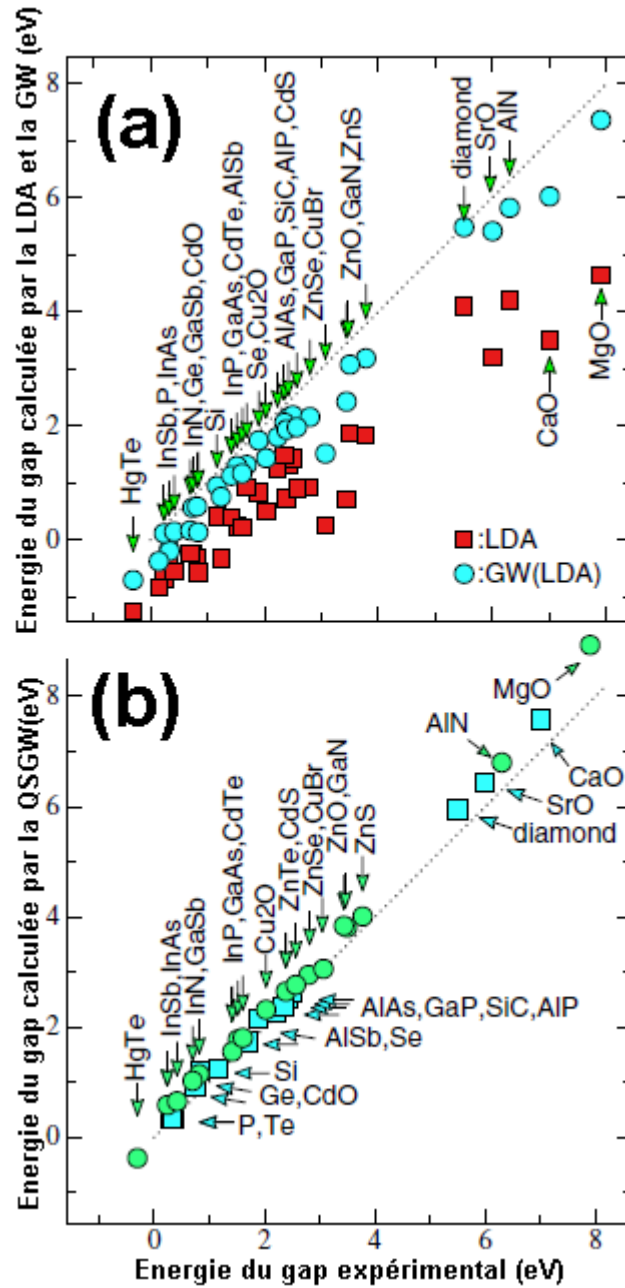


Figure 2.2 : Comparaison des énergies des gaps fondamentaux des matériaux à électrons de type  $sp$  avec les gaps expérimentaux: (a) Energies des gaps calculées par la LDA(carrés rouges) et celles calculées par la  $G^{LDA}W^{LDA}$  (cercles bleus), (b) Valeurs des énergies des gaps calculées par la QSGW pour les transitions directes  $\Gamma$ - $\Gamma$ (en cercles verts pour la phase zinc-blende et en carrés bleus pour les autres phases ) [25].



## Système à liaison liée sp

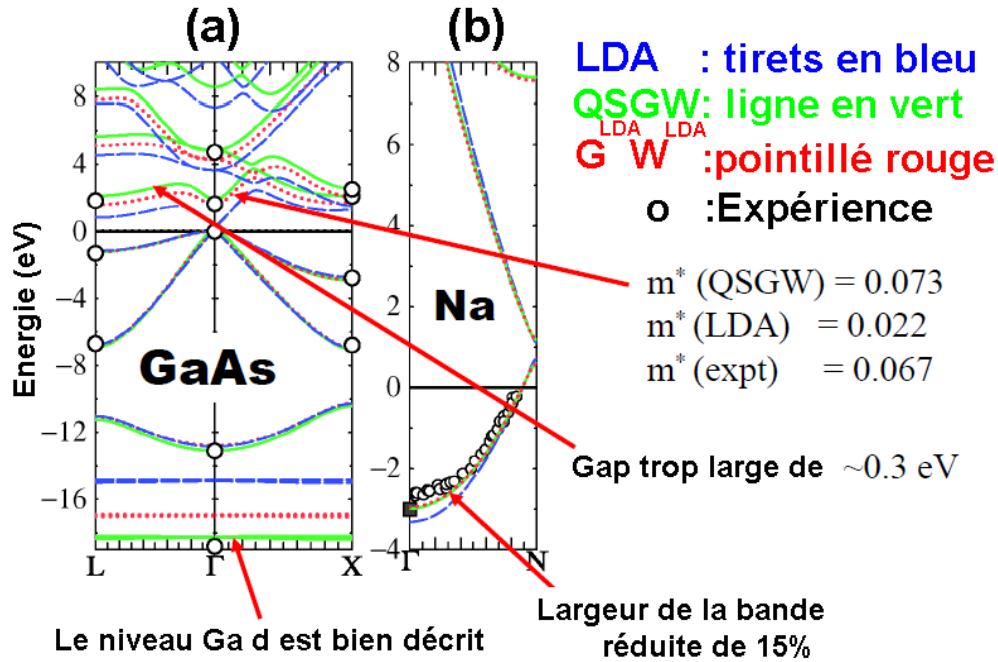


Figure 2.3 : Comparaison des résultats de la LDA, la GW et la QSGW avec les résultats expérimentaux pour : (a) les bandes d'énergies du GaAs. (b) largeur de la bande de valence du sodium Na [25].

### 2.6 Approche GW hybride auto-cohérente de la quasiparticule (hQSGW) :

L'approximation QSGW donne de bons résultats pour les gaps directs et indirects des matériaux semi-conducteurs et isolants comparée à la LDA, la GGA et la GWA. Malgré cela, les gaps calculés sont surestimés par rapport aux résultats expérimentaux. L'erreur sur la valeur de l'énergie du gap  $\Delta E_g$  dans la théorie QSGW, malgré petite, est comparable à l'énergie du gap  $E_g$  pour les matériaux de faible gap tels que InAs et InSb [27]. Pour reproduire les gaps expérimentaux, Chantis et al. [27] introduisirent l'approche GW hybride auto-cohérente de la quasiparticule (hQSGW) qui conserve le même cycle itératif que pour la QSGW mais en choisissant à la fin de chaque itération une self-énergie hybride  $\Sigma^{hQSGW}$  :

$$\Sigma^{hQSGW} = (1 - \alpha)\Sigma^{QSGW} + \alpha V_{XC}^{LDA} \quad (2.58)$$

qui est un mixage entre la self-énergie  $\Sigma^{QSGW}$  calculé par la QSGW et le potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}^{LDA}$  calculé par la LDA.  $\alpha$  est un facteur utilisé pour reproduire le gap expérimental. On

incorpore après chaque itération  $\Sigma^{hQSGW}$  dans l'Hamiltonien  $H^0$  de l'équation (2.....) à la place de  $V_{XC}$ . Dans nos calculs, nous avons utilisé la valeur  $\alpha = 0.2$ . Pour  $\alpha = 0.2$ ,  $\Sigma^{hQSGW}$  s'écrit :

$$\Sigma^{hQSGW} = 0.8\Sigma^{QSGW} + 0.2V_{XC}^{LDA} \quad (2.59)$$

Cette relation exprime que la self-énergie hybride  $\Sigma^{hQSGW}$  comprend 80% de la self-énergie  $\Sigma^{QSGW}$  calculée et 20% du potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}^{LDA}$  calculé par la LDA avant le cycle itératif.

L'application récente [28] de cette approche pour  $\alpha = 0.2$  pour de nombreux matériaux est représentée dans la figure 2.4 où les résultats des valeurs des gaps directs et indirects obtenus par la LDA, la QSGW et la hQSGW sont comparés avec quelques résultats expérimentaux. Nous remarquons que l'approximation hQSGW est la plus concordante comparée à l'expérience.

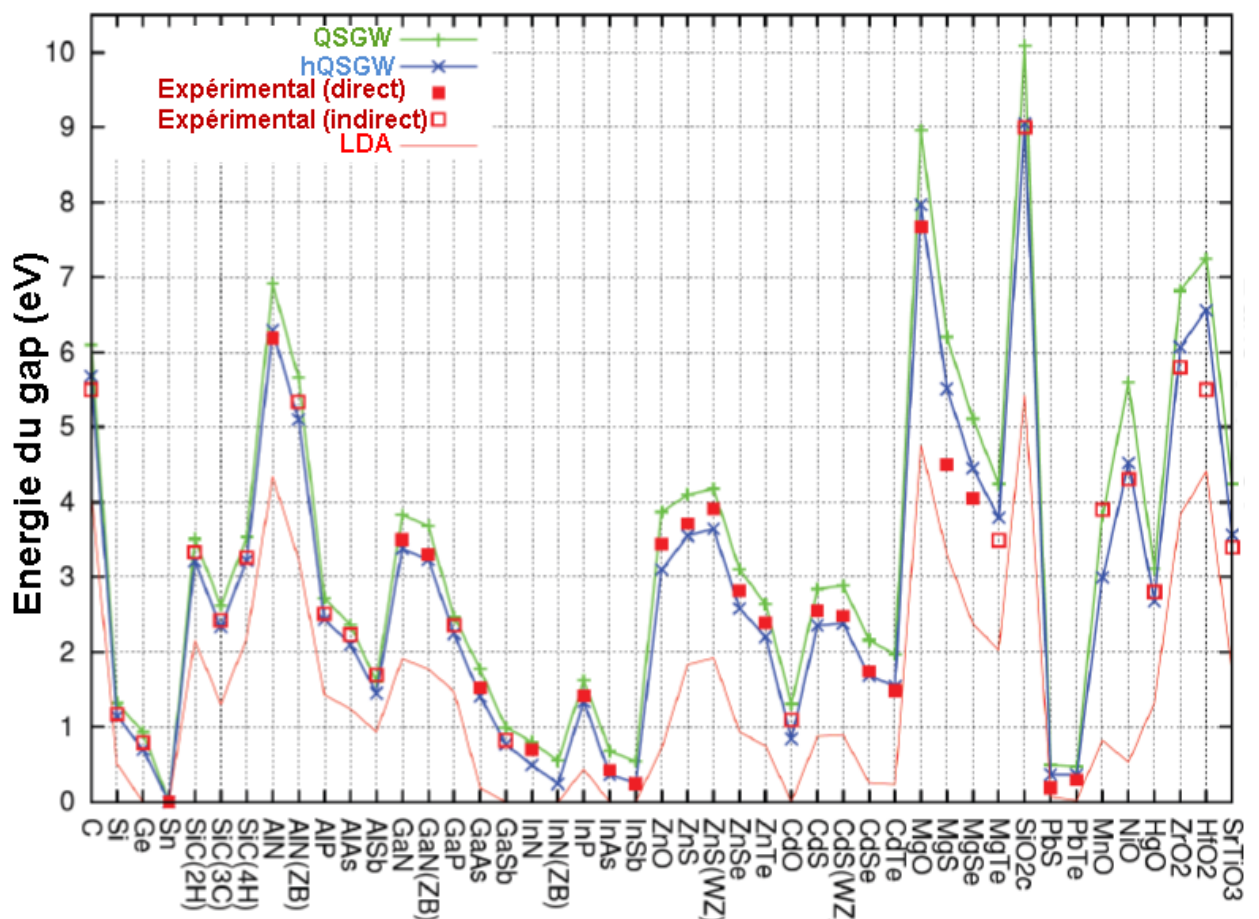


Figure 2.4 : Calcul des gaps fondamentaux de différents semi-conducteurs et isolants par les approximations LDA, QSGW et hQSGW. Les valeurs des gaps calculées par la hQSGW sont les plus concordantes avec les valeurs expérimentales [28].

## Références du chapitre 2

- [1] E. Schrödinger, Ann. D. Physik **79**, 361 (1926).
- [2] M. Born et R. Oppenheimer, Ann. d. Physik **84**, 457–484 (1927).
- [3] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 542 (1927).
- [4] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei **6**, 602 (1927).
- [5] P. Hohenberg et W. Kohn. Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [6] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [7] F. Bloch, Z. Phys. **57**, 545 (1929).
- [8] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. **26**, 376 (1930).
- [9] J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [10] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [11] D. M. Ceperley et B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [12] U. von Barth et L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972).
- [13] J. P. Perdew et Alex Zunger. Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [14] C. S. Wang, B. M. Klein et H. Krakauer. Phys. Rev. Lett **54**, 1852 (1985).
- [15] K. Terakura, A. R. Williams, T. Oguchi et J. Kübler. Phys. Rev. B **30**, 4734 (1984).
- [16] D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [17] J.P. Perdew, K. Burke et M Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [18] P. Bagno, O. Jepsen et O. Gunnarsson, Phys. Rev. B **40** 1989 (1997).
- [19] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).
- [20] F. Aryasetiawan et O. Gunnarsson, Rep. Prog. Phys. **61**, 237 (1998).
- [21] F. Dyson, Phys. Rev. **75**, 1736 (1949).
- [22] D.Pines et D.Bohm, Phys. **85**, 338 (1952).
- [23] D.Pines et D.Bohm, Phys. **92**, 609 (1953).
- [24] J. Lindhard, K. Dan. Vidensk. Selk. Mat.-Fys. Medd. **28**, 8 (1954)

- [25] M. van Schilfgaarde, T. Kotani et S. Faleev, Phys. Rev. Lett. **96**, 226402 (2006).
- [26] M. van Schilfgaarde, T. Kotani et S. Faleev, Phys. Rev. B **74**, 245125 (2006).
- [27] A. N. Chantis, M. van Schilfgaarde et T. Kotani, Phys. Rev. Lett. **96**, 086405 (2006).
- [28] D. Deguchi, K. Sato, H. Kino et T. Kotani, Jpn. J. Appl. Phys. (2016).

URL <http://arxiv.org/abs/1512.06930>

## Chapitre 3 : Méthodes de calculs

### 3.1 Introduction

Pour résoudre l'équation de Schrödinger ou les équations de Kohn-Sham, c'est-à-dire déterminer leurs valeurs et vecteurs propres  $(\epsilon_i, \psi_i(\mathbf{r}))$ , on doit développer les vecteurs propres  $\psi_i(\mathbf{r})$  sur un ensemble de base bien défini. Il existe plusieurs ensembles de bases parmi lesquelles la méthode qui utilise des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et la méthode qui utilise des orbitales de muffin-tin linéarisées (FP-LMTO).

Ces deux méthodes sont utilisées pour la résolution des équations de Kohn-Sham pour calculer l'énergie totale et pour calculer les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, tout en introduisant un ensemble de base qui est particulièrement adapté à ce problème.

Ces deux méthodes utilisent la même partition géométrique du cristal (figure 3.1) et utilisent la même approximation muffin-tin du potentiel: un potentiel sphérique à l'intérieur des sphères et un potentiel constant dans les régions interstitielles (figure 3.2). Les deux méthodes sont la continuité historique de la méthode des ondes planes augmentées (APW).

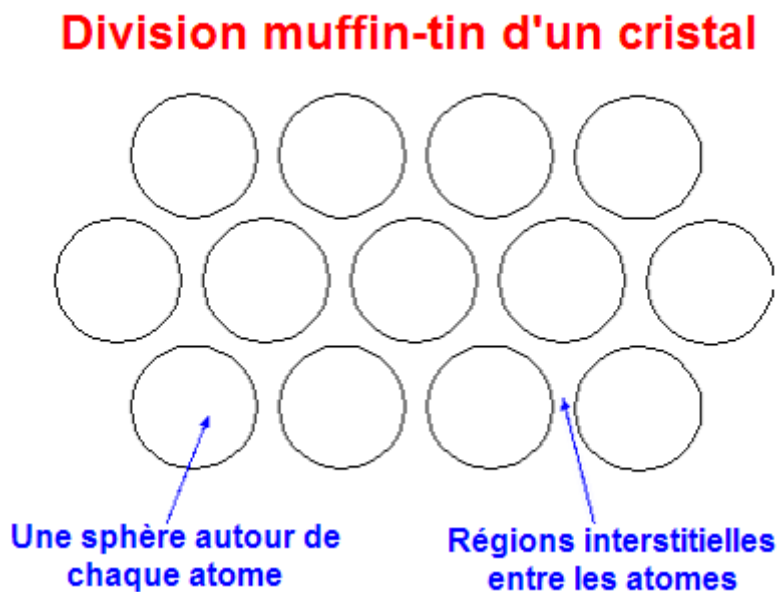


Figure 3.1 : Division muffin-tin de l'espace d'un cristal

## Approximation du potentiel muffin-tin dans un solide

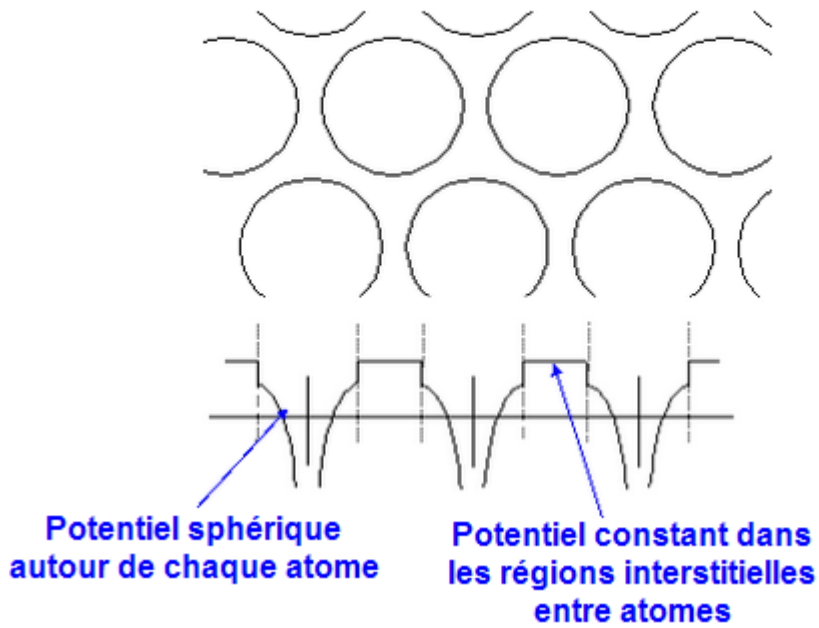


Figure 3.2 : Approximation du potentiel de muffin-tin.

### 3.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

La méthode des ondes planes augmentées a été développée par J. C. Slater [1, 2] qui a utilisé pour la première fois l'approximation du potentiel de muffin-tin pour décrire un potentiel périodique cristallin. Selon cette approximation, le cristal est divisé en deux régions illustré dans la figure 3.1. Le potentiel présente une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère de muffin-tin (MT) de rayon  $R_\alpha$  et un potentiel constant dans la région interstitielle. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT (MT: veut dire muffin-tin) et ondes planes dans la région interstitielle.

La fonction d'onde  $\varphi(r)$  est alors de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E) Y_{lm}(\mathbf{r})] & r < R_\alpha \quad (3.1) \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} & r > R_\alpha \quad (3.2) \end{cases}$$

$R_\alpha$  est le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  est le volume de la maille élémentaire,  $r$  est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère,  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible,  $\mathbf{G}$  est le vecteur du réseau réciproque,  $C_G$  et  $A_{lm}$  sont les coefficients du développement,  $Y_{lm}$  sont les harmoniques sphériques et  $u_l(r, E)$  est la solution radiale de l'équation de Schrödinger à une énergie  $E$  tel que :

$$\left[ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] r u_l(r, E) = 0 \quad (3.3)$$

$V(r)$  est le potentiel de muffin-tin. Les fonctions radiales de l'équation 3.3 sont orthogonales à l'intérieur de la sphère. La fonction  $\varphi(r)$  doit être continue à la surface de la sphère. Pour vérifier cette continuité, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes des régions interstitielles :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} u_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|k + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(k + G) \quad (3.4)$$

Les coefficients  $A_{lm}$  peuvent alors être déterminés à partir des coefficients  $C_G$  des ondes planes. Les paramètres d'énergie  $E$  sont appelés coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles indexées par  $G$  et qui représentent des fonctions radiales dans les sphères de muffin-tin et des ondes planes dans les régions interstitielles sont appelées ondes planes augmentées (APW).

Pour plus de détails sur l'implémentation de la méthode APW est disponible dans la référence [4]. La notion des orbitales localisées ainsi que leurs inclusions dans l'ensemble de base APW sont détaillées dans les références [5] et [6].

Les ondes planes augmentées présentent des difficultés liées à la fonction  $u_l(R_\alpha)$  qui apparaît dans l'expression (3.4) qui peut s'annuler et ainsi les fonctions radiales et les ondes planes se découplent, ce problème est appelé problème de l'asymptote. Pour surmonter cet inconvénient des améliorations ont été adoptées parmi lesquelles la méthode linéaire des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

### 3.3 Méthode linéaire des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est parmi les méthodes les plus précises dans le calcul de la structure électronique des cristaux. Elle est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour le traitement du potentiel d'échange-corrélation. Cette méthode est fondamentalement une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW). Elle a été développée par O. K. Andersen [2] et détaillée par Singh *et al.* [7] où la linéarisation se fait par le développement limité en série de Taylor à l'ordre 1 de la fonction radiale  $u_l(r, E)$  de cette base autour d'une énergie de linéarisation  $E_v$  choisie :

$$u_l(r, E) \approx u_l(r, E_v) + (E - E_v)\dot{u}_l(r, E_v) + 0(E - E_v)^2 \quad (3.5)$$

$\dot{u}_l(r, E_v)$  est la dérivée de  $u_l(r, E)$  par rapport à l'énergie calculée à la même énergie  $E_v$ .

- Dans la sphère de muffin-tin de rayon  $R_\alpha$  l'ensemble de base est une combinaison linéaire du produit des fonctions radiales par les harmoniques sphériques  $Y_{lm}(r)$  selon la forme:

$$\varphi(r) = \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_v) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_v)] Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

$u_l(r, E_v)$  est une solution régulière, à l'origine, de l'équation radiale de Schrödinger (3.3) pour l'énergie de linéarisation choisie  $E_v$  (choisie normalement au centre de la bande occupée) et la partie sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère.

- Dans la région interstitielle, un développement en ondes planes est utilisé:

$$\varphi(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.7)$$

$G$  est un vecteur du réseau réciproque et  $k$  est un vecteur d'onde à l'intérieure de la première zone de Brillouin.

Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sont fonctions de  $(\mathbf{G} + \mathbf{k})$  et sont déterminés par les conditions de continuité et de dérivabilité des fonctions de base à la surface de la sphère (figure 3.3).



La construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW se fait en deux étapes essentielles :

- 1- La détermination des fonctions radiales  $u_l(r, E_v)$  et leurs dérivées  $\dot{u}_l(r, E_v)$ .
- 2- La détermination des coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  par les conditions aux limites.

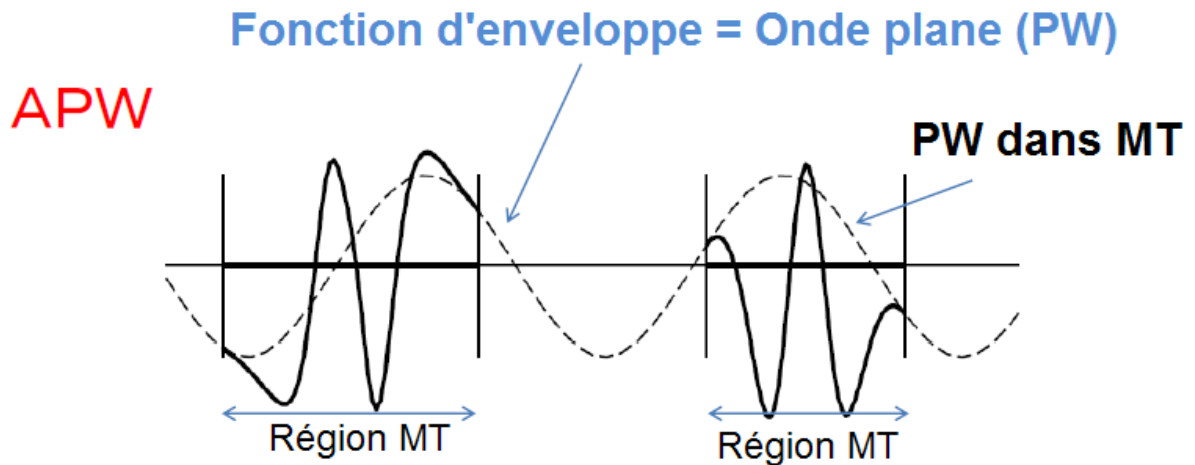


Figure 3.3 : Fonctions de la base FP-LAPW

### 3.4 Méthode linéaire des orbitales de muffin-tin (FP-LMTO)

Cette méthode a été aussi développée par O. K. Andersen [2]. Les fonctions de cette base sont les orbitales de muffin-tin (MTO). Comme pour la méthode FP-LAPW le volume cristallin est divisé en sphères atomiques et en régions interstitielles. L'orbitale MTO est constituée par la fonction de l'enveloppe à l'extérieur de la sphère et les solutions numériques de l'équation radiale de Schrödinger à l'intérieur de la sphère. Cette orbitale doit être continue et dérivable aux points de raccordement à la surface de la sphère (figure 3.4).

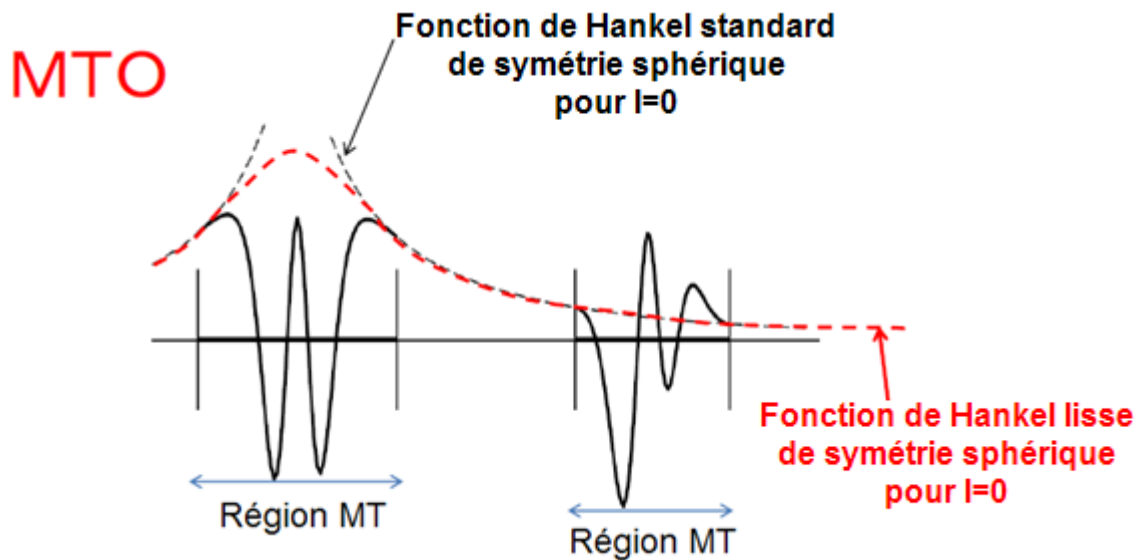


Figure 3.4 : Fonctions de la base de la méthode FP-LMTO

La différence entre les deux méthodes FP-LMTO et FP-LAPW réside dans les fonctions des enveloppes de la région interstitielle : la méthode FP-LAPW utilise les ondes planes alors que la méthode FP-LMTO utilise les produits des fonctions de Hankel par les harmoniques sphériques. Ces enveloppes LMTO sont de symétrie sphérique. La méthode FP-LMTO se distingue donc par ses fonctions de l'enveloppe  $H_{lm}(\mathbf{r})$  qui sont des fonctions sphériques produit d'une fonction radiale de Hankel  $h_l(\mathbf{r})$  (appelé fonction de Hankel standard) par une harmonique sphérique  $Y_{lm}(\mathbf{r})$ :

$$H_{lm}(\mathbf{r}) = h_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

qui est solution de l'équation de Schrödinger dans la région interstitielle où le potentiel est constant.

La fonction de Hankel sphérique  $h_0(\mathbf{r})$  (pour  $l=0$ ) est solution de l'équation différentielle:

$$(\Delta + \epsilon)h_0(\mathbf{r}) = -4\pi\delta(\mathbf{r}) \quad (3.9)$$

$\delta(\mathbf{r},)$ , terme source de cette équation différentielle, est la fonction delta.

La solution  $h_0(\mathbf{r})$  de cette équation a pour expression:

$$h_0(\mathbf{r}) = \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad (3.10)$$

$h_0(\mathbf{r})$  dépend du paramètre  $\epsilon = -\kappa^2$  qui est une énergie négative et qui spécifie le comportement asymptotique amorti de  $h_0(\mathbf{r})$  pour de larges valeurs de  $r$ .

Près du centre de la sphère de muffin-tin, les fonctions de Hankel standards  $h_l(\mathbf{r})$  (figures 3.4 et 3.5) ont une singularité proportionnelle à  $1/r^{l+1}$  ce qui pose un problème dans l'intégration de ces fonctions.

Pour lever cette singularité de la fonction de Hankel standard, Methfessel *et al.* [8-10] ont inventé la fonction de Hankel lisse (smooth Hankel function). La fonction lisse de Hankel  $h_0(\mathbf{r})$  (pour  $l=0$ ) est solution de la même équation différentielle:

$$(\nabla^2 + \epsilon)h_0(\mathbf{r}) = -4\pi g_0(\mathbf{r}) \quad (3.11)$$

mais avec comme terme source une fonction gaussienne  $g_0(\mathbf{r})$  définie par:

$$g_0(\mathbf{r}) = C \exp\left(-\frac{r^2}{R_{SM}^2}\right) \quad (3.12)$$

$C = \frac{1}{(\sqrt{\pi}R_{SM})^3}$  est une constante de normalisation.

Cette nouvelle fonction a la particularité de ne pas être singulière au centre de la sphère de muffin-tin et sa courbe se superpose à celle de la fonction de Hankel standard pour de large valeur du rayon  $r$  (figure 3.5). Comme pour les fonctions de Hankel standards, l'allure des fonctions de Hankel lisses est déterminée par l'énergie négative  $\epsilon = -\kappa^2$  mais dépend d'un nouveau paramètre important qui est le rayon lissant  $R_{SM}$  (smoothing radius). Le rayon  $R_{SM}$  détermine là où les courbes des fonctions de Hankel standard et lisse se superposent c'est-à-dire lorsque la fonction gaussienne  $\exp\left(-\frac{r^2}{R_{SM}^2}\right)$  devient négligeable, qui est le cas pour  $r > 3R_{SM}$ . Pour les petits rayons les fonctions lisses se plient graduellement en avant jusqu'à avoir l'allure de la courbe de  $r^l$  près de  $r =$

0 (figure 3.5). De la fonction de Hankel lisse  $h_0(\mathbf{r})$ , on peut déduire  $h_{lm}(\mathbf{r}) \equiv y_{lm}(-\nabla)h_0(\mathbf{r})$  où  $y_{lm}(\mathbf{r})$  est le polynôme sphérique défini par  $y_{lm}(\mathbf{r}) = r^l Y_{lm}(\mathbf{r})$ .  $Y_{lm}(\mathbf{r})$  sont les harmoniques sphériques réelles.  $y_{lm}(-\nabla)$  signifie substituer  $\mathbf{r}$  par  $-\nabla$  (voir la référence 9 pour les détails).  $h_{lm}(\mathbf{r})$  est spécifiée par une paire de paramètres  $(\epsilon, R_{SM})$  à travers  $h_0(\mathbf{r})$  définie dans l'équation (3.11).

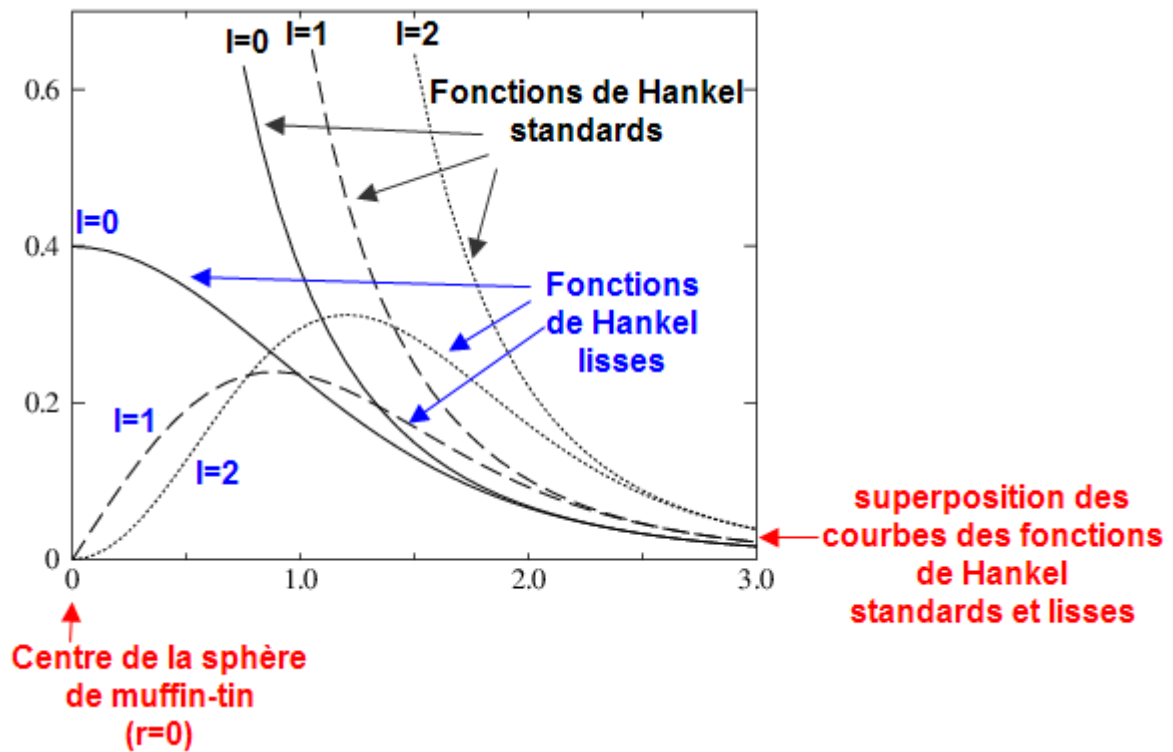


Figure 3.5 : Comparaison entre les fonctions de Hankel standards et lisses pour  $l=0$  (lignes solides),  $l=1$  (tirets) et  $l=2$  (pointillé). L'énergie  $\epsilon$  est égale à  $-1$  et le rayon lissant  $R_{SM}$  est égale à  $1.0$ . Pour de large rayon, les fonctions standard et lisse coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se plie graduellement et a la forme de  $r^l$  alors que la fonction standard a une singularité proportionnelle à  $1/r^{l+1}$ .

### 3.5 Méthode PMT

La méthode FP-LAPW est très efficace dans le calcul des propriétés électroniques des matériaux comme pour par exemple la bande énergétique 3s du sodium Na ou dans le calcul des hautes bandes d'énergie ; en contre partie, elle échoue dans le calcul du niveau énergétique des orbitales localisées comme le niveau 3d des métaux de transition et le niveau 2p des éléments de la deuxième période du tableau périodiques [11]. La méthode FP-LMTO, pour sa part prédit avec succès les positions énergétiques de ces orbitales localisées mais donne de mauvais résultats pour les surfaces [11].

Pour améliorer les résultats de ces deux méthodes LAPW et LMTO, Kotani *et al.* [11] ont proposé une nouvelle méthode intitulée onde plane augmentée et orbital de muffin-tin (PMT):

$$\text{PMT} = \text{APW} + \text{MTO}$$

La PMT est une fusion de la FP-LAPW et de la FP-LMTO. Son ensemble de base inclut à la fois les ondes planes augmentées (APWs) et les orbitales de muffin-tin augmentées (MTOs). Comparée à la FP-LAPW qui a besoin d'une énergie de coupure  $E_{MAX}^{APW}$  de l'ordre de 15 Ry pour une convergence de l'énergie totale de l'ordre de 1mRy pour le cuivre Cu par exemple, la PMT par l'inclusion des MTOs réduit la valeur de cette énergie à 5 Ry pour obtenir la même convergence [11]. Cette réduction de  $E_{MAX}^{APW}$  et l'utilisation d'un nombre minimal d'orbitales MTOs permet de réduire l'ensemble de base et ainsi réduire le temps de calculs de l'énergie totale du système étudié. Elle a donné de bons résultats pour les solides [11] et les molécules [12].

Dans la méthode PMT [13], la densité de tous les électrons est une superposition des densités des électrons de cœur et la densité des électrons de valence. La densité des électrons du cœur pour chaque atome est déterminée par l'approximation du cœur gelé (frozen-core approximation)[14]. La densité des électrons de valence est calculée à partir des fonctions propres de valence qui sont représentées par une combinaison linéaire de trois types de bases :

- Les ondes planes augmentées (APWs) spécifiées par  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$  et l'énergie de coupure  $E_{MAX}^{APW}$

$$\text{vérifiant : } \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2m} < E_{MAX}^{APW} \quad (3.13)$$

Le nombre correspondant des APWs est noté  $N_{APW}$ .

- Les orbitales de muffin-tin (MTOs) où les fonctions de Hankel lisses sont utilisées comme des fonctions de leur enveloppe.
- Les orbitales locales (LOs) restreintes uniquement à l'intérieure des sphères de muffin-tin. Les fonctions de l'enveloppe des LOs sont nulles dans la zone interstitielle.

### Références du chapitre 3

- [1] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 10 (1937).
- [2] J. C. Slater. Phys. Rev. **81**, 385 (1951)
- [3] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [4] T.L. Loukes, The Augmented Planewave Method (Benjamin, 1967).
- [5] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [6] E. Sjostedt, L. Nordstrom et D.J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000).
- [7] D.J. Singh and L. Nordstrom, Planewaves, Pseudopotentials et the LAPW Method (Springer, 2005).
- [8] M. Methfessel et M. van Schilfgaarde, 'NFP manual 1.01Oct 10,1997'. NFP is previous to the current LMTO package lmf maintained by M. van Schilfgaarde.
- [9] E. Bott, M. Methfessel, W. Krabs et P. C. Schmidt, J. Math. Phys. **39**, 3393 (1998).
- [10] M. Methfessel, M. van Schilfgaarde et R. A. Casali, in Lecture Notes in Physics, edited by H. Dreysse (Springer-Verlag, Berlin, 2000), vol. 535.
- [11] T. Kotani et M. van Schilfgaarde, Phys. Rev. B **81**, 125117 (2010).
- [12] T. Kotani, H. Kino et H. Akai, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 034702 (2015).
- [13] T. Kotani, H. Kino et H. Akai, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 124714 (2013).
- [14] E.C. Snow et J.H. Wood, Chemical Physics Letters **25**, 111 (1974)

## Chapitre 4: Propriétés structurales

### 4.1 Introduction

Qu'il s'agisse de matériaux massifs de structure cristalline ou amorphe, ou de systèmes de basse dimensionnalité aux effets de surface prépondérants, les propriétés remarquables qui font l'intérêt de ces systèmes sont toujours fortement corrélées à leur structure atomique et aux mécanismes élémentaires se déroulant à cette échelle. Une compréhension détaillée de ces systèmes est ainsi décisive pour être en mesure de contrôler puis d'ajuster leurs propriétés au niveau expérimental. Concernant la structure atomique des matériaux, la fiabilité d'une méthode de calcul théorique est de pouvoir, en premier lieu, vérifier les paramètres structuraux expérimentaux de la littérature pour des systèmes de base pour être en mesure de prédire les paramètres de nouveaux matériaux.

Dans ce contexte, nous étudions dans ce chapitre la fiabilité de la méthode PMT dans le calcul des propriétés structurales du nitrure d'aluminium (paramètre cristallin, module de compressibilité et sa dérivée) à l'équilibre. Nous présentons dans ce qui suit les résultats obtenus par la méthode PMT implémentée dans le code de calcul ecalj [1] basé sur la LDA (approximations BH et VWN) et sur la GGA.

### 4.2 Paramètres structuraux: paramètres du réseau, modules de compressibilité et de sa dérivée.

Le nitrure d'aluminium AlN est un semi-conducteur binaire du groupe III-V. La plupart des semi-conducteurs de cette famille se cristallisent dans deux structures : zinc-blende (ZB) et hexagonale wurtzite (WZ). Pour le cas du nitrure d'aluminium, il se cristallise dans trois structures allotropiques : hexagonale wurtzite (B4), zinc-blende (B3) et rock-salt (B1), appelée aussi structure NaCl (Figure 4.1).



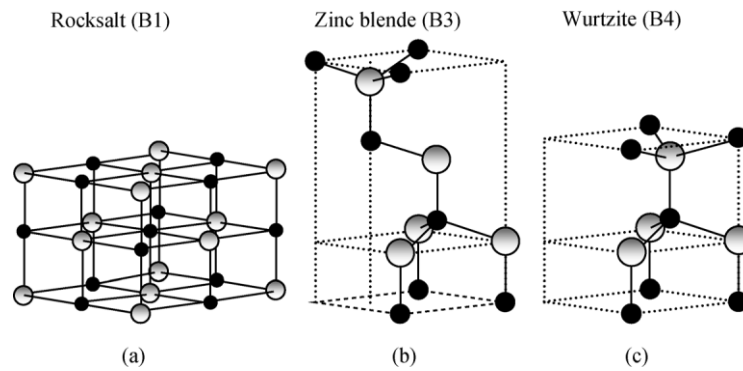


Figure 4.1: Structures cristallines du nitrure d'aluminium : les sphères noires représentent les atomes d'aluminium Al et les sphères blanches ceux de l'azote N (B1, B3, et B4 dénotent les désignations Strukturbericht pour les trois phases).

#### 4.2.1 Phase wurtzite

##### 4.2.1.1 Structure wurtzite

Thermodynamiquement, à température et à pression ambiantes, l'AlN cristallise dans la structure WZ (Figure 4.2.a) [2, 3]. La première étude de la croissance d'une structure poly-cristalline WZ de l'AlN remonte à 1907 quand Fichter et al. [4] reportèrent la synthèse de l'AlN par chauffage de l'Aluminium dans l'azote à haute température. Cette structure cristalline du système cristallin hexagonal, appartient au groupe d'espace  $C_{6v}^4$  en notation de Schönflies et  $P6_3mc$  en notation standard Hermann–Mauguin, les groupes ponctuels de symétrie étant respectivement  $C_{6v}$  et  $6mm$ . Le cation occupe le centre d'un tétraèdre et est entouré de quatre anions qui se situent à ses sommets; cette même géométrie s'applique à l'anion. Cette coordination tétraédrique est caractéristique de la nature de la liaison covalente  $sp^3$ . Toutefois, ces matériaux présentent également un caractère ionique important, qui tend à augmenter la largeur de la bande interdite au-delà de celle attendue pour la liaison covalente [5]. Les symétries de cette structure sont caractéristiques de la forme cristalline pyramidale di-hexagonale constituée de deux sous-réseaux hexagonaux compacts, l'un contenant les atomes d'aluminium et l'autre les atomes d'azote. Ces deux sous-réseaux sont interpénétrés et décalés suivant la direction [0001] (axe  $c$ ) d'une distance correspondant à la

longueur de la liaison Al–N (Figure 4.2.b). De ce fait, la structure est formée de l'altération de plans d'atomes d'aluminium et d'azote; les paires de couches sont empilées les unes sur les autres avec un déplacement horizontal qui est nécessaire pour préserver les liaisons tétraédriques. Il en résulte, selon la direction [0001], un empilement compact de plans AaBbAaBb, où A et B représentent les couches atomiques d'azote et a et b les couches atomiques d'aluminium (Figure 4.2.c).

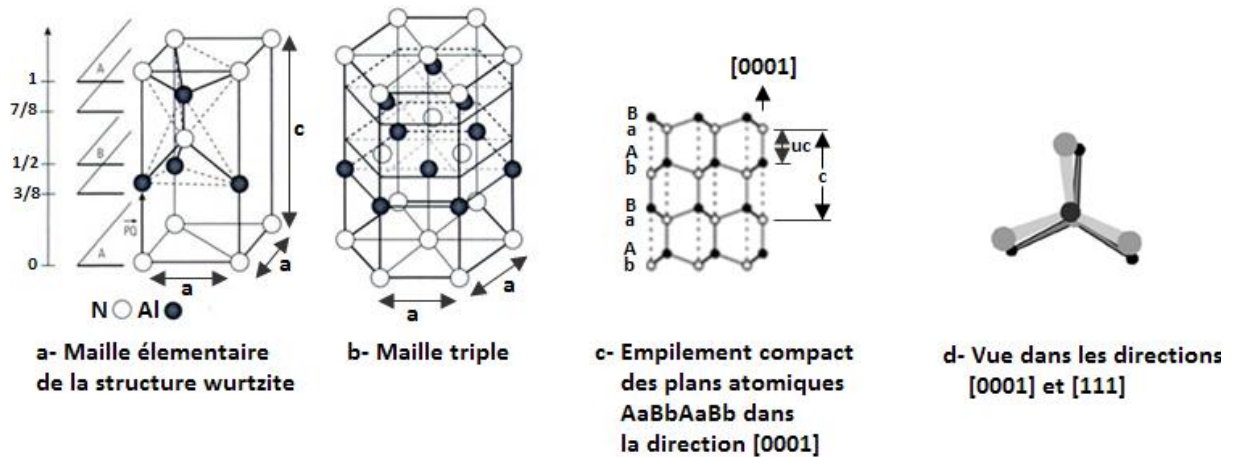


Figure 4.2 : Représentation schématique de la maille wurtzite.

Les vecteurs cristallographiques fondamentaux de cette structure ont pour composantes dans le repère cartésien :  $\vec{a} = (\frac{a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{2}, 0)$ ,  $\vec{b} = (\frac{a}{2}, -\frac{a\sqrt{3}}{2}, 0)$  et  $\vec{c} = (0, 0, a)$ . Les anions N, de coordination tétraédrique, occupent les positions  $(0, 0, 0)$  et  $(\frac{a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{6}, \frac{c}{2})$ , les cations Al occupent les positions  $(0, 0, u.c)$  et  $(\frac{a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{6}, c(u + \frac{1}{2}))$  où  $a$  et  $c$  sont les deux paramètres du réseau hexagonal et  $u$  est le paramètre interne qui représente la longueur de la liaison cation-anion (Al–N), parallèle à l'axe  $\vec{c}$ , divisée par  $c$  (Figure 4.2.c). Les paramètres  $u$  et  $c$  sont reliés par la relation [5] :

$$u = \frac{1}{3} \left(\frac{a}{c}\right)^2 + \frac{1}{4}$$

#### 4.2.1.2 Paramètre expérimental

Les valeurs expérimentales des paramètres cristallins  $a$ ,  $\frac{c}{a}$  et  $u$  de la structure WZ de l'AlN [6] sont représentées dans le tableau 3.1. On peut remarquer que les valeurs expérimentales de  $\frac{c}{a}$  et  $u$  diffèrent légèrement des valeurs théoriques pour une structure hexagonale idéale:  $u = 0.375$  et  $\frac{c}{a} = 1.633$ . L'écart observé par rapport à la structure idéale est dû essentiellement à la forte ionicité des liaisons dans AlN et aux défauts ponctuels présents au cours de la synthèse du matériau [5].

#### 4.2.1.3 Paramètres calculés

Pour déterminer les paramètres cristallins fondamentaux, nous avons calculé d'abord l'énergie structurale totale d'une façon auto-cohérente en fonction de ces paramètres cristallins, l'énergie minimale correspond alors à ces paramètres. Nous avons utilisé dans tous nos calculs une énergie de cutoff  $E_{MAX}^{APW} = 3 \text{ Ry}$  pour les ondes planes augmentées APWs.

En premier lieu, nous avons déterminé le nombre minimal des points  $k$  qu'on doit prendre en compte dans l'intégration à travers la zone réduite de Brillouin selon la méthode de Monkhorst-Pack [7]. Pour cela, nous avons choisi les paramètres expérimentaux  $a = 3.11 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.98 \text{ \AA}$ ,  $\frac{c}{a} = 1.601$  et  $u = 0.3821$  [6], et nous avons calculé ensuite l'énergie structurale totale en fonction du nombre de points  $k$ . Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 4.3. Nous remarquons qu'à partir du nombre  $9 \times 9 \times 6$  de points  $k$ , l'énergie se stabilise à une valeur constante. Cette division  $9 \times 9 \times 6$  sera alors utilisée dans tous les calculs des propriétés structurales de la phase WZ.

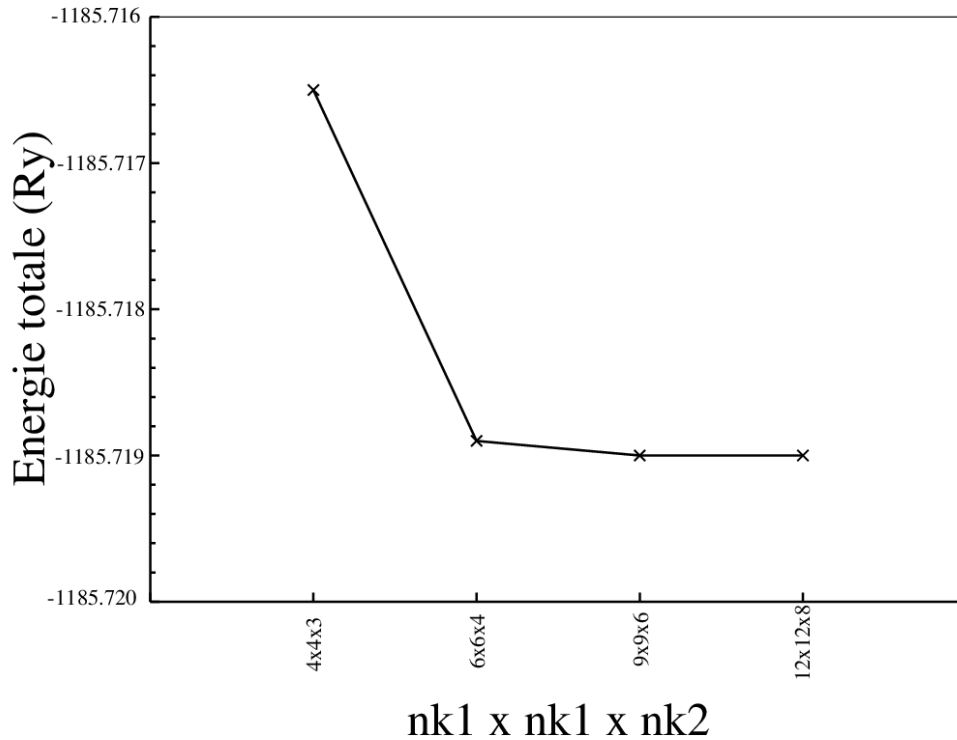


Figure 4.3 : Calcul de l'énergie structurale totale en fonction du nombre de points  $k$  dans la zone réduite de Brillouin.

En second lieu, nous avons déterminé la géométrie de la phase WZ d'équilibre en optimisant les paramètres indépendants qui sont le volume  $V$  de la maille élémentaire,  $\frac{c}{a}$ ,  $a$ , et  $u$ . Pour cela nous avons procédé comme suit [8]:

Première étape: sachant que pour une structure WZ idéale :  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ , on fixe  $\frac{c}{a}$  à cette valeur, on relaxe la structure et on fait varier le paramètre cristallin  $a$  et on calcule l'énergie totale correspondante pour chaque valeur de  $a$ . On trace les courbes de l'énergie structurale totale ( $E_{TOT}$ ) en fonction du volume de la maille élémentaire  $V$ , par paire d'atomes Al et N, pour les trois approximations VWN, BH et GGA en les ajustant à l'équation d'état de Murnaghan [8]:

$$E_{TOT}(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1}$$

où  $B_0$  est le module de compressibilité et  $B'_0$  est sa dérivée,  $V = \frac{\sqrt{3}ca^2}{4}$ ,  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$

Les courbes obtenues sont représentées dans les figures 4.4 (a), 4.5 (a) et 4.6 (a) pour les trois approximations VWN, BH et GGA respectivement. A partir de ces courbes, on calcule le volume d'équilibre  $V_0$  de l'état fondamental de la maille élémentaire par paire d'atomes Al et N.

Les résultats obtenus pour les trois approximations VWN, HD et GGA sont représentés dans le tableau 3.1 et sont comparés avec les résultats expérimentaux et théoriques obtenus par d'autres méthodes. Il est facile de remarquer que la LDA sous-estime le volume de la maille élémentaire alors que la GGA le surestime.

Deuxième étape: en gardant le volume d'équilibre obtenu  $V_0$  fixe, on fait varier le rapport  $\frac{c}{a}$  dans l'intervalle de 1,600 à 1,610 pour des valeurs du paramètre  $a$  correspondant au volume fixe. La structure est toujours relaxée. Les résultats des calculs obtenus pour les trois approximations VWN, BH et GGA sont donnés dans les figures 4.4 (b), 4.5 (b) et 4.6 (b) représentant l'énergie en fonction de  $\frac{c}{a}$  et dans les figures 4.4 (c), 4.5 (c) et 4.6 (c) représentant l'énergie en fonction de  $a$ . Ces figures ont été ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan. Les valeurs de  $\frac{c}{a}$  pour l'état fondamental sont égales à 1.605, 1.606 et 1.607 pour les approximations VWN, BH et GGA respectivement. Les valeurs du paramètre correspondant à l'état fondamental sont 3.092, 3.095 et 3.132 Å pour les approximations VWN, BH et GGA respectivement. Les valeurs de  $\frac{c}{a}$  et  $a$  correspondent au volume  $V_0$  de l'état fondamental, calculé dans la première étape.

Troisième étape : on calcule le paramètre interne  $u$  de la structure relaxée de l'état fondamental correspondant aux valeurs de  $a$  et  $\frac{c}{a}$  de l'état fondamental pour les approximations VWN, BH et GGA respectivement.

Les résultats obtenus des paramètres structuraux  $a$ ,  $\frac{c}{a}$  et  $u$  pour les trois approximations VWN, BH et GGA sont représentés dans le tableau 4.1 et sont comparés avec les résultats expérimentaux et théoriques fournis par d'autres méthodes. Nos résultats sont en accord avec les résultats théoriques. On remarque que la valeur du paramètre cristallin  $a$ , obtenue par la GGA basée sur la méthode PMT

est concordante avec celle de l'expérience avec une surestimation du paramètre  $a$  de 0.42 %. Pour la BH,  $a$  est sous-estimé de 0.31 % ; alors qu'il est aussi sous-estimé de 0.25 % pour la VWN.

	Nos calculs PMT VWN	Nos calculs PMT BH	Nos calculs PMT GGA	Paramètres théoriques	Expérimental
$a$ (Å)	3.092	3.095	3.132	3.112, <sup>a</sup> 3.13, <sup>b</sup> 3.124 <sup>c</sup>	3.11 <sup>d</sup>
$\frac{c}{a}$	1.605	1.606	1.607	1.605, <sup>a</sup> 1.618, <sup>b</sup> 1.602 <sup>c</sup>	1.601 <sup>d</sup>
$u$	0.381	0.3811	0.3806	0.381, <sup>a</sup> 0.383, <sup>b</sup> 0.383 <sup>c</sup>	0.3821 <sup>d</sup>
Volume (Å <sup>3</sup> ) $V= 2.V_0$	41.089	41.234	42.771		
$B_0$ (GPa)	213.6	212.6	195.2	209 <sup>e</sup> 209 <sup>f</sup> 195.0 <sup>g</sup>	185.0 <sup>h</sup> 207.9 <sup>i</sup>
$B'_0$	3.73	3.66	3.96	5.58 <sup>e</sup> 3.7 <sup>f</sup> 3.74 <sup>g</sup>	5.7 <sup>h</sup> 6.3 <sup>i</sup>

<sup>a</sup>Ref. [9]

<sup>c</sup>Ref. [11]

<sup>e</sup>Ref. [8]

<sup>g</sup>Ref. [13]

<sup>i</sup>Ref. [15]

<sup>b</sup>Ref. [10]

<sup>d</sup>Ref. [6]

<sup>f</sup>Ref. [12]

<sup>h</sup>Ref. [14]

Tableau 4.1 : Comparaison entre nos valeurs du paramètre de la maille, du module de compressibilité  $B_0$  et de sa dérivée  $B'_0$  et les valeurs théoriques et expérimentales obtenues par d'autres auteurs [6, 8-15] pour la structure wurtzite d'AlN.

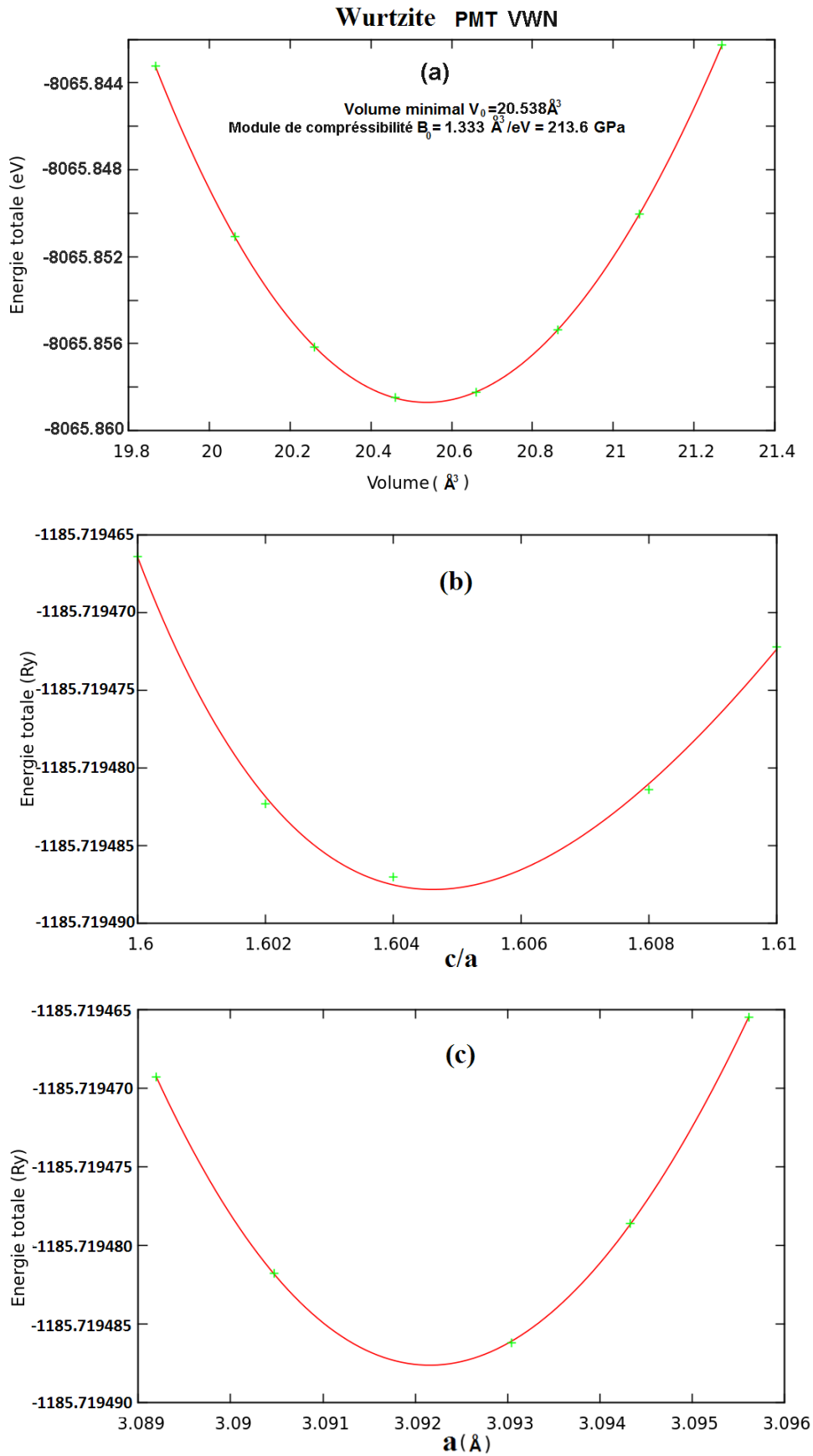


Figure 4.4: Calcul des paramètres structuraux d'AlN dans la structure wurtzite en utilisant l'approximation VWN par minimisation : (a) du volume, (b) du rapport  $c/a$  et (c) du paramètre  $a$ .

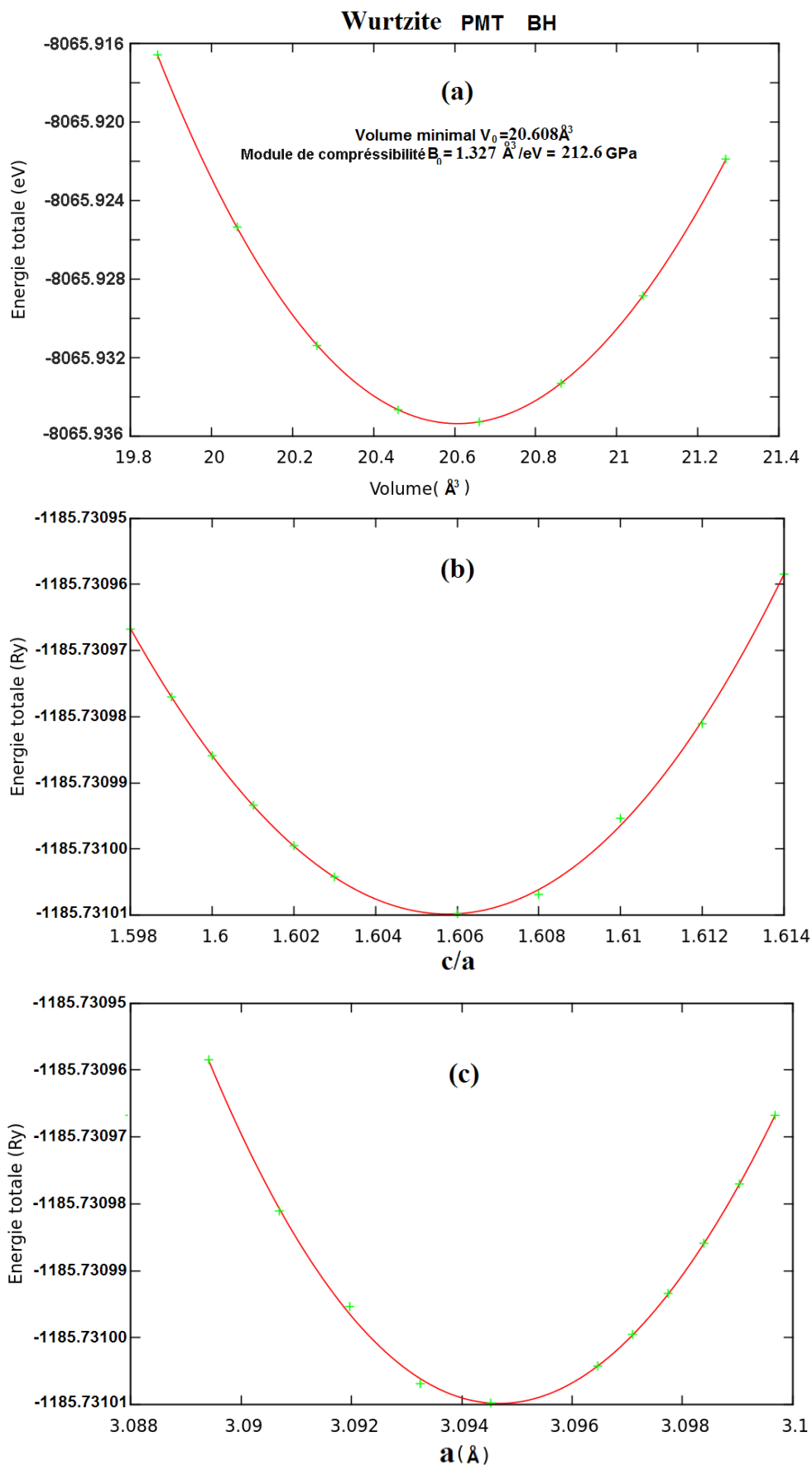


Figure 4.5: Calcul des paramètres structuraux d'AlN dans la structure wurtzite en utilisant l'approximation BH par minimisation : (a) du volume, (b) du rapport c/a et (c) du paramètre a.



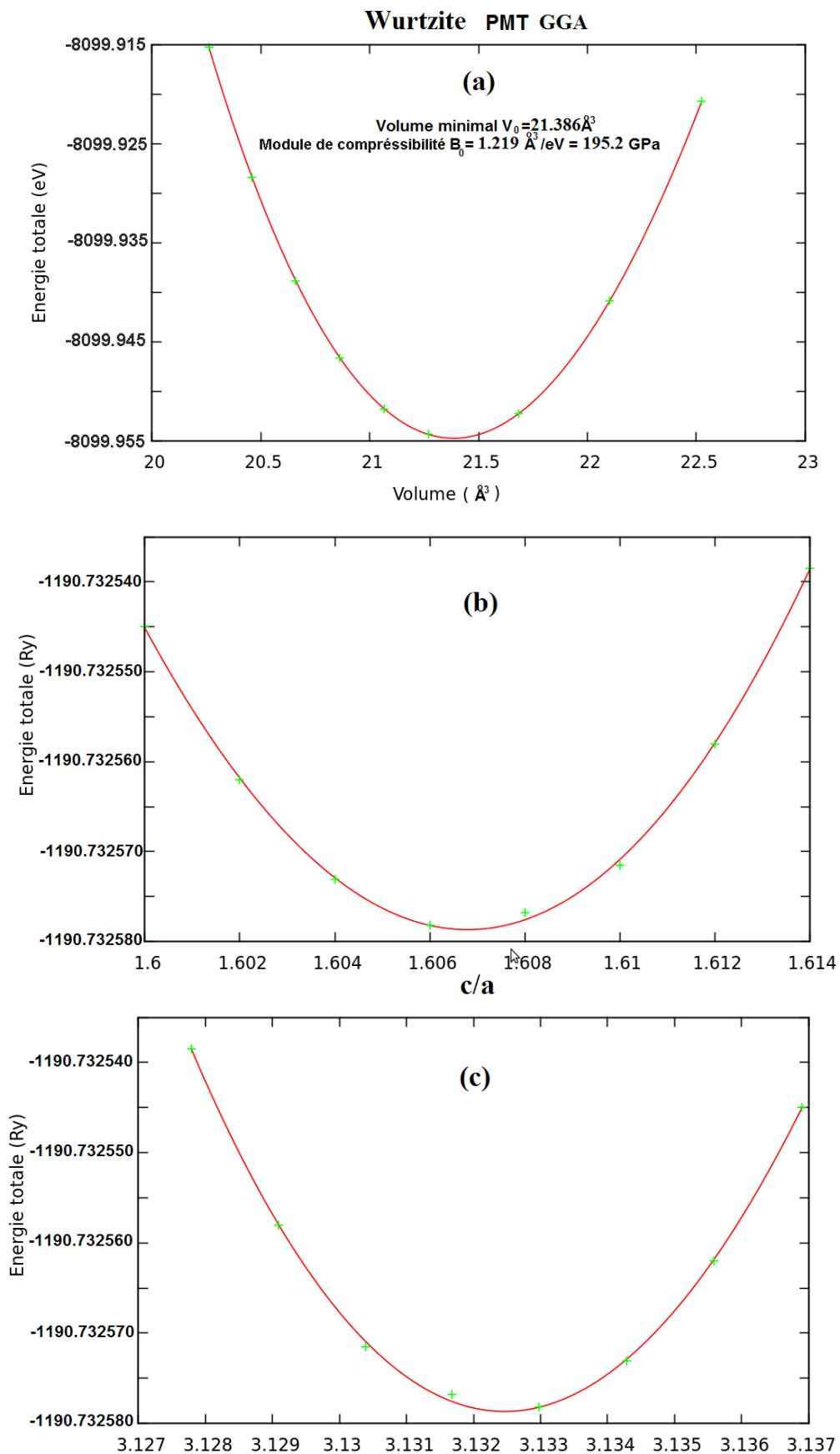


Figure 4.6: Calculs des paramètres structuraux d'AlN dans la structure wurtzite en utilisant l'approximation GGA par minimisation : (a) du volume, (b) du rapport  $c/a$  et (c) du paramètre  $a$ .

#### 4.2.1.4 Calcul du module de compressibilité $B_0$ et de sa dérivée $B_0'$

On a calculé le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B_0'$  à partir des figures 4.4 (a), 4.5 (a) et 4.6 (a) ajustés à l'équation d'état de Murnaghan pour les trois approximations VWN, BH et GGA. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 3.1 et sont comparés avec les résultats expérimentaux et théoriques réalisés par d'autres méthodes. Pour  $B_0$  et  $B_0'$ , nos résultats sont du même ordre de grandeur que les résultats expérimentaux. Néanmoins, nous remarquons que la GGA sous-estime le module de compressibilité, comparée à la LDA.

#### 4.2.2 Phase zinc-blende

L'AlN peut se cristalliser dans une structure cubique de type zinc blende mais cette structure est thermodynamiquement métastable [15, 16]. Elle ne peut être stable que pour des échantillons sous forme de couches minces de faibles épaisseurs (1.5-2.0 nm) et se transforme à la structure wurtzite pour de larges épaisseurs [17].

##### 4.2.2.1 Structure zinc-blende

La symétrie zinc-blende appartient au groupe d'espace  $T_d^2$  en notation de Schönflies et  $F\bar{4}3m$  en notation Hermann–Mauguin. La structure zinc-blende de l'AlN (ZB) est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées décalés d'un quart de la diagonale spatiale de la maille (Figure 4.8.a). Dans la maille élémentaire, les atomes de Al et de N, en coordonnées cartésiennes, occupent les positions  $(0, 0, 0)$  et  $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$  respectivement, où  $a$  est le paramètre de la maille cubique conventionnelle. Cette structure présente, dans la direction [111], un empilement compact de type AaBbCcAaBbCc : A, B et C représentent les couches atomiques de N, tandis que a, b et c représentent les couches atomiques de Al (Figure 4.8.b). Les vues dans les directions [0001] et [111] (Figure 4.8.c) diffèrent de celles de la maille WZ (figure 4.2.d).

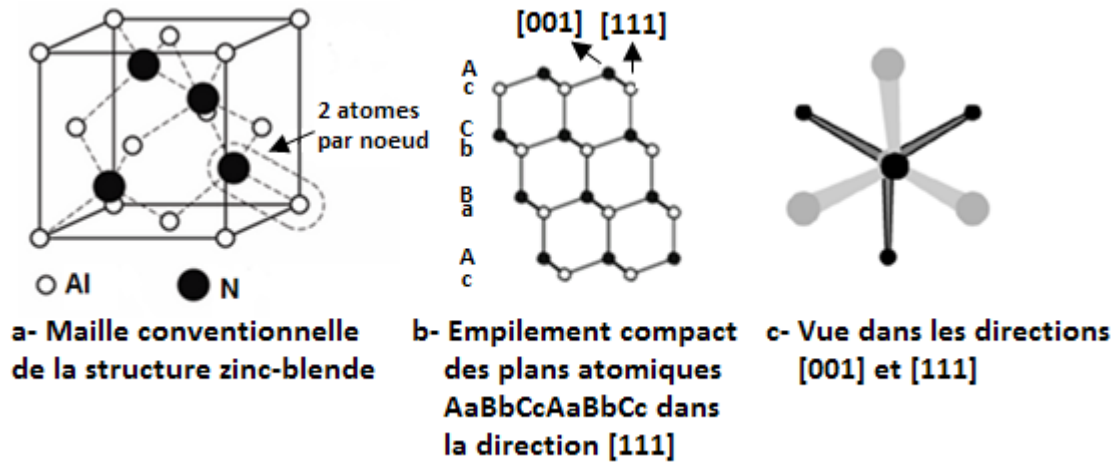


Figure 4.7: Représentation schématique de la maille cristalline zinc blende.

#### 4.2.2.2 Paramètre expérimental

Le nitrure d'aluminium, dans sa phase zinc blende, a pour paramètre de maille expérimental  $a = 4.38 \text{ \AA}$  [18].

#### 4.2.2.3 Paramètre calculé

Nous avons déterminé dans un premier temps le nombre de point k de la première zone de Brillouin, comme pour la phase WZ, en minimisant l'énergie totale. Les résultats sont représentés dans la figure 4.8. Nous remarquons qu'à partir du nombre de points k  $8 \times 8 \times 8$ , l'énergie se stabilise à une valeur constante. Cette division  $8 \times 8 \times 8$  sera alors utilisée dans tous les calculs des propriétés structurales de la phase zinc-blende.

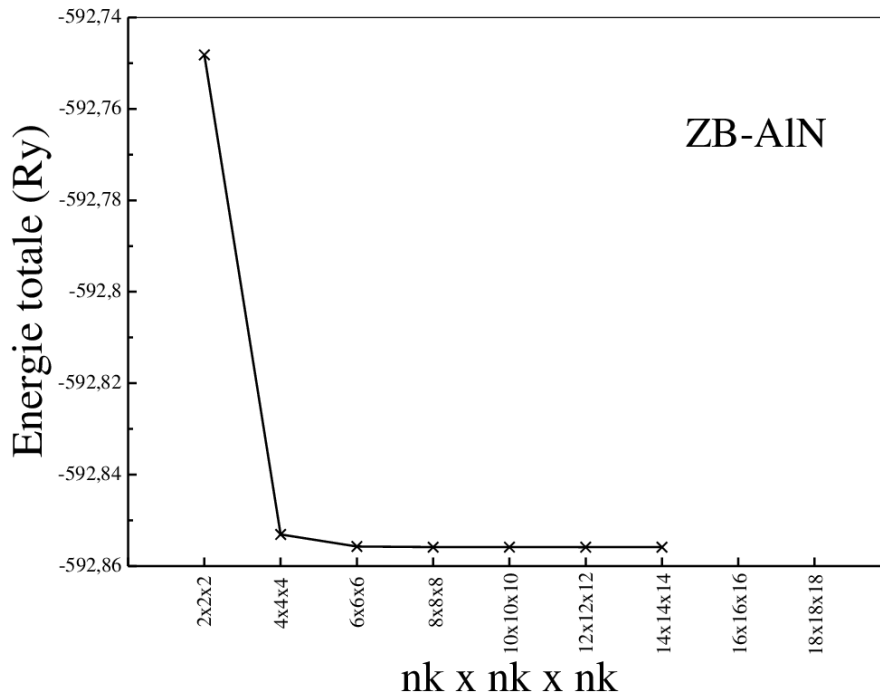


Figure 4.8 : Calcul de l'énergie structurale totale en fonction du nombre de points  $k$  dans la zone réduite de Brillouin.

Nous avons déterminé les paramètres structuraux de l'état fondamental de la phase ZB de l'AIN (volume  $V_0$  de la maille élémentaire, paramètre fondamental) pour les approximations VWN, HD et GGA, basées toutes les trois sur la méthode PMT en suivant les étapes suivantes :

- On calcule l'énergie totale ( $E_{TOT}$ ) pour différentes valeurs du paramètre  $a$  du réseau.
- On calcule le volume  $V$  de la maille élémentaire pour chaque valeur du paramètre  $a$ , utilisé dans les calculs de  $E_{TOT}$  par la relation :  $V = \frac{a^3}{4}$ .
- On trace les trois courbes  $E_{TOT} = f(V)$  relatives aux trois approximations en les ajustant à l'équation d'état de Murnaghan [16]:

$$E_{TOT}(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1}$$

- Les courbes obtenues pour les trois approximations BH, VWN et GGA sont représentées dans la figure 4.9.
- A partir de l'ajustement de ces courbes, on calcule le paramètre fondamental  $a$ . Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3.2, ils sont comparés avec des résultats expérimentaux et théoriques réalisés par d'autres méthodes.

Nos résultats obtenus dans le cadre des trois approximations sont en accord avec les résultats théoriques de la littérature. Nous remarquons que notre paramètre théorique  $a$  calculé par l'approximation GGA est surestimé de 0.65% par rapport au paramètre expérimental tandis que pour les approximations BH et VWN, ce paramètre est sous-estimé de 0.59 % et 0.69 % respectivement, toujours par rapport au paramètre expérimental.

	Nos calculs PMT VWN	Nos calculs PMT BH	Nos calculs PMT GGA	Paramètres théoriques	Expérimental
$a(\text{Å})$	4.3497	4.3542	4.4083	4.394, <sup>a</sup> 4.40, <sup>b</sup> 4.32, <sup>c</sup> 4.342, <sup>d</sup> 4.396 <sup>e</sup>	4.38 <sup>f</sup>
$B_0(\text{GPa})$	210.4	209.2	193.3	214, <sup>g</sup> 204, <sup>h</sup> 195 <sup>i</sup>	202 <sup>j</sup>
$B'_0$	3.92	3.91	4.02	3.3, <sup>g</sup> 4.06, <sup>h</sup>	

<sup>a</sup>Ref. [11]

<sup>c</sup>Ref. [20]

<sup>e</sup>Ref. [10]

<sup>g</sup>Ref. [22]

<sup>i</sup>Ref. [24]

<sup>b</sup>Ref. [19]

<sup>d</sup>Ref. [21]

<sup>f</sup>Ref. [18]

<sup>h</sup>Ref. [23]

<sup>j</sup>Ref. [25]

Tableau 4.2 : Valeur du paramètre de maille  $a$  de la structure zinc-blende calculé par VWN, BH et GGA et comparé avec les paramètres théoriques et expérimentaux de la littérature.

#### 4.2.2.4 Calcul du module de compressibilité $B_0$ et de sa dérivée $B'_0$

Des trois courbes  $E_{\text{TOT}} = f(V)$  calculées par les trois approximations (figure 4.9) et ajustées à l'équation d'état de Murnaghan, nous avons calculé le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$ . Les résultats obtenus par les approximations VWN, HD et GGA sont représentés dans le tableau 3.2 et sont comparés avec des résultats expérimentaux et théoriques. Pour le module de compressibilité et sa dérivée, nos résultats sont de même ordre de grandeur que les résultats théoriques de la littérature ; quant aux résultats de la GGA, ils sont les plus concordants avec les résultats expérimentaux.

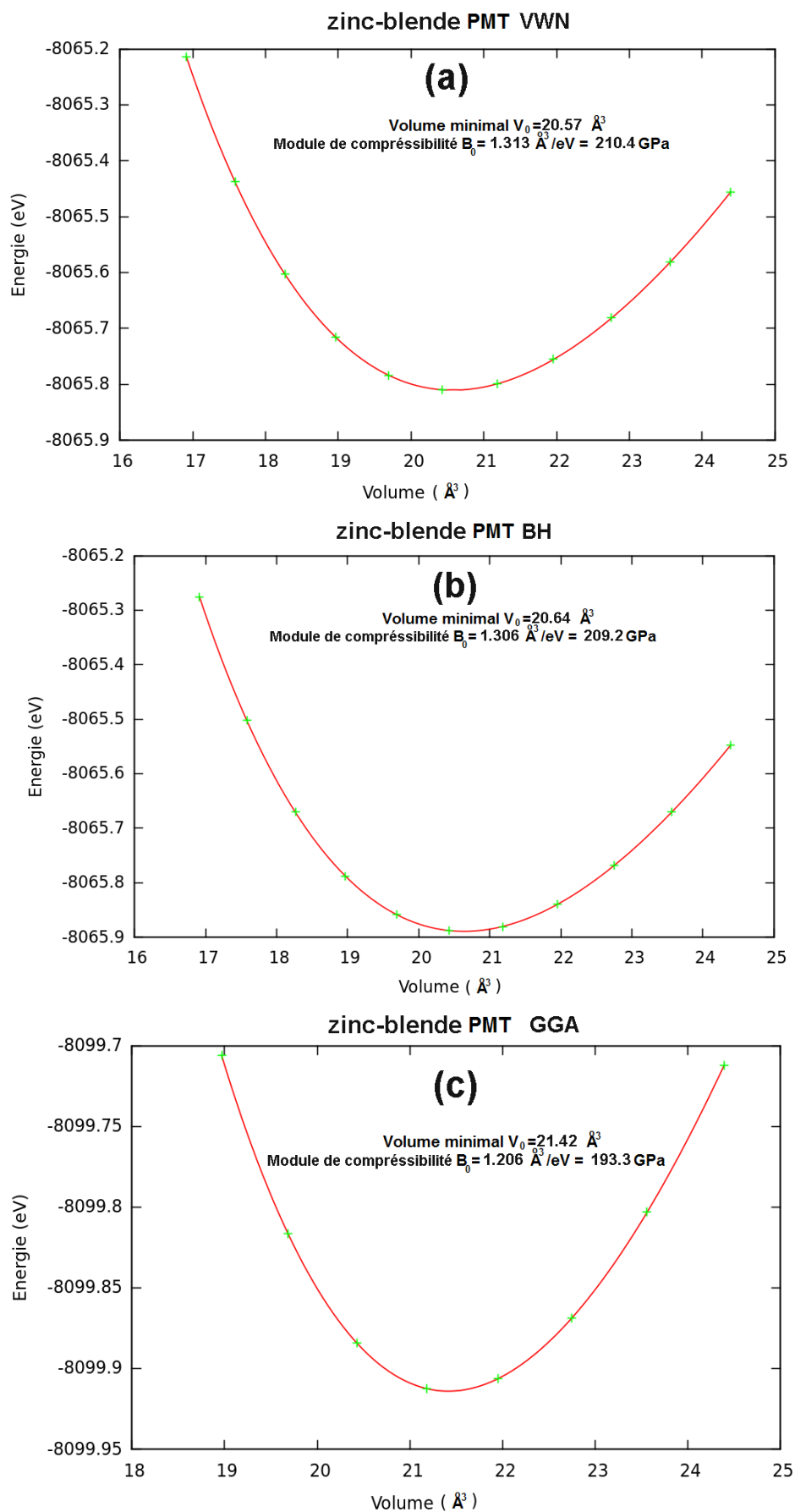


Figure 4.9 : Variation de l'énergie totale d'AlN zinc-blende en fonction du volume en utilisant les trois approximations VWN, BH et GGA. Les courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan.

### 4.2.3 Phase rock-salt

Dans cette partie, on s'intéressera aux propriétés structurales de AlN rock-salt (RS). Une étude comparative sera faite avec les résultats expérimentaux et théoriques de la littérature.

#### 4.2.3.1 Structure rock-salt

La structure rock-salt (B1) (figure 4.10.a) appartient au groupe d'espace  $O_h^5$  dans la notation de Schönflies et  $Fm\bar{3}m$  dans la notation Hermann–Mauguin. Dans cette structure, les anions N constituent un réseau cubique à faces centrées (cfc) occupant les huit sommets et les six centres des faces d'un cube d'arête  $a$ ,  $a$  étant le paramètre du réseau. Les cations Al constituent un réseau cubique à faces centrées (cfc), décalé par rapport à celui des anions de  $\frac{a}{2}$  selon les directions cartésiennes Ox ou Oy ou Oz, occupant les sites octaédriques du réseau, le centre du cube et les douze milieux des arêtes du cube. Dans la maille conventionnelle, les atomes N occupent les positions:  $(0, 0, 0)$ ,  $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0)$ ,  $(\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2})$ ,  $(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$  tandis que les cations Al occupent les positions:  $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$ ,  $(\frac{a}{2}, 0, 0)$ ,  $(0, \frac{a}{2}, 0)$ , et  $(0, 0, \frac{a}{2})$ . Dans la maille élémentaire, les atomes N et Al occupent les positions  $(0, 0, 0)$  et  $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$  respectivement. Chaque cation se trouve alors au centre d'un site octaédrique (figure 4.10.b) entouré de six anions ; il en est de même pour l'anion qui se trouve entouré de six cations. Les liaisons entre Al et N sont purement ioniques. Cette structure présente dans la direction  $[111]$  un empilement de type CbAcBa : A, B et C représentent les couches atomiques de O et a, b et c les couches atomiques de Zn (figure 4.10.c).

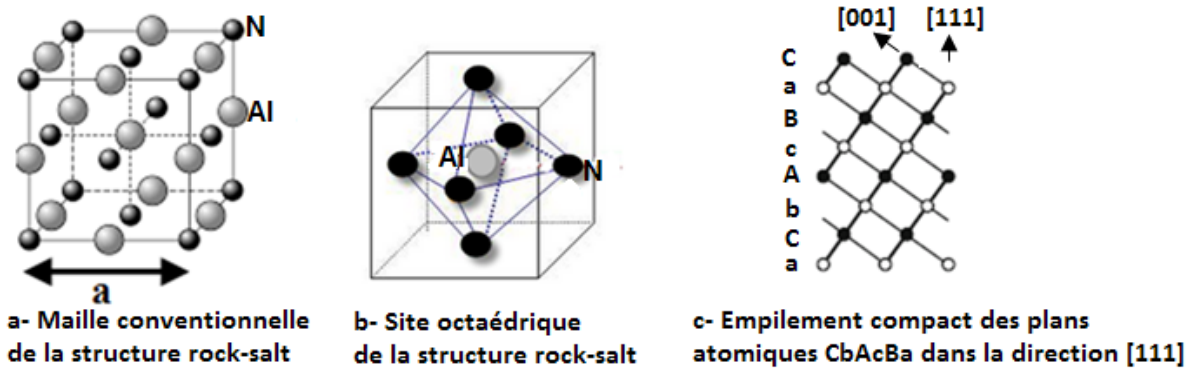


Figure 4.10: Représentation schématique de la maille d'AlN dans la phase rock-salt.

#### 4.2.3.2 Paramètre expérimental

Le nitrure d'aluminium, dans sa phase rock-salt (RS), a été synthétisé en 1982 dans les expériences de Kondo et al. [26]. Le procédé consistait à bombarder des échantillons de nitrure d'aluminium sous pression, dans sa phase WZ, avec des ondes de choc. Il résulte un changement de phase en une structure RS à partir d'une pression  $P = 21$  GPa. La phase se caractérise par une réduction du volume de la maille élémentaire d'environ 20 %, non récupérable. L'origine de cette transition de phase est due aux fortes contraintes appliquées sur AlN dans sa structure WZ qui a pour conséquence la diminution des dimensions du réseau. Les interactions électrostatiques intérieures favorisent la nature ionique des liaisons au dépend de la nature covalente [5]. Une autre synthèse de AlN (RS) a été reportée par Vollstädt et al. [27] à une pression statique de 16,5 GPa et à une température entre 1400°C et 1600°C permettant la transition de la structure WZ à la structure RS, reportant le premier paramètre de maille expérimental  $a_{exp} = 4.0450$  Å de la phase RS. D'autres expériences se sont succédées montrant cette transition de phases à très haute pression [28-30]. De récents travaux ont, cependant, montré que l'on pouvait obtenir cette structure cubique, sous



forme de poudre, à pression et à température ambiante qui pouvait rester stable pendant des mois [31]. Les paramètres mesurés sont reportés dans le tableau 4.3.

#### 4.2.3.3 Paramètre théorique calculé

Nous avons déterminé, en premier, le nombre de point  $k$  de la première zone de Brillouin en calculant l'énergie totale en fonction du nombre de  $k$ . Les résultats sont montrés dans la figure 4.11. Nous remarquons qu'à partir du nombre des points  $k$   $8 \times 8 \times 8$ , l'énergie se stabilise à une valeur constante. Cette division  $8 \times 8 \times 8$  sera alors utilisée dans tous les calculs structuraux de la phase RS.

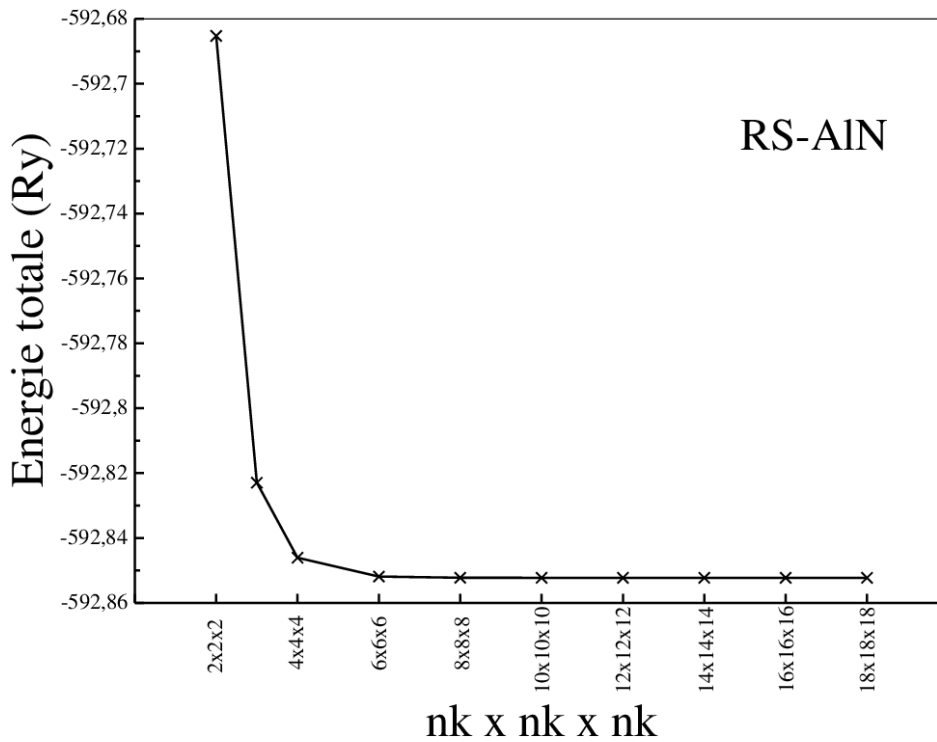


Figure 4.11 : Calcul de l'énergie structurale totale d'AIN dans la structure RS en fonction du nombre de points  $k$  dans la zone réduite de Brillouin.

Nous avons calculé les paramètres structuraux de AIN RS (le paramètre fondamental  $a$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$ ) pour les trois approximations VWN, HD et GGA basées sur la méthode PMT en suivant les mêmes étapes que pour AIN (ZB). Les courbes obtenues par ajustement à l'équation d'état de Murnaghan pour les trois approximations VWN, HD et GGA

basées sur la méthode PMT sont représentées dans la figure 4.12. Les paramètres structuraux pour les trois courbes sont reportés dans le tableau 4.3 et sont comparés avec les résultats expérimentaux et théoriques fournis par d'autres méthodes. Nous remarquons que la meilleure valeur du paramètre de maille  $a$  est celle calculée par l'approximation VWN comparée avec la valeur expérimentale obtenue à pression ambiante, avec une erreur de 0.02 %. Pour la BH, le paramètre est sous-estimé de 0.67 % tandis que pour la GGA, le paramètre est sur estimé de 0.67 %.

	Nos calculs	Nos calculs	Nos calculs	Paramètres théoriques	Expérimental	
	PMT VWN	PMT BH	PMT GGA		Sous pression	Pression ambiante
$a(\text{Å})$	4.045	4.019	4.073	4.06, <sup>a</sup> 4.229, <sup>b</sup> 4.069 <sup>c</sup>	4.0450, <sup>d</sup> 4.034 <sup>i</sup>	4.046 <sup>f</sup>
$B_0(\text{GPa})$	278.4	276.9	250.2	272, <sup>g</sup> 215 <sup>h</sup>	221, <sup>j</sup> 295 <sup>e</sup>	
$B'_0$	4.17	4.09	4.14	3.8, <sup>g</sup> 4.58 <sup>h</sup>	4.80, <sup>i</sup> 3.5 <sup>e</sup>	

<sup>a</sup>Ref. [30]      <sup>c</sup>Ref. [11]      <sup>e</sup>Ref. [28]      <sup>g</sup>Ref. [32]      <sup>i</sup>Ref. [14]  
<sup>b</sup>Ref. [31]      <sup>d</sup>Ref. [27]      <sup>f</sup>Ref. [29]      <sup>h</sup>Ref. [13]

Tableau 4.3 : Comparaison des valeurs des paramètres structuraux calculés pour AIN RS avec les paramètres expérimentaux (sous pression et à pression ambiante) et avec les paramètres théoriques fournis par d'autres méthodes.

#### 4.2.3.4 Calcul du module de compressibilité $B_0$ et de sa dérivée $B'_0$

Des trois courbes  $E_{\text{TOT}} = f(V)$  calculées dans le cadre des trois approximations (figure 4.12) et ajustées à l'équation d'état de Murnaghan, nous avons calculé le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$ . Les résultats obtenus pour les trois approximations VWN, HD et GGA sont représentés dans le tableau 3.3 et sont comparés avec des résultats expérimentaux et théoriques. Se basant sur les résultats des deux phases ZB et WZ, nous prédirons les valeurs de  $B_0$  et  $B'_0$  de la phase RS dans l'approximation GGA comme étant les plus probables pouvant concorder avec de possibles résultats expérimentaux.

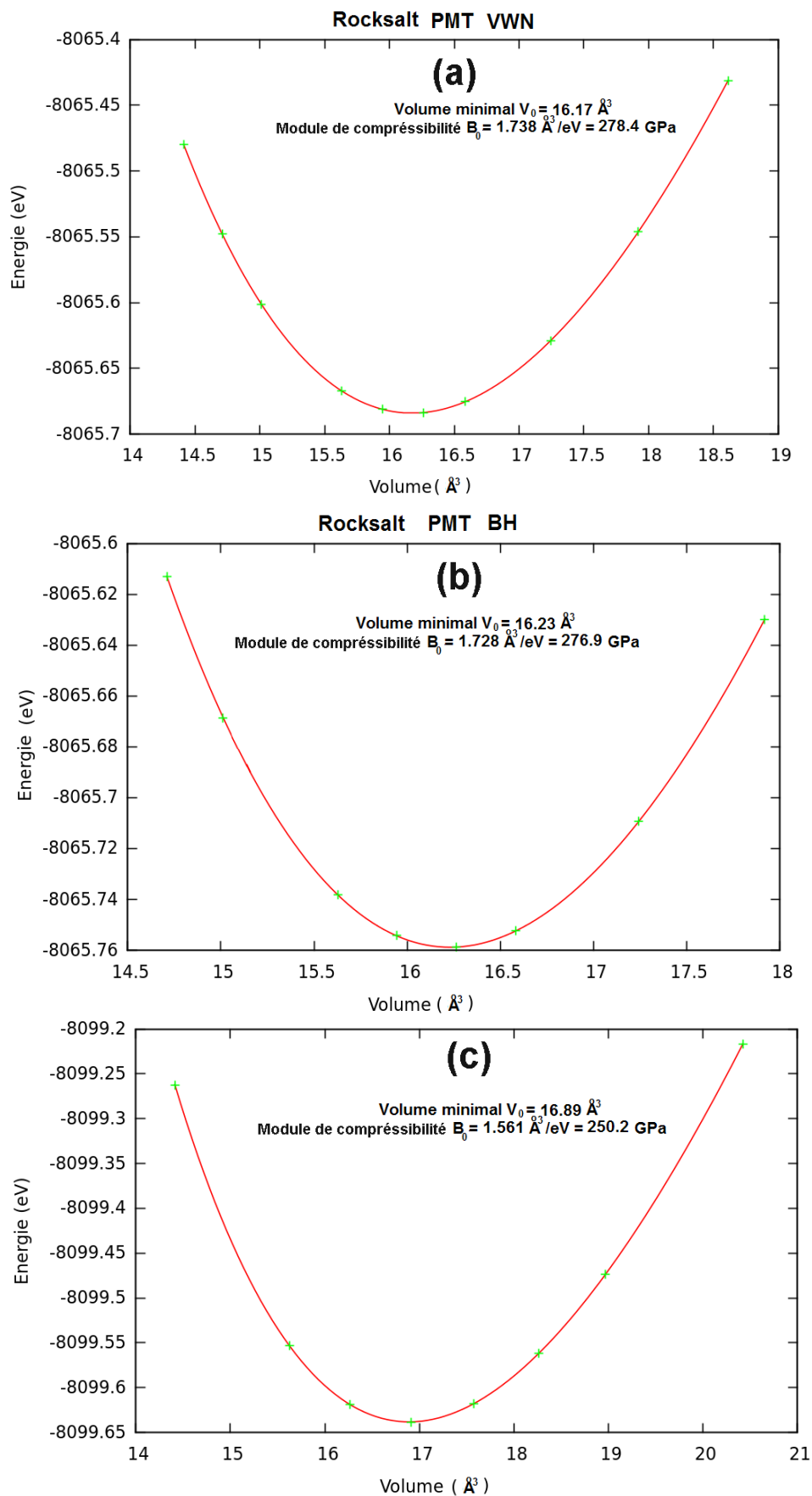


Figure 4.12 : Variation de l'énergie totale d'AlN rock-salt en fonction du volume en utilisant les trois approximations VWN, BH et GGA. Les courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan.

## Références du chapitre 4

- [1] <https://github.com/tkotani/ecalj>
- [2] D. I. Florescu, V. M. Asnin et F. H. Pollak, *Compound Semiconductor* **7**, 620 (2001).
- [3] H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov et M. Burns, *J. Appl. Phys.* **76**, 1363 (1994).
- [4] F. Fichter, *Über Aluminiumnitrid*, *Z. Anorg. Chem.* **54**, 322 (1907).
- [5] Hadis Morkoc, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*, Vol. **1**, WILEY-VCH Verlag, (2008).
- [6] H. Shultz et K.H. Thiemann, *Solid State Commun.* **23**, 815 (1977).
- [7] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [8] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A* **30**, 244 (1944).
- [9] K. Shimada, T. Sota et K. Suzuki, *J. Appl. Phys.* **84**, 4951 (1998).
- [10] V.I. Gavrilenko et R.Q. Wu, *Phys. Rev. B* **61**, 2632 (2000).
- [11] Z.-Y. Jiao, S.-H. Ma et J.-F. Yang, *Solid State Sciences* **13**, 331 (2011).
- [12] M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura et K. Takemura, *Phys. Rev. B* **49**, 14 (1994).
- [13] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren et J. T. Devreese, *Phys. Rev. B* **44**, 9056 (1991).
- [14] Q. Xia, H. Xia et A. L. Ruoff, *J. Appl. Phys.* **73**, 8198 (1993).
- [15] M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura et K. Takemura, *Phys. Rev. B* **45**, 10123 (1992).
- [16] M. J. Paisley et R. F. Davis, *J. Cryst. Growth* **127**, 136 (1993).
- [17] L. Hultman, S. Benhenda, G. Radnoczi, J.-E. Sundgren, J. E. Greene et I. Petrov, *Thin Solid Films* **215**, 152 (1992).
- [18] Petrov, E. Mojab, R. C. Powell, J. E. Greene, L. Hultman et J.-E. Sundgren, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2491 (1992).

- [19]L.E. Ramos, L.K. Teles, L.W.R. Scolfaro, J.L.P. Castineira, A.L. Rosa et J.R. Leite, Phys.Rev. B **63**, 165210 (2001).
- [20]K. Kim, W.R.L. Lambrecht et B. Segall, Phys. Rev. B **53**, 16310 (1996).
- [21]A.F. Wright et J.S. Nelson, Phys. Rev. B **51**, 7866 (1995).
- [22]K. Karch, F. Bechstedt, P. Pavone et D. Strauch, Physica B **219**, 445 (1996).
- [23]Satta, V. Fiorentini, A. Bosin et F. Meloni, in Gallium Nitride and Related Materials, edited by R. D. Dupuis, J. A. Edmond, F. A. Ponce et S. Nakamura, MRS Symposia Proceedings No. 395 ~Materials Research Society, Pittsburgh, 515 (1996).
- [24]K. Miwa et A. Fukumoto, Phys. Rev. B **48**, 7897 (1993).
- [25]RC Weast (Ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics (68th ed.), CRC Press, Inc, Boca Raton, FL (1988)
- [26]K. Kondo, A. Sawaoka, K. Sato et M. Ando, AIP Conf. Proc. **78**, 325 (1982).
- [27]H. Vollstädt, E. Ito, M. Akaishi, S.i. Akimoto et O. Fukunaga, Proc. Jpn. Acad. Ser. B **66**, 7 (1990).
- [28]S. Uehara, T. Masamoto, A. Onodera, M. Ueno, O. Shimomura et K Takemura, J. Phys. Chem. Solids **58**, 2093 (1997).
- [29]K. Keller, T. Schlothauer, M. Schwarz, G. Heide et E. Kroke, High Pressure Res. **32**, 23 (2012).
- [30]Siegel, K. Parlinski et U.D. Wdowik, Phys. Rev. B **74**, 104116 (2006).
- [31]S. Goumri-Said, M.B. Kanoun, A.E. Merad, G.B. Merad et H. Aourag, Chem. Phys. **2**, 135 (2004).
- [32]J. Serrano, A. Rubio, E. Hernández, A. Muñoz et A. Mujica, Phys. Rev. B **62**, 16612 (2000).

# Chapitre 5: Propriétés électroniques

## 5.1 Introduction

En se basant sur la méthode PMT, nous étudions dans ce chapitre, les propriétés électroniques de AlN, dans ses trois phases, en calculant la structure de bandes, la densité d'état totale et les densités d'état partielles en adoptant les approximations LDA, GGA, QSGW et hQSGW, implémentées dans le code ecalj [1]. Nous analyserons les résultats importants qui peuvent conduire à la valeur du gap qui a classé le nitrure d'aluminium parmi les semi-conducteurs les plus remarquables. Pour pouvoir comparer nos résultats électroniques avec les résultats expérimentaux, nous avons utilisé dans nos calculs les paramètres cristallins expérimentaux pour les trois phases:  $a = 4.38 \text{ \AA}$  [2] pour la structure zinc-blende,  $a = 4.046 \text{ \AA}$  [3] pour la phase rock-salt et  $a = 3.11 \text{ \AA}$ ,  $\frac{c}{a} = 1.601$  et  $u = 0.3821$  [4] pour la structure wurtzite. Les électrons de valence de AlN, pris en compte dans les calculs, sont au nombre de huit: la configuration électronique de l'aluminium étant  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ , ses électrons de valence sont au nombre de trois correspondant aux orbitales  $3s$  et  $3p$ ; l'azote ayant pour configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^3$ , ses électrons de valence sont au nombre de cinq correspondant aux orbitales  $2s$  et  $2p$ . Dans nos calculs, tous les effets scalaires relativistes ont été inclus tandis que les effets du couplage spin-orbite n'ont pas été pris en compte. L'énergie du cutoff utilisée pour les ondes planes augmentées APWs est  $E_{MAX}^{APW} = 3 \text{ Ry}$ , mesurée à partir de l'énergie de Fermi. Le paramètre de l'énergie du cutoff pour les calculs de la self-énergie  $\Sigma$  est  $E_{MAX}^{\Sigma} = 4 \text{ Ry}$ .

## 5.2 Phase zinc-blende

Parmi tous les semi-conducteurs nitrures du groupe III, le composé AlN zinc-blende est le seul semi-conducteur binaire ayant un gap indirect. Le calcul de la structure de bandes de AlN zinc-blende nous permettra de confirmer cette spécificité électronique. La comparaison des valeurs calculées de

nos gaps avec le gap expérimental nous permettra de déterminer l'approximation la plus performante. Les rayons de muffin-tin  $R_{MT}$  des atomes de l'aluminium et de l'azote utilisés dans les calculs sont 1.03 et 0.86 Å respectivement. Le niveau de Fermi  $E_F$  est choisi à 0 eV et coïncide avec le haut de la bande de valence (VB).

### 5.2.1 Bandes d'énergie

La structure des bandes d'énergie est calculée suivant les principales directions de la première zone de Brillouin de la structure cubique à faces centrées (*cfc*) représentée dans la figure 5.1. Le nombre de points  $k$ , pris en compte dans l'intégration à travers la première zone de Brillouin, utilisant la méthode de Monkhorst-Pack, est de  $10 \times 10 \times 10$ .

Dans la figure 5.2, sont représentés les résultats de calculs des structures de bandes dans les approximations VNW (figure 5.2 (a)), BH (figure 5.2 (b)) et GGA (figure 5.2 (c)). Dans la figure 5.3, nous avons comparé les structures de bandes calculées par les approximations LDA(VWN), QSGW et hQSGW. Tous les résultats obtenus confirment que AlN zinc-blende est un semi-conducteur à gap indirect entre le haut de la bande de valence  $\Gamma_{15}^V$  et le bas de la bande de conduction  $X_1^C$ . Nos résultats de calculs sont reportés dans le tableau 4.1 et sont comparés à des résultats expérimentaux et théoriques. Les résultats comprennent la largeur de la bande interdite (gap), les positions énergiques (haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction) calculées à partir de  $E_F$  aux points principaux de haute symétrie de la première zone de Brillouin, la largeur de la bande de valence  $W(VB)$ , la largeur  $W(Np)$  de la bande des états  $N2p$  et la largeur de la bande  $W(Ns)$  des états  $N2s$ .

Comparés avec la valeur du gap expérimental 5.34 et 5.30 eV [9, 10], les gaps 3.23 et 3.24 eV obtenus par la LDA (VWN et BH) sont sous-estimés comme il est bien connu pour cette approximation. Le gap 3.33 eV calculé par la GGA s'est amélioré de 0.1 eV mais reste toujours sous-estimé. Dans la QSGW, le gap calculé 5.64 eV est surestimé par rapport au gap expérimental, ce qui a été également observé dans d'autres calculs en utilisant cette approximation [13, 14]. La hQSGW donne un gap égal à 5.08 eV qui est le plus concordant avec le gap expérimental et corrige ainsi la

surestimation observée dans la QSGW. Plusieurs effets contribuent à la surestimation du gap obtenu par la théorie QSGW. Tout d'abord, la négligence de l'interaction attractive entre les électrons et les trous, qui est responsable des effets excitoniques et en plus les corrections vertex qui ne sont pas prises en compte dans la théorie et enfin la négligence dans notre calcul de l'interaction des couplages spin-orbite et électron-phonon.

On peut aussi remarquer que les courbures des hautes bandes de valence, le long des directions principales du réseau réciproque, sont relativement plates, indiquant une grande masse effective des trous principalement dans la direction  $L\Gamma$ .

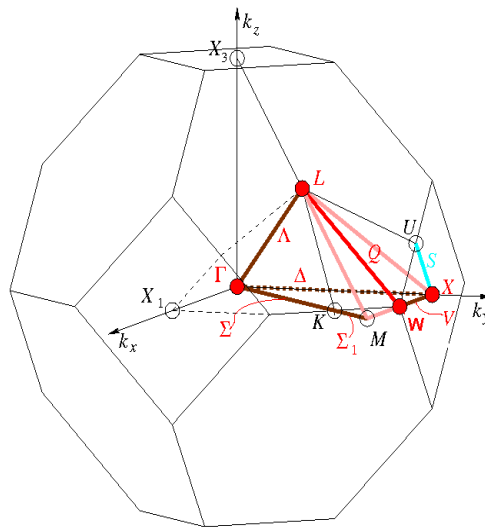


Figure 5.1: Première zone de Brillouin de la structure cubique à faces centrées (cfc)

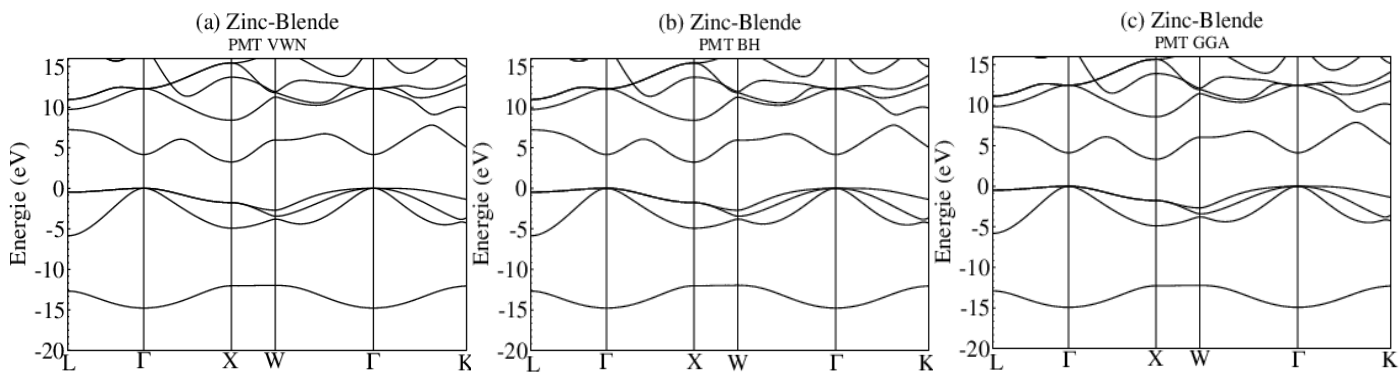


Figure 5.2: Structures de bandes d'énergie d'AlN zinc-blende calculées par: (a) PMT WN, (b) PMT BH et (c) PMT GGA. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. Les bandes d'énergie sont calculées en utilisant la valeur du paramètre expérimental  $a = 4.38 \text{ \AA}$  [2].



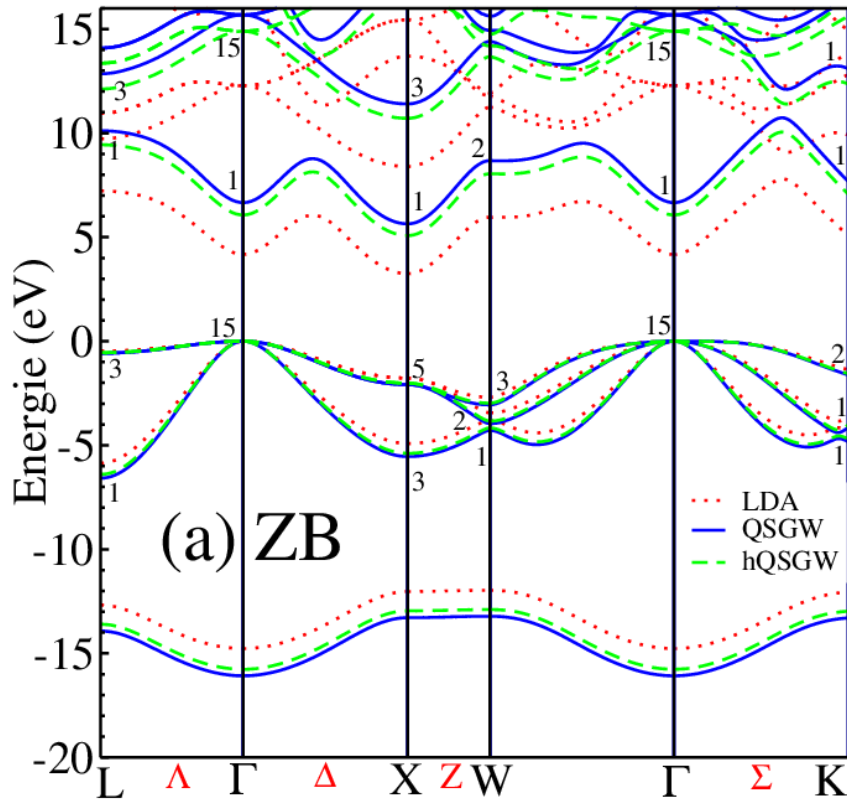


Figure 5.3: Comparaison, pour la phase zinc-blende d'AlN, des structures de bandes d'énergie calculées par la LDA (VWN), la QSGW et la hQSGW. Les nombres apparaissant sur la figure indiquent les représentations irréductibles aux points de haute symétrie respectifs selon la notation de la référence [5].

Zinc-Blende	VWN Nos résultats	BH Nos résultats	GGA Nos résultats	QSGW Nos résultats	hQSGW Nos résultats	Autres résultats théoriques	Résultats expérimentaux
Gap	3.24	3.23	3.33	5.64	5.08	3.39, <sup>a</sup> 4.74, <sup>b</sup> 5.15 <sup>c</sup>	5.34, <sup>d</sup> 5.3 <sup>e</sup>
$\Gamma_V$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
$\Gamma_C$	4.17	4.16	4.13	6.66	6.07	4.58, <sup>a</sup> 5.86, <sup>b</sup> 6.06 <sup>c</sup>	5.93 <sup>e</sup> 6.05 <sup>f</sup>
$L_V$	-0.48	-0.48	-0.48	-0.58	-0.56		
$L_C$	7.22	7.21	7.31	10.11	9.44	7.69, <sup>a</sup> 9.25 <sup>b</sup>	
$X_V$	-1.77	-1.78	-1.76	-2.09	-2.02		
$X_C$	3.24	3.23	3.33	5.64	5.08	3.39, <sup>a</sup> 4.74, <sup>b</sup> 5.15 <sup>c</sup>	5.34, <sup>d</sup> 5.3 <sup>e</sup>
$W_V$	-2.70	-2.70	-2.67	-3.06	-2.98		
$W_C$	5.96	5.95	6.04	8.68	8.05		
$K_V$	-1.37	-1.37	-1.36	-1.62	-1.56		
$K_C$	5.07	5.06	5.16	7.67	7.06	6.78 <sup>b</sup>	
$W(VB)$	14.77	14.77	14.93	16.08	15.76	17 <sup>g</sup>	
$W(N_p)$	5.86	5.86	5.81	6.58	6.40	5.6 <sup>g</sup>	
$W(N_s)$	2.80	2.80	2.71	2.87	2.86	2.7 <sup>g</sup>	

<sup>a</sup>Ref. [6]      <sup>c</sup>Ref. [8]      <sup>e</sup>Ref. [10]      <sup>g</sup>Ref. [12]

<sup>b</sup>Ref. [7]

<sup>d</sup>Ref. [9]

<sup>f</sup>Ref. [11]

Tableau 5.1: Largeur de la bande interdite (gap), positions énergiques (haut de la bande de valence et bas de la bande de conduction) aux points principaux de haute symétrie de la première zone de Brillouin de la structure cfc, largeur de la bande de valence  $W(VB)$ , largeur  $W(N_p)$  de la bande des états  $N_2p$  et largeur de la bande  $W(N_s)$  des états  $N_2s$  calculées à l'aide des approximations VWN, BH, GGA, QSGW et hQSGW pour la phase AlN zinc-blende. Toutes les valeurs sont exprimées en eV.

### 5.2.2 Densité d'états électronique totale (TDOS)

Le calcul des densités d'états nécessite un très haut degré de précision avec l'utilisation d'un nombre important de points  $k$ . Pour la phase zinc-blende, nous avons pris en compte  $24 \times 24 \times 24$  points  $k$  dans l'intégration à travers la première zone de Brillouin. Dans la figure 5.4, nous avons représenté les résultats de la densité totale (*TDOS*), calculés dans le cadre des approximations: (a) VWN, (b) BH et (c) GGA. Dans la figure 5.5, nous avons comparé les courbes de densités totales calculées par la: LDA (VWN), QSGW et hQSGW. Toutes les courbes montrent que les états occupés de valence se trouvent dans deux sous-bandes distinctes et distantes: une bande de valence inférieure (*LVB*) pour les états électroniques fortement liés et une bande de valence supérieure (*UVB*) pour les états électroniques faiblement liés. Les bas états de conduction inoccupés sont localisés dans quatre sous bandes indexées par 1, 2, 3 et 4. La sous-bande 1 est bien distincte et séparée de la sous-bande 2 d'un petit gap. Par rapport aux résultats de la LDA, les courbes *TDOS* obtenues par la QSGW et la hQSGW sont décalées vers les basses énergies pour la *LVB* et la *UVB* et décalées vers les hautes énergies pour les sous bandes de conduction.

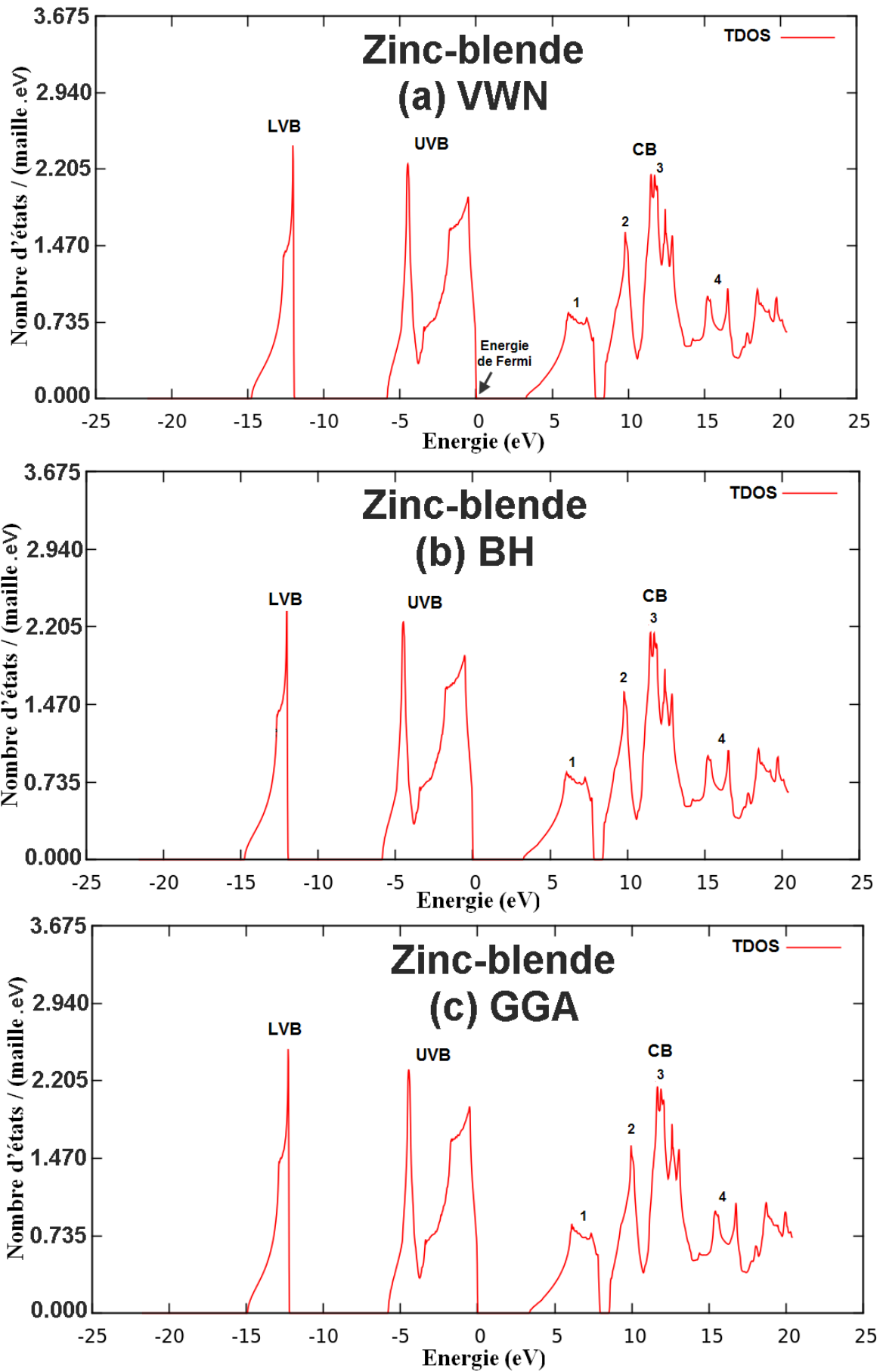


Figure 5.4: Courbes de densités d'états électroniques totales (TDOS) d'AlN zinc-blende, calculées par la méthode PMT: (a)VWN, (b) BH et (c) GGA.

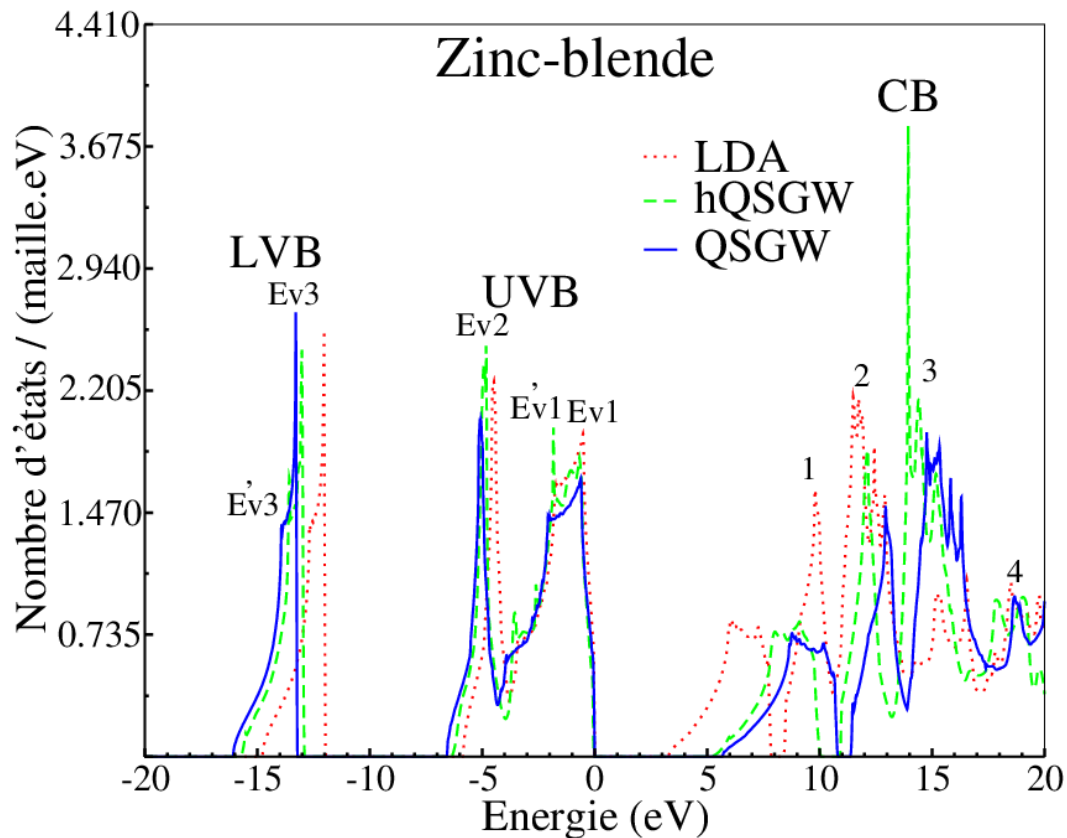


Figure 5.5: Comparaison des courbes de densités d'états électroniques totales d'AlN zinc-blende, calculées dans le cadre de la LDA (VWN), la QSGW et la hQSGW.

### 5.2.3 Densités d'états électroniques partielles (PDOS)

Sur les figures 5.6 5.7 et 5.8, sont présentées les courbes de densités d'états partielles *PDOS* des sites atomiques de l'aluminium *Al* et de l'azote *N* de la phase zinc-blende. Sur la figure 5.9, les courbes *PDOS* de *Al* et de *N* calculées par la LDA (VWN), hQSGW et QSGW sont comparées.

Dans la bande de valence, les états *N2s* dominent la sous-bande *LVB* alors que les états *N2p* dominent la sous bande *UVB*. Nous distinguons dans *UVB* deux principaux états d'hybridation: *N2p - Al3p - Al3d* au pic  $E_{V1}$  et *N2p - Al3s - Al3p* au pic  $E_{V2}$ . On peut remarquer aussi dans *UVB* la présence d'une hybridation supplémentaire de type *N2p - Al3p* autour de l'épaulette  $E'_{V1}$  près du pic  $E_{V1}$ . Dans la *LVB*, une forte hybridation des états *N2s - Al3p - Al3d* est située au pic  $E_{V3}$ . Une autre hybridation, mais moins importante, des états *N2s Al3p- Al3s* est présente autour de l'épaulette  $E'_{V3}$ .

Dans la bande de conduction (CB) les états  $N2p$  dominent les quatre sous-bandes, le bord de la bande de conduction a une contribution significative des états  $N2s$ . Les états  $A13s$  dominent les états  $A13p$  et  $A13d$  dans la deuxième sous-bande alors que les états  $A13p$  dominent les troisième et quatrième sous-bandes.

Les positions calculées des pics d'hybridation  $E_{V1}$ ,  $E'_{V1}$ ,  $E_{V2}$ ,  $E_{V3}$  et  $E'_{V3}$  sont reportées dans le tableau 5.2 et sont comparées aux résultats expérimentaux [15]. Les résultats de  $E'_{V1}$  obtenus par la hQSGW et la QSGW sont en bon accord avec l'expérience. Dans le tableau 5.1, nous avons reporté les résultats calculés par les approximations VWN, BH, GGA, QSGW et hQSGW: la largeur de la bande de valence  $W(VB)$ , la largeur  $W(Np)$  de la bande des états  $N2p$  qui représente la largeur de la sous-bande UVB et la largeur de la bande  $W(Ns)$  des états  $N2s$  qui représente la largeur de la sous-bande UVB. Nous remarquons que la largeur de la bande LVB est du même ordre de grandeur pour toutes les approximations. La différence de la largeur de la bande UVB entre les résultats calculés par la LDA et la GGA est très significative si on la compare avec celle observée entre la QSGW et la hQSGW.

	VWN	BH	GGA	QSGW	hQSGW	Experimental
$E_{V1}$	- 0.52	- 0.52	- 0.52	- 0.60	- 0.59	
$E'_{V1}$	- 1.75	- 1.70	- 1.69	- 2.07	- 1.84	-1 <sup>b</sup>
$E_{V2}$	- 4.48	- 4.48	- 4.28	- 5.06	- 4.96	-5 <sup>b</sup>
$E_{V3}$	- 12.03	- 12.03	- 12.27	- 13.28	- 12.95	
$E'_{V3}$	- 12.67	- 12.64	- 12.84	- 13.92	- 13.60	

<sup>b</sup>Ref. [15]

Tableau 5.2: Positions des principaux pics des courbes de densités d'états électroniques partielles (PDOS) pour la phase zinc-blende calculées en utilisant les approximations VWN, BH, GGA, hQSGW et QSGW et comparés aux résultats expérimentaux [15]. Toutes les valeurs sont exprimées en eV.

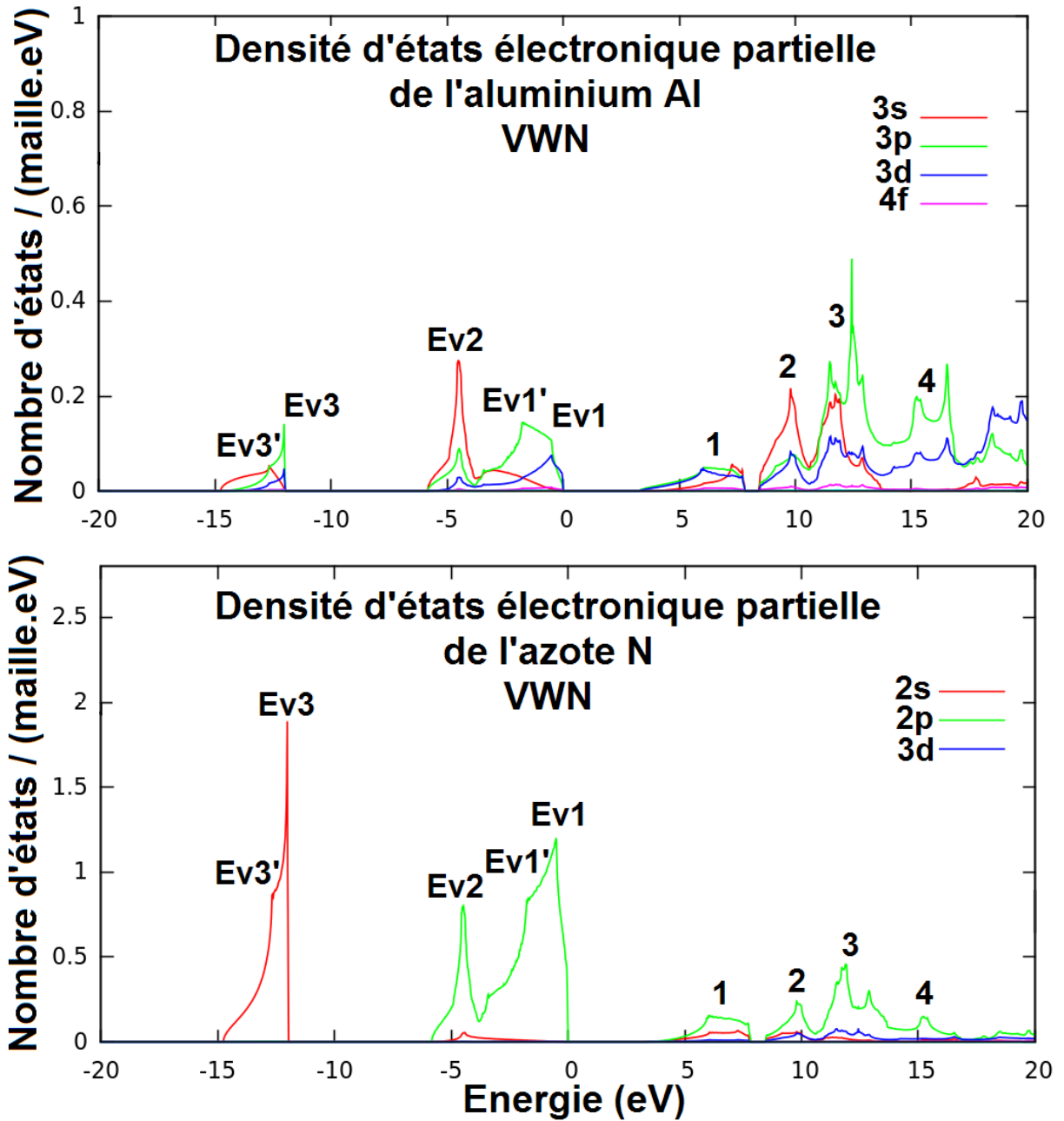


Figure 5.6: Densités d'états électroniques partielles PDOS calculées sur les sites atomiques de l'aluminium Al et de l'azote N, dans le nitrure d'aluminium zinc-blende, par l'approximation VWN.

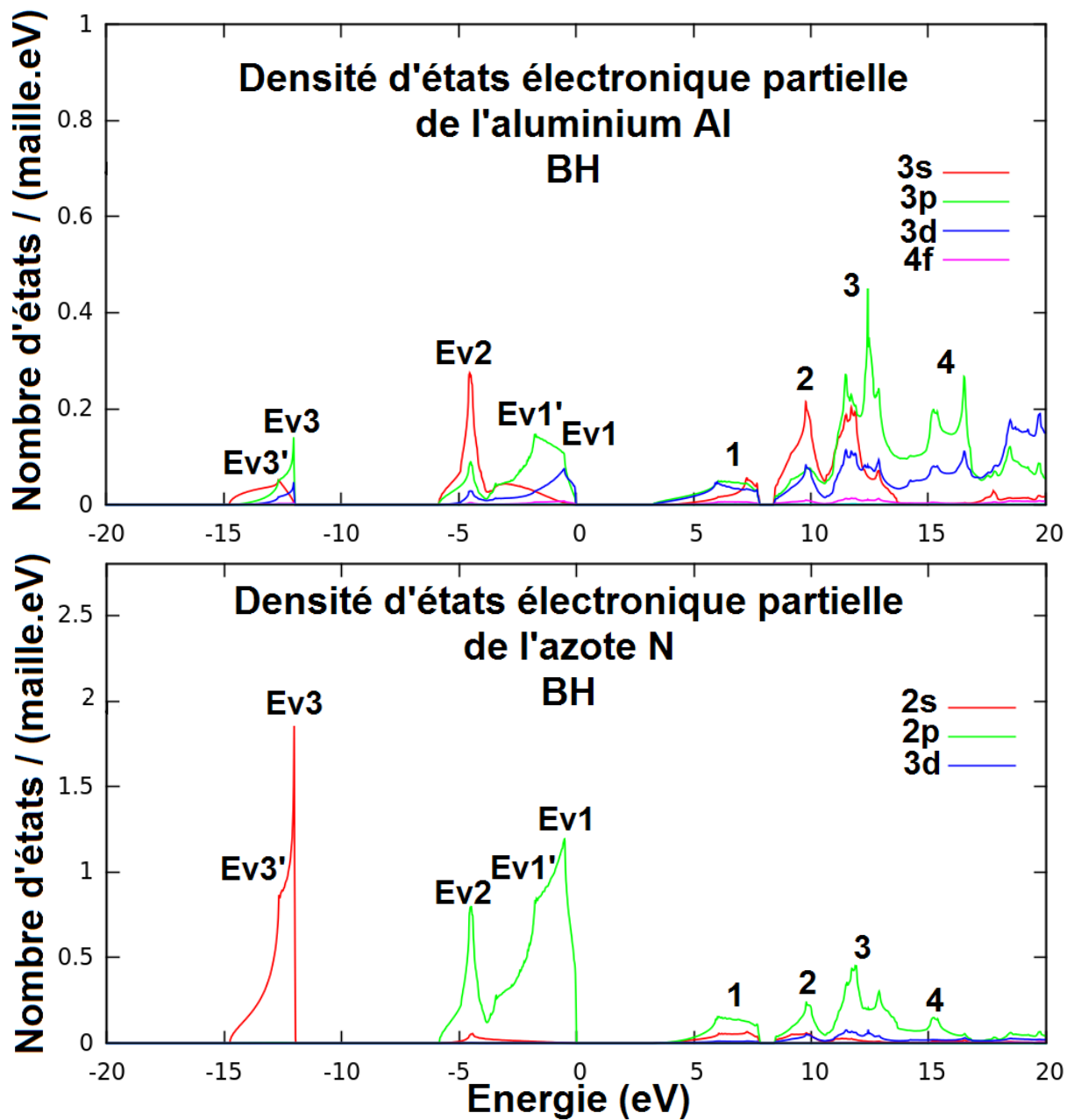


Figure 5.7: Densités d'états électroniques partielles PDOS calculées sur les sites atomiques de l'aluminium Al et de l'azote N, dans le nitrure d'aluminium zinc-blende, par l'approximation BH.

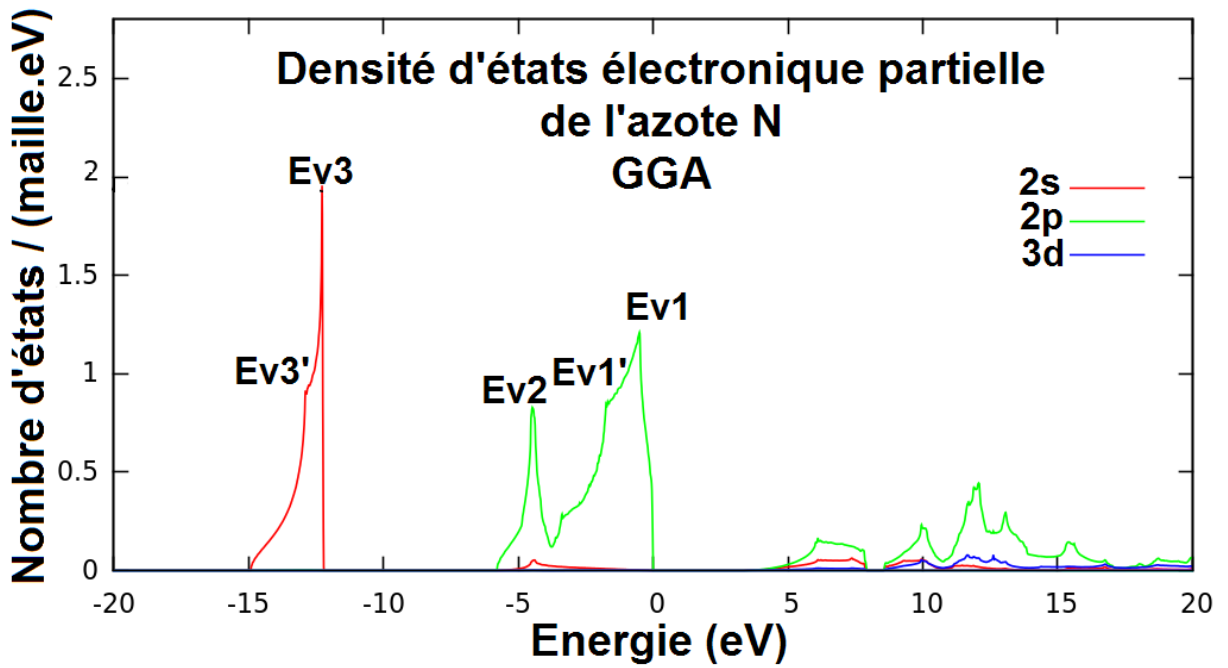
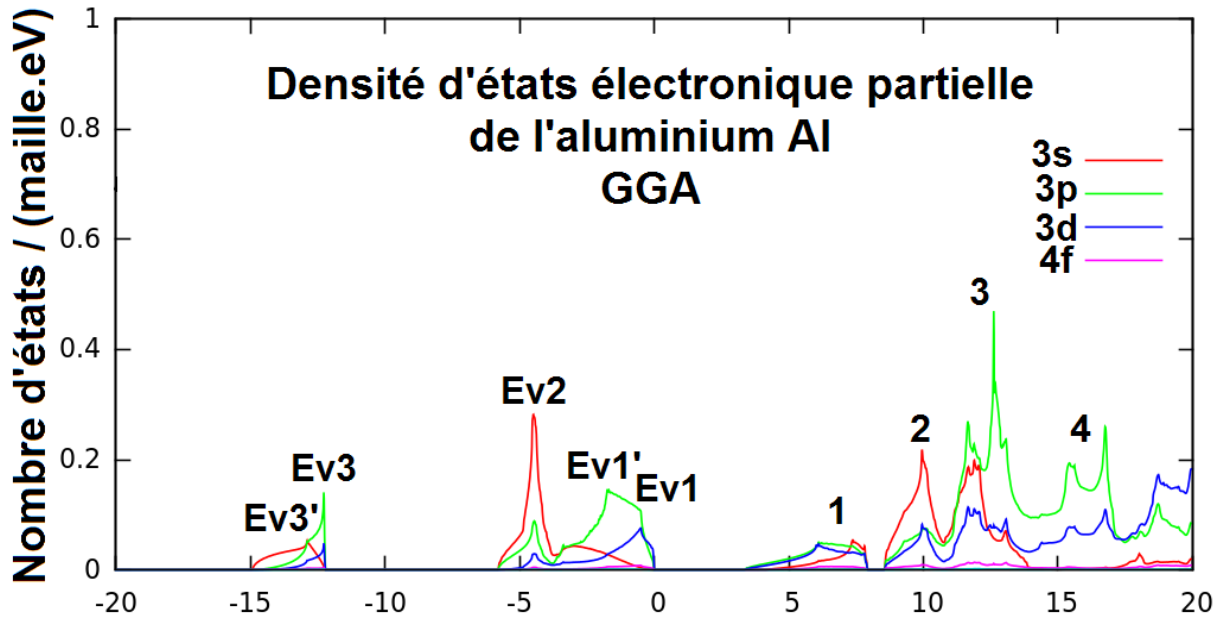


Figure 5.8: Densités d'états électroniques partielles PDOS calculées sur les sites atomiques de l'aluminium Al et de l'azote N, dans le nitrure d'aluminium zinc-blende, par l'approximation GGA.



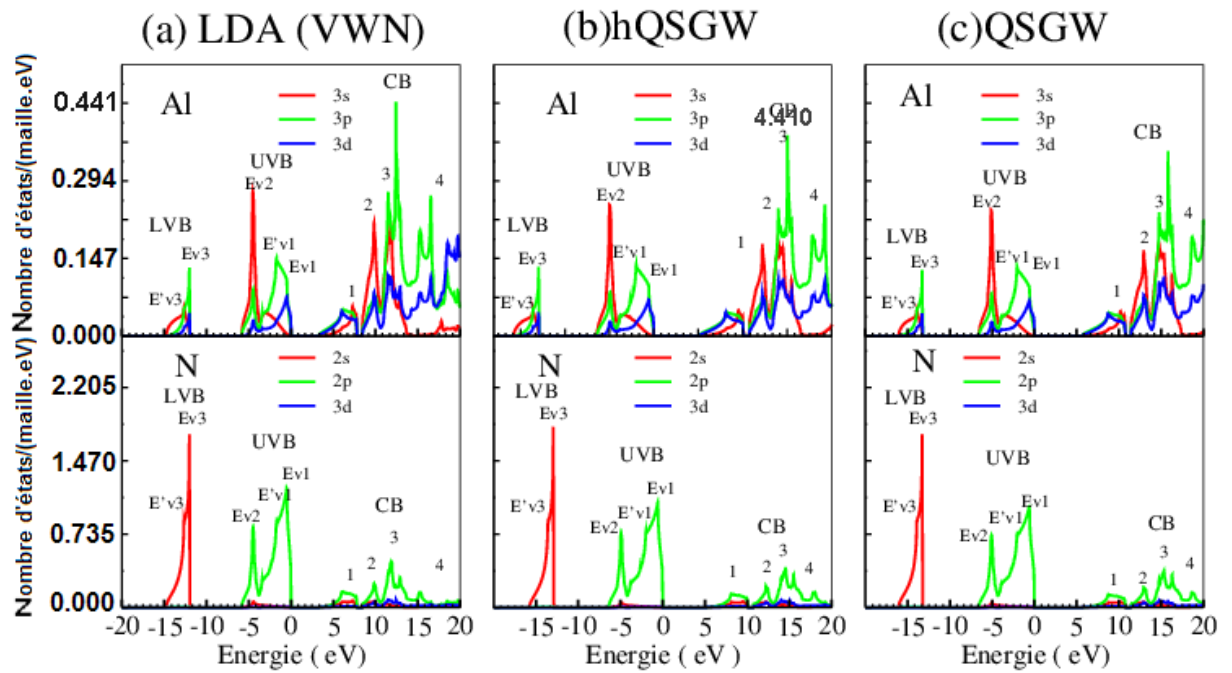


Figure 5.9: Comparaison des courbes de densités d'états électroniques partielles PDOS calculées sur les sites atomiques de l'aluminium Al et de l'azote N, dans l'AlN zinc-blende, calculées par: (a) LDA(VWN) (b) hQSGW (c) QSGW.

### 5.3 Phase Rock-salt

Le composé AlN rock-salt ne dispose pas jusqu'à présent de mesures expérimentales de son gap. Les études théoriques de son gap ont permis de prédire un gap indirect dont la valeur varie selon les approximations de calcul. Dans cette partie, nous présenterons nos résultats de calculs de la structure électronique de AlN rock-salt et nous essayerons de prédire la valeur du gap la plus probable pour orienter de futures expériences sur ce matériau.

#### 5.3.1 Bandes d'énergie

La structure des bandes d'énergie est calculée suivant les mêmes directions du réseau réciproque que pour la structure zinc-blende avec le même nombre  $10 \times 10 \times 10$  de points k. Les rayons de muffin-tin des atomes Al et N utilisés dans les calculs sont 1.11 et 0.92 Å respectivement.

Dans la figure 5.10, nous avons représenté les résultats des calculs des structures de bandes d'énergie dans les approximations VNW (figure 5.10 (a)), BH (figure 5.10 (b)) et GGA (figure 5.10 (c)).

Dans la figure 5.11, nous avons comparé les structures de bandes calculées par les approximations LDA(VWN), QSGW et hQSGW. Nous remarquons que la structure électronique de la phase rock-salt est très similaire à celle de la phase zinc-blende avec un gap indirect entre le haut de la bande de valence  $\Gamma_{15}^V$  et le bas de la bande de conduction  $X_1^C$ . La LDA donne des gaps indirects 4.48 et 4.47 eV pour VWN et BH respectivement. La GGA donne un gap de 4.60 eV, la QSGW un gap de 7.01 eV et la hQSGW un gap de 6.44 eV. Nous remarquons aussi que les courbures des hautes bandes de valence, suivant les différentes directions du réseau réciproque, sont moins plates que celles de la structure zinc-blende, indiquant une masse effective des trous plus légères.

Les résultats électroniques résultant des calculs sont reportés dans le tableau 4.3 et sont comparés à d'autres résultats théoriques [6, 8]. Les résultats expérimentaux à pression ambiante pour le rock-salt n'ont pas été fournis jusqu'à présent.

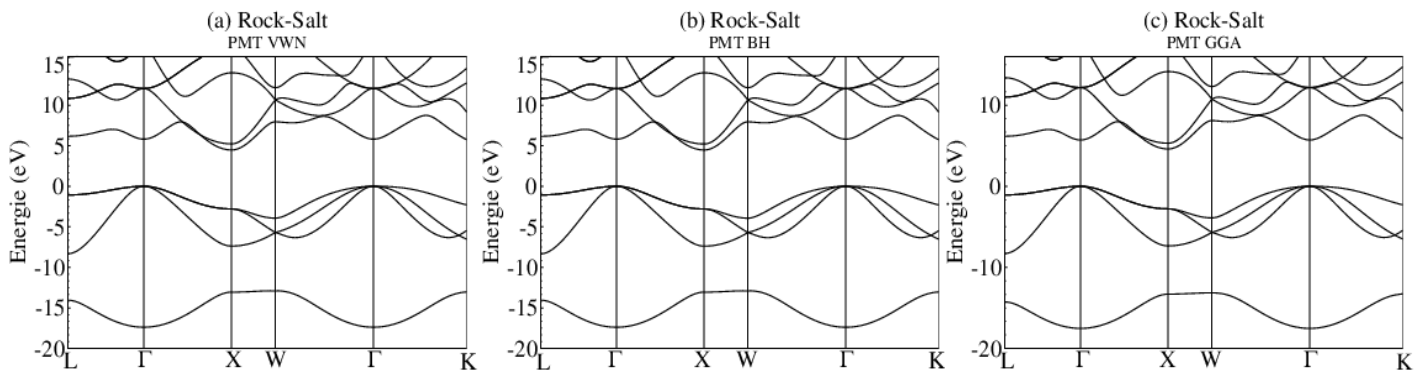


Figure 5.10: Structures de bandes d'énergie de AlN rock-salt calculées par: (a) PMT VWN, (b) PMT BH et (c) PMT GGA. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. Les bandes d'énergie sont calculées en utilisant la valeur du paramètre de maille expérimental:  $a = 4.046 \text{ \AA}$  [3].

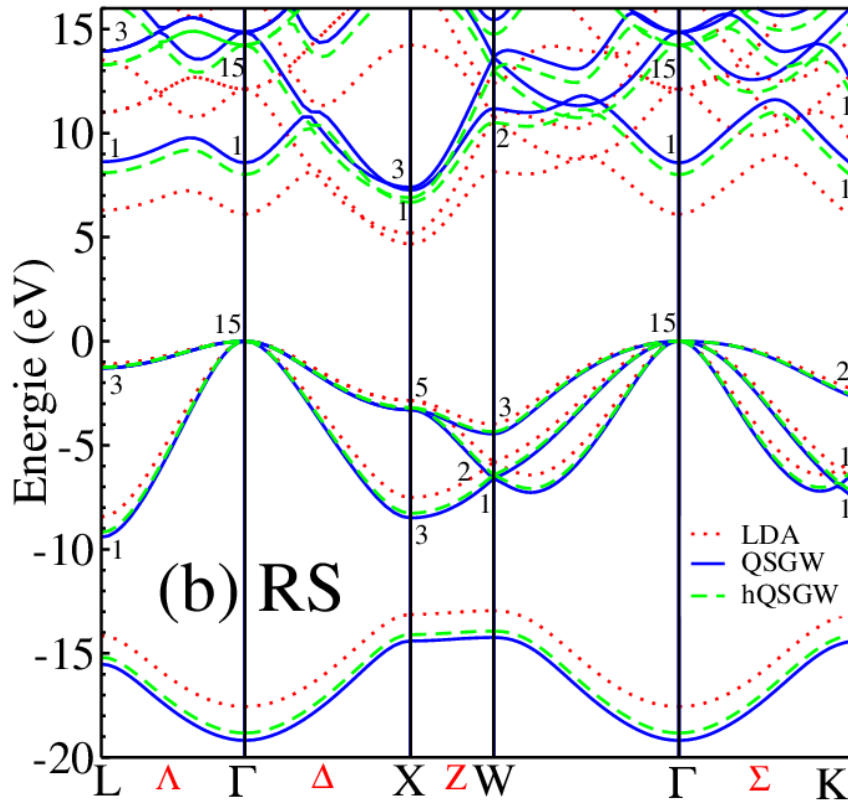


Figure 5.11: Comparaison entre les structures de bandes d'énergie d'AlN rock-salt, calculées par la LDA (VWN), la QSGW et la hQSGW. Les nombres observés sur la figure indiquent les représentations irréductibles aux points de haute symétrie respectifs, selon la notation de la référence [5].

Rock-Salt	VWN Nos résultats	BH Nos résultats	GGA Nos résultats	QSGW Nos résultats	hQSGW Nos résultats	Autres résultats théoriques	Résultats expérimentaux
Gap	4.48	4.47	4.60	7.01	6.44	465, <sup>a</sup> 6.53 <sup>b</sup>	
$\Gamma_v$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
$\Gamma_c$	5.81	5.81	5.71	8.23	7.67	5.56, <sup>a</sup> 7.62 <sup>b</sup>	
$L_v$	-1.07	-1.07	-1.07	-1.25	-1.21		
$L_c$	6.17	6.16	6.17	8.45	7.93	6.13 <sup>b</sup>	
$X_v$	-2.80	-2.80	-2.78	-3.24	-3.14		
$X_c$	4.48	4.47	4.60	7.01	6.44	4.65, <sup>a</sup> 6.53 <sup>b</sup>	
$W_v$	-3.93	-3.93	-3.90	-4.39	-4.29		
$W_c$	7.95	7.95	8.10	10.91	10.25		
$K_v$	-2.30	-2.30	-2.29	-2.66	-2.58		
$K_c$	5.75	5.74	5.87	8.23	7.67		
$W(VB)$	17.38	17.39	17.53	19.00	18.64		
$W(N_p)$	8.32	8.32	8.28	9.27	9.05		
$W(N_s)$	4.50	4.50	4.38	4.83	4.78		

<sup>a</sup>Ref. [6] <sup>b</sup>Ref. [8]

Tableau 5.3: Largeur de la bande interdite (gap), positions énergiques (haut de la bande de valence et bas de la bande de conduction) aux points principaux de haute symétrie de la première zone de Brillouin de la structure cfc, largeur de la bande de valence  $W(VB)$ , largeur  $W(N_p)$  de la bande des états  $N_{2p}$  et largeur de la bande  $W(N_s)$  des états  $N_{2s}$ , calculées dans le cadre des approximations VWN, BH, GGA, QSGW et hQSGW pour la phase rock-salt. Toutes les valeurs sont exprimées en eV.

### 5.3.2 Densité d'états électronique totale (TDOS)

Pour le calcul des densités d'états de la phase rock-salt, nous avons pris le même nombre  $24 \times 24 \times 24$  de points  $k$  que pour la phase zinc-blende. Sur la figure 5.12, sont représentées les courbes de densité d'états électronique totale (*TDOS*) calculées par: (a) VWN, (b) BH et (c) GGA. Sur la figure 5.13, nous avons comparé les courbes TDOS calculées en utilisant les approximations LDA (VWN), QSGW et hQSGW. Les états occupés de valence sont partagés sur deux sous-bandes *LVB* et *UVB*. Les bandes *LVB* (de largeur  $W(N_s)$ ) et *UVB* (de largeur  $W(N_p)$ ) sont nettement plus larges que celles de la phase zinc-blende (voir tableau 4.1 et 4.3) avec un nombre d'états moins important. Les bas états de conduction inoccupés sont localisés dans quatre sous bandes indexés par 1, 2, 3 et 4. Le petit gap entre les sous-bandes 1 et 2, existant dans la phase zinc-blende, n'apparaît pas dans la phase rock-salt. Par rapport aux résultats de la LDA, les courbes *TDOS* obtenues par la QSGW et la hQSGW sont décalées vers les basses énergies pour *LVB* et *UVB* et décalées vers les hautes énergies pour les sous bandes de conduction.

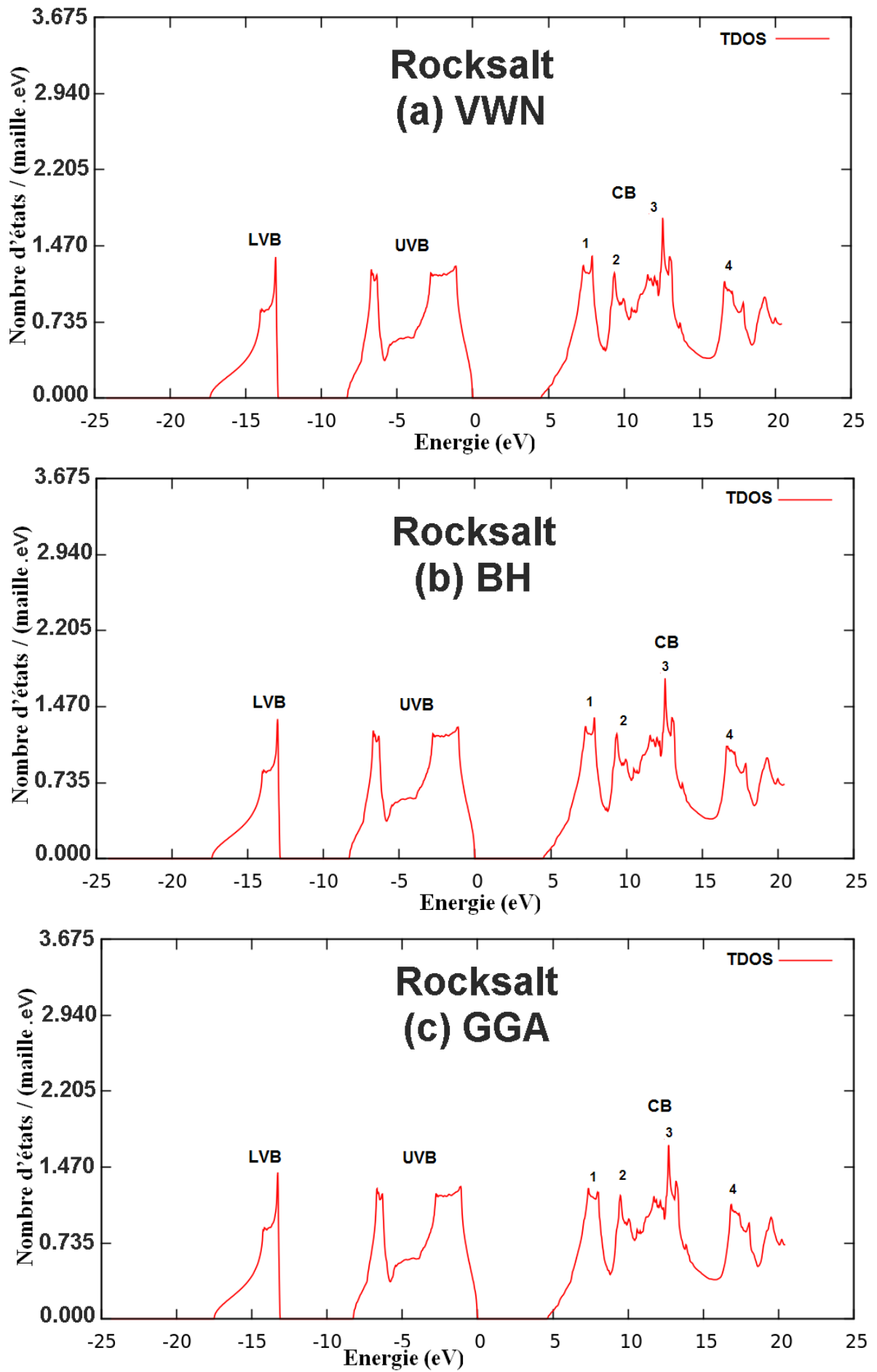


Figure 5.12: Courbes de densités d'états électroniques totales (TDOS) d'AlN rock-salt, calculées par la méthode PMT: (a) VWN, (b) BH et (c) GGA.

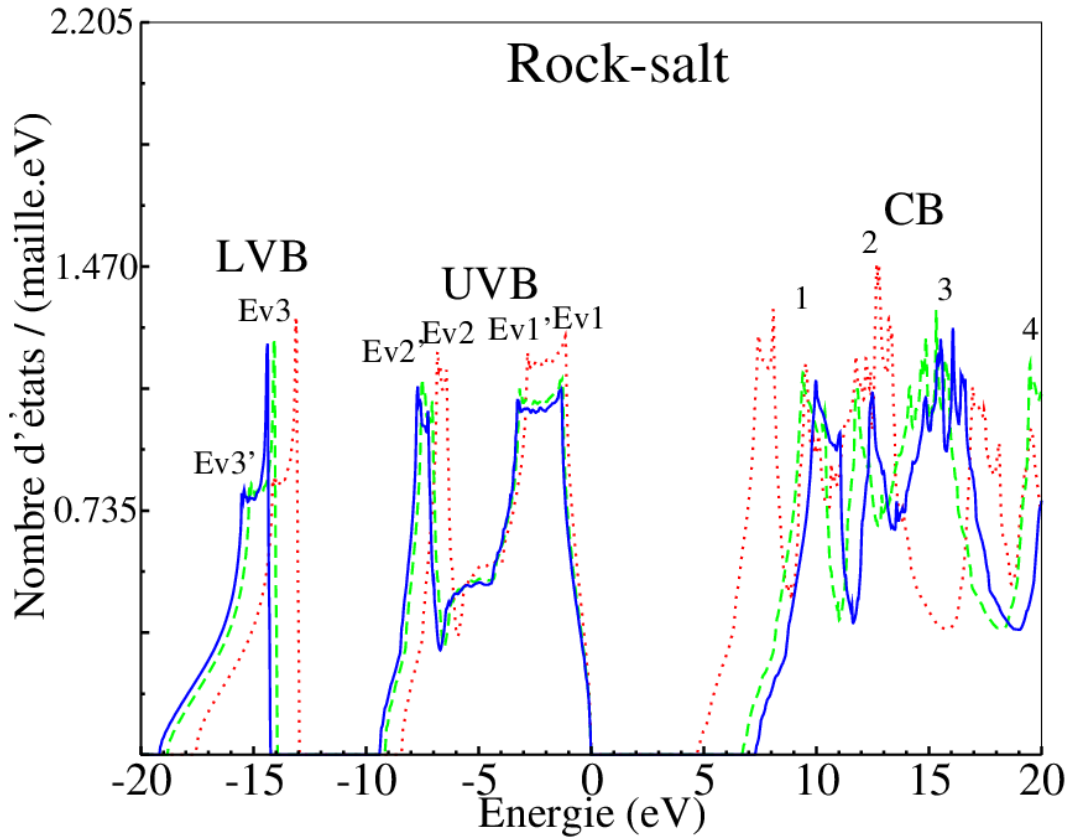


Figure 5.13: Comparaison des courbes de densités d'états électroniques totales d'AlN rock-salt, calculées par la LDA (VWN), la QSWG et la hQSWG.

### 5.3.3 Densités d'états électronique partielles (PDOS)

En analysant les courbes *PDOS* de la phase rock-salt des figures 5.14, 5.15, 5.16 et 5.17, nous remarquons que la bande UVB est dominée par les états  $N2p$  avec une sous-bande supérieure délimitée par deux sous-pics  $E_{V1}$  et  $E'_{V1}$ . Une hybridation prononcée des états  $N2p - Al3d$  est indiquée à  $E_{V1}$  et une hybridation des états  $N2p - Al3p$  est indiquée à  $E'_{V1}$ . Deux autres sous-pics  $E_{V2}$  et  $E'_{V2}$  délimitent la sous-bande inférieure dans UVB. Une hybridation des états  $N2p - Al3s - N2s - Al3d$  est observée à  $E_{V2}$  et une hybridation des états  $N2p - Al3p - Al3s$  est observée à  $E'_{V2}$ .

La bande LVB est principalement dominée par les états  $N2s$  avec deux principales hybridations des états  $N2s - Al3d$  et des états  $N2s - Al3p$  aux deux sous-pics  $E_{V3}$  et  $E'_{V3}$  respectivement. La bande de conduction est dominée par les états Al. Contrairement à la phase zinc-blende, les états  $Al3s$  et  $N2s$  dominent le bord de la bande de conduction et les états  $Al3p$  et

$N2p$  dominant le reste de cette même bande. Les positions calculées des pics  $E_{V1}$ ,  $E'_{V1}$ ,  $E_{V2}$ ,  $E'_{V2}$ ,  $E_{V3}$ , et  $E'_{V3}$  sont rapportées dans le tableau 4.5.

Les courbes  $TDOS$  et  $PDOS$  de AlN dans la phase rock-salt diffèrent de celles de la phase zinc-blende concernant les positions des pics énergiques ainsi que dans la composition des orbitales d'hybridation indiquant une liaison chimique différente [6].

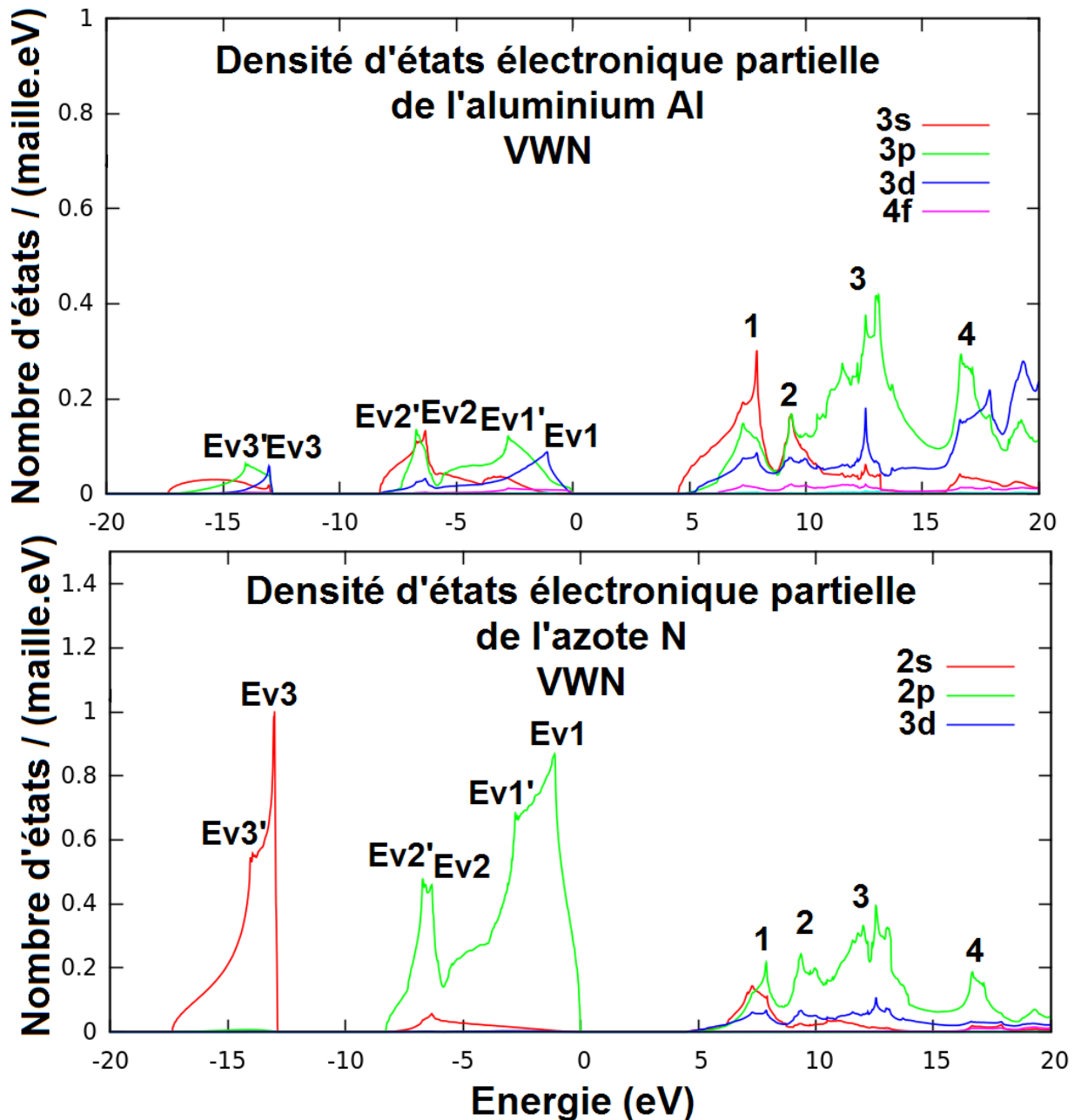


Figure 5.14: Courbes de densités d'états électroniques partielles PDOS calculées sur les sites atomiques de Al et de N dans AlN rock-salt par l'approximation VWN.

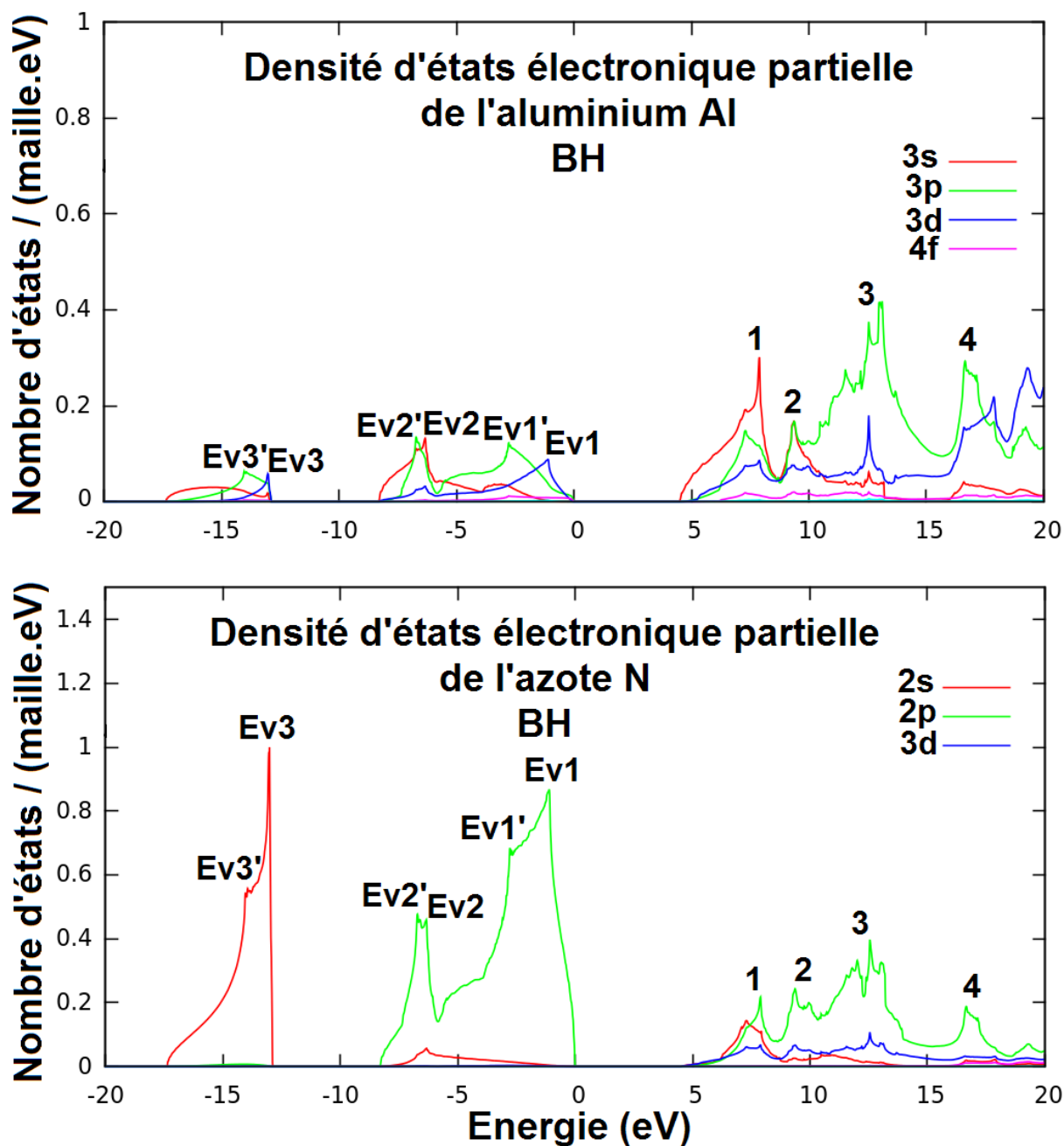


Figure 5.15: Courbes de densités d'états électroniques partielles PDOS calculées sur les sites atomiques de Al et de N dans AlN rock-salt par l'approximation BH.



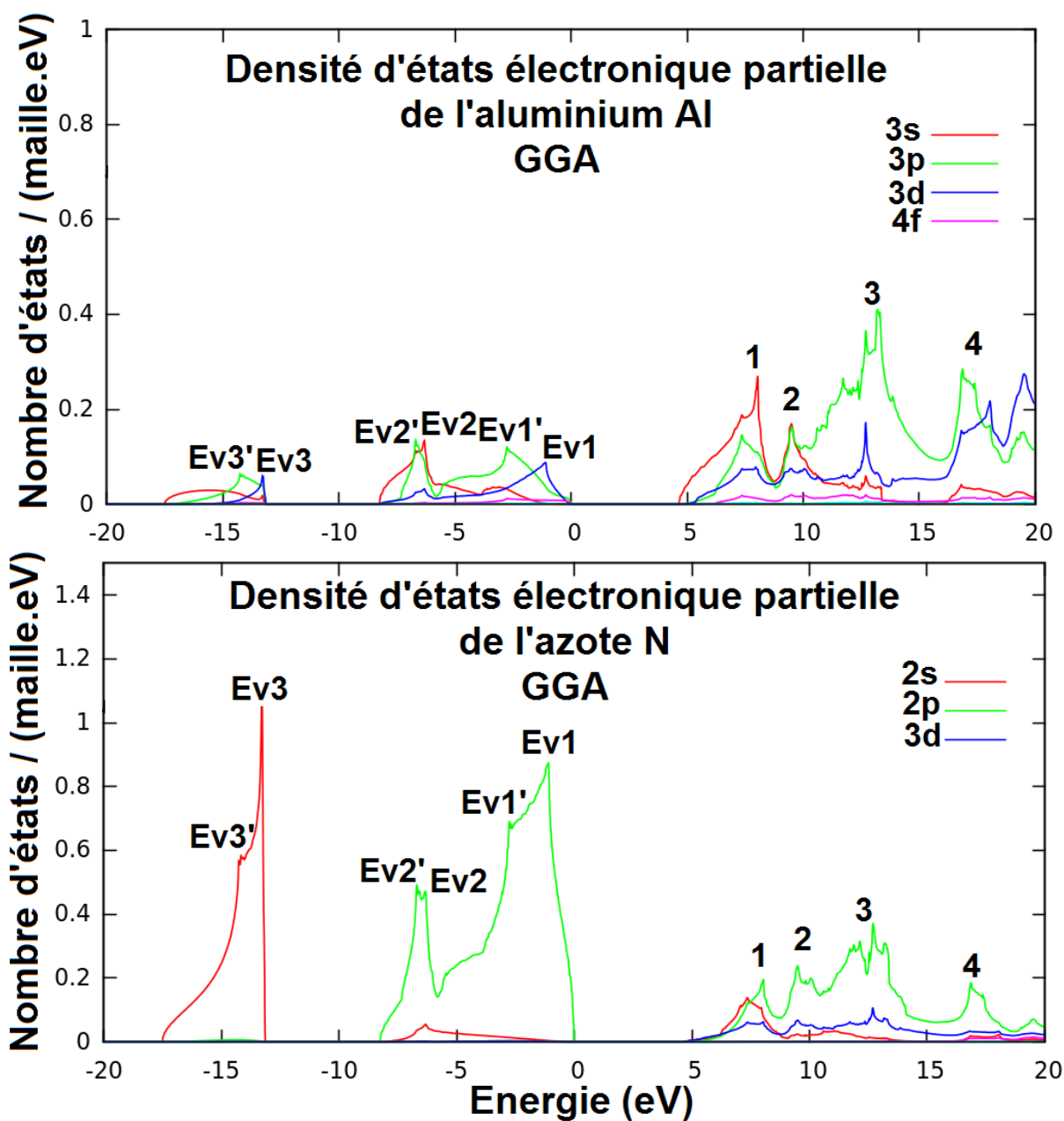


Figure 5.16: Courbes de densités d'états électroniques partielles PDOS calculées sur les sites atomiques de Al et de N dans AlN rock-salt par l'approximation GGA.

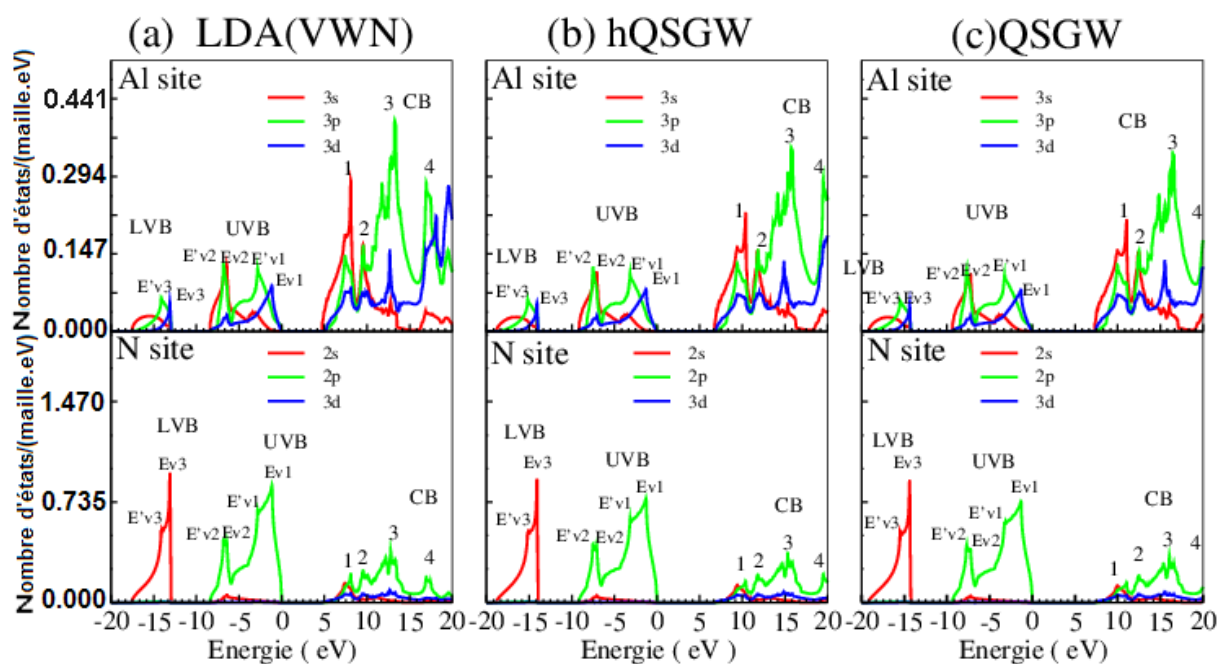


Figure 5.17: Comparaison des courbes de densités d'états électroniques partielles PDOS calculées sur les sites atomiques de Al et de N dans AlN rock-salt par les approximations : (a) LDA(VWN) (b) hQSGW et (c) QSGW.

	VWN	BH	GGA	QSGW	hQSGW
$E_{V1}$	- 0.52	- 0.52	- 0.52	- 0.60	- 0.59
$E'_{V1}$	- 1.75	- 1.70	- 1.69	- 2.07	- 1.84
$E_{V2}$	- 4.48	- 4.48	- 4.28	- 5.06	- 4.96
$E_{V3}$	- 12.03	- 12.03	- 12.27	- 13.28	- 12.95
$E'_{V3}$	- 12.67	- 12.64	- 12.84	- 13.92	- 13.60

Tableau 5.4: Positions des principaux pics relevés sur les courbes des densités d'états électroniques partielles de la phase rock-salt, calculées dans le cadre des approximations VWN, BH, GGA, hQSGW et QSGW. Toutes les valeurs sont exprimées en eV.

## 5.4 Phase wurtzite

Le composé AlN, dans la phase wurtzite, est un semi-conducteur à large gap direct. Dans cette partie, on étudiera sa structure électronique tout en essayant de ressortir l'approximation la plus appropriée pour le calcul de son gap direct. Les rayons de muffin-tin des atomes d'aluminium et d'azote, utilisés dans les calculs, sont 1.02 et 0.86 Å respectivement.

### 5.4.1 Bandes d'énergie

La structure des bandes est calculée suivant les principales directions de la première zone de Brillouin de la structure wurtzite représentée dans la figure 5.18. Le nombre de points  $k$ , pris en compte dans l'intégration à travers la première zone de Brillouin, utilisant la méthode de Monkhorst-Pack, est de  $9 \times 9 \times 6$  points  $k$ .

Dans la figure 5.19, nous avons représenté les résultats des calculs des structures de bandes d'énergie dans les approximations VNW (figure 5.19 (a)), BH (figure 5.19 (b)) et GGA (figure 5.19 (c)). Dans la figure 5.20, nous avons comparé les structures de bandes d'énergie calculées par les approximations LDA(VWN), QSGW et hQSGW. Nous remarquons à travers ces résultats de calculs que AlN wurtzite est un semi-conducteur à gap direct au point  $\Gamma$ . La valeur 4.24 eV du gap, obtenue par la LDA (VWN et BH) est sous-estimée comparée aux valeurs expérimentales 6.11 et 6.28 eV [18, 19]. L'approximation QSGW donne un gap surestimé de valeur 6.77 eV tandis que la hQSGW donne un gap meilleur 6.17 eV. Pour montrer le succès de l'approximation hQSGW dans le calcul du gap de AlN, on a présenté dans la figure 5.21 les gaps obtenus par la LDA (VWN), la QSGW et la hQSGW pour les trois phases. Nous avons comparé nos gaps théoriques calculés pour les phases zinc-blende et wurtzite avec les gaps expérimentaux. En se basant sur les résultats obtenus, le choix de l'approximation hQSGW est adopté pour prédire le gap du matériau dans la phase RS: nous prédisons un gap indirect de valeur égale à 6.44 eV entre  $\Gamma_{15}^V$  et  $X_1^C$  et un gap direct au point  $\Gamma$  de valeur 7.67 eV.

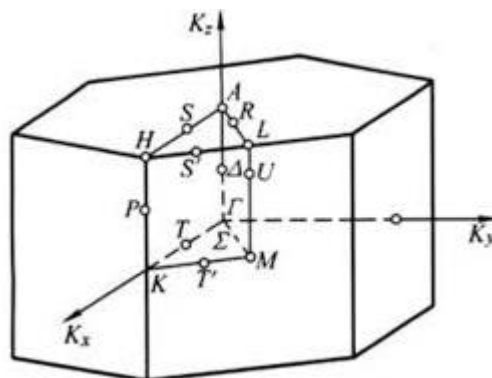


Figure 5.18: Première zone de Brillouin de la structure wurtzite

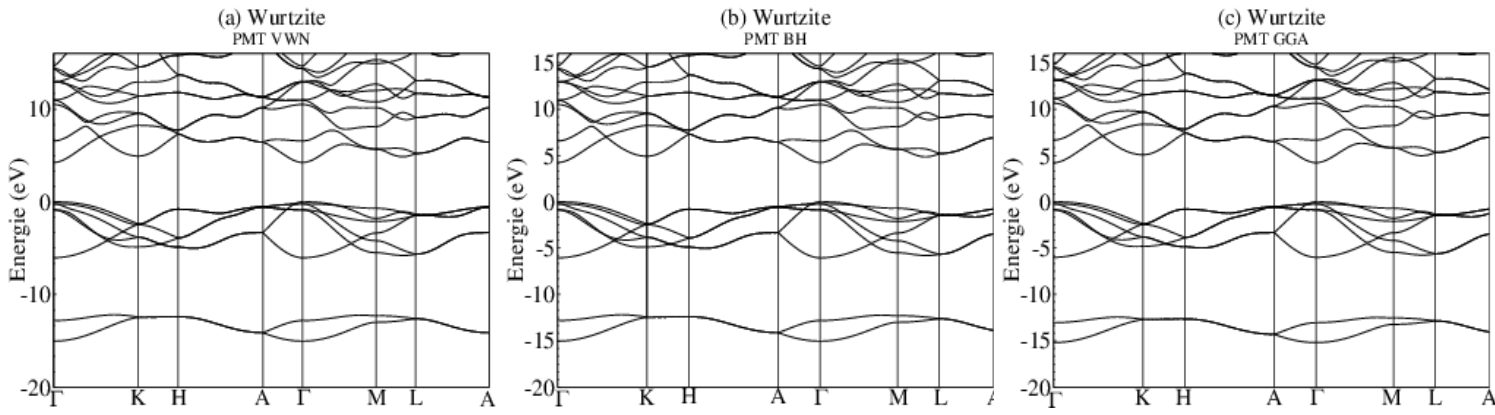


Figure 5.19: Structures de bandes d'énergie de AlN wurtzite calculées par: (a) PMT VWN, (b) PMT BH et (c) PMT GGA. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. Les bandes sont calculées en utilisant les paramètres de maille de la référence [4].

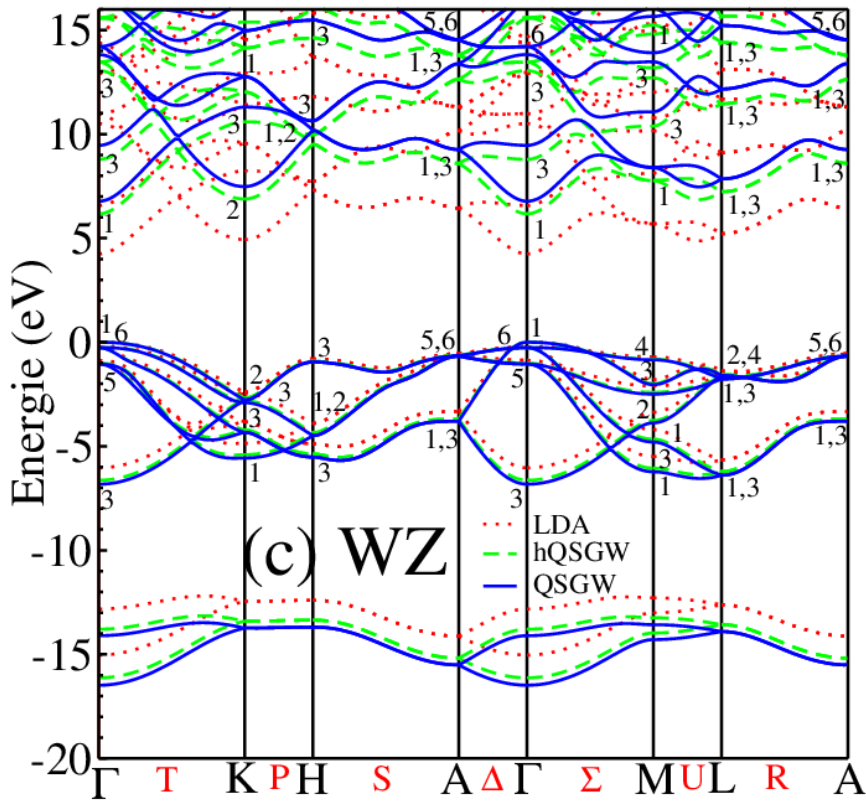


Figure 5.20: Comparaison entre les structures de bandes d'énergie d'AlN wurtzite, calculées par la LDA (VWN), la QSGW et la hQSGW. Les nombres observés sur la figure indiquent les représentations irréductibles aux points de haute symétrie respectifs selon la notation de la référence [16].

wurtzite	VWN Nos résultats	BH Nos résultats	GGA Nos résultats	QSGW Nos résultats	hQSGW Nos résultats	Autres résultats théoriques	Résultats de l'expérience
$E_g$	4.24	4.24	4.22	6.77	6.17	4.73, <sup>a</sup> 6.05, <sup>a</sup> 5.95, <sup>b</sup> 6.13 <sup>c</sup> 6.19 <sup>d</sup>	6.11, <sup>e</sup> 6.28 <sup>f</sup>
$\Gamma_V$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
$\Gamma_C$	4.24	4.24	4.22	6.77	6.17	4.73, <sup>a</sup> 6.05, <sup>a</sup> 5.95, <sup>b</sup> 6.13 <sup>c</sup>	6.11, <sup>e</sup> 6.28 <sup>f</sup>
$K_V$	-2.40	-2.41	-2.38	-2.78	-2.69		
$K_C$	4.93	4.92	5.08	7.48	6.88	5.44, <sup>a</sup> 6.29, <sup>a</sup> 6.51 <sup>b</sup>	
$M_V$	-0.70	-0.70	-0.70	-0.84	-0.81		
$M_C$	5.68	5.67	5.82	8.38	7.76	6.10, <sup>a</sup> 6.82 <sup>a</sup>	
$A_V$	-0.56	-0.56	-0.56	-0.67	-0.65		
$A_C$	6.44	6.44	6.49	9.26	8.60	6.83, <sup>a</sup> 7.78 <sup>a</sup>	
$H_V$	-0.80	-0.80	-0.80	-0.96	-0.92		
$H_C$	7.32	7.31	7.45	10.19	9.53	7.80, <sup>a</sup> 8.56 <sup>a</sup>	
$L_V$	-1.37	-1.37	-1.36	-1.61	-1.56		
$L_C$	5.22	5.21	5.33	7.85	7.23	5.69, <sup>a</sup> 6.60 <sup>a</sup>	
$W(VB)$	15.03	15.04	15.19	16.48	16.13	16.57, <sup>b</sup> 15.11, <sup>g</sup> 17.4 <sup>h</sup>	16 <sup>i</sup>
$W(N_p)$	6.04	6.04	5.99	6.82	6.63	6.17, <sup>b</sup> 6.16, <sup>g</sup> 6.9 <sup>h</sup>	6.0 <sup>i</sup>
$W(N_s)$	2.84	2.84	2.75	3.00	2.98	2.89, <sup>g</sup> 2.8 <sup>h</sup>	3.0 <sup>i</sup>

<sup>a</sup>Ref. [6]

<sup>b</sup>Ref. [7]

<sup>c</sup>Ref. [8]

<sup>d</sup>Ref.[17]

<sup>e</sup>Ref. [18]

<sup>f</sup>Ref. [19]

<sup>g</sup>Ref. [20]

<sup>h</sup>Ref. [21]

<sup>i</sup>Ref. [22]

Tableau 5.5: Largeur de la bande interdite (gap), positions énergiques (haut de la bande de valence et bas de la bande de conduction) aux points principaux de haute symétrie de la première zone de Brillouin de la structure cfc, largeur de la bande de valence  $W(VB)$ , largeur  $W(N_p)$  de la bande des états  $N2p$  et largeur de la bande  $W(N_s)$  des états  $N2s$ , calculées dans le cadre des approximations VWN, BH, GGA, QSGW et hQSGW pour la phase wurtzite. Toutes les valeurs sont exprimées en eV.

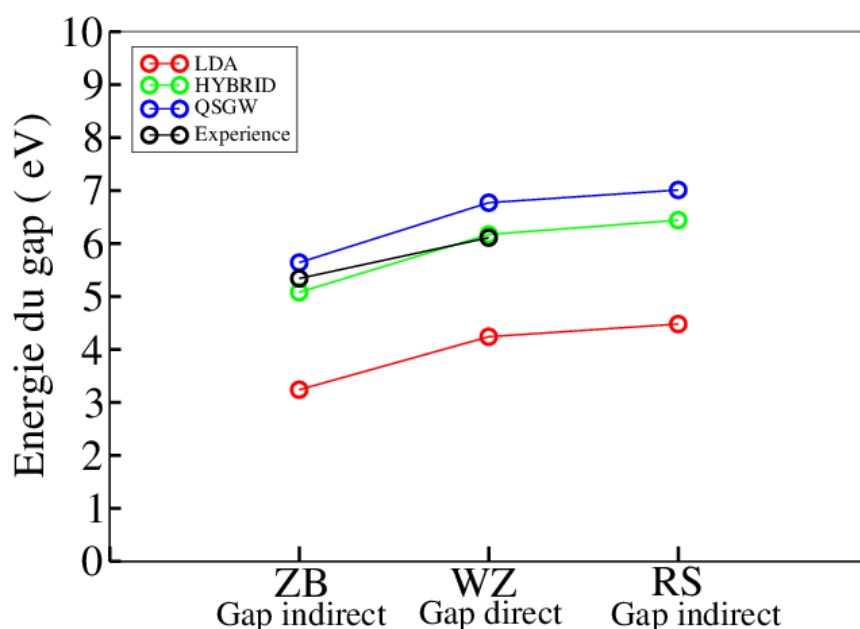


Figure 5.21 Valeurs de l'énergie du gap du composé AlN, calculées par la QSGW (cercles en bleu), la LDA (cercles en rouge) et la hQSGW (cercles en vert) dans les phases ZB, WZ et RS et comparées à des valeurs expérimentales (cercles en noir) des phases ZB [10] et WZ [18].

#### 5.4.2 Densité d'états électronique totale (TDOS)

Le calcul des densités d'états du composé AlN dans la phase wurtzite a nécessité  $22 \times 22 \times 14$  points  $k$  dans l'intégration à travers la première zone de Brillouin. Sur la figure 5.22, nous avons représenté les courbes de la densité d'états totale (TDOS) calculées par: (a) VWN, (b) BH et (c) GGA. Sur la figure 5.23, une comparaison entre les courbes de densités d'états totales calculées par la LDA (VWN), par la QSWGW et par la hQSWGW est présentée. Toutes les courbes montrent que les états occupés de valence se distribuent en deux sous-bandes distinctes et distantes  $LVB$  et  $UVB$ . Les largeurs de  $LVB$  ( $W(N_s)$ ) et  $UVB$  ( $W(N_p)$ ) sont légèrement plus importantes que celle de la phase zinc-blende (voir tableau 4.1 et 4.5) mais avec un nombre de pics plus important pour la phase wurtzite causé par la différence entre les groupes de symétrie des deux structures. Les états de conduction inoccupés sont localisés dans quatre sous bandes distinctes indexées par 1, 2, 3 et 4. Les deux sous-bandes 1 et 2 sont distinctes des sous-bandes 3 et 4.

#### 5.4.3 Densités d'états électroniques partielles (PDOS)

Les figures 5.24, 5.25, 5.26 et 5.27 présentent les courbes de densités d'états partielles d'AlN dans la phase wurtzite. Nous distinguons dans la bande UVB deux principales régions d'hybridation des états  $N2p - Al3p - Al3d$  représentée par le pic  $E_{V1}$  et des états  $N2p - Al3s - Al3p$  représentée par le pic  $E_{V2}$ . Dans la bande  $LVB$ , une hybridation principale des états  $N2s - Al3p - Al3d$  est située au pic  $E_{V3}$ . Une autre hybridation, mais moins importante, des états  $N2s - Al3s$  est située autour de l'épaulette  $E'_{V3}$ .

Dans la bande de conduction, les états  $Al3p$  dominent la première et la quatrième sous-bandes et les états  $Al3s$  dominent la deuxième et la troisième sous-bandes. Le bord de la bande de conduction a une contribution significative des états  $N2s$  avec les états  $N2p$  qui dominent les états  $N2s$ .

Dans les bandes UVB et CB, les pics des densités partielles des états  $Al3d$  et  $Al3p$  sont situés aux mêmes pics d'énergies que les densités partielles des états  $N2p$  reflétant ainsi la forte hybridation de ces états. Cette hybridation peut être à l'origine du large gap de AlN wurtzite comparé à sa même

famille de nitrures [23]. Deux principales observations sur les pics des états  $Al3d$  sont à mentionner. D'abord, ils sont situés, dans la bande de valence, autour de  $E_{V1}$  et de  $E_{V3}$ ; cela signifie l'existence d'un transfert de charges des orbitales  $Al3s$  et  $Al3p$  vers les orbitales  $N2p$  et  $Al3d$  stabilisant la structure wurtzite [22], et puis les états  $Al3d$  dominent les états  $Al3s$  au bas de la bande de conduction.

Les positions des pics  $E_{V1}$ ,  $E_{V2}$ ,  $E_{V3}$  et  $E'_{V3}$  sont données dans le tableau 4.6 et sont comparées avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales [15, 22- 26]. La comparaison de nos résultats avec les résultats de la littérature a montré l'existence d'une bonne concordance.

\*

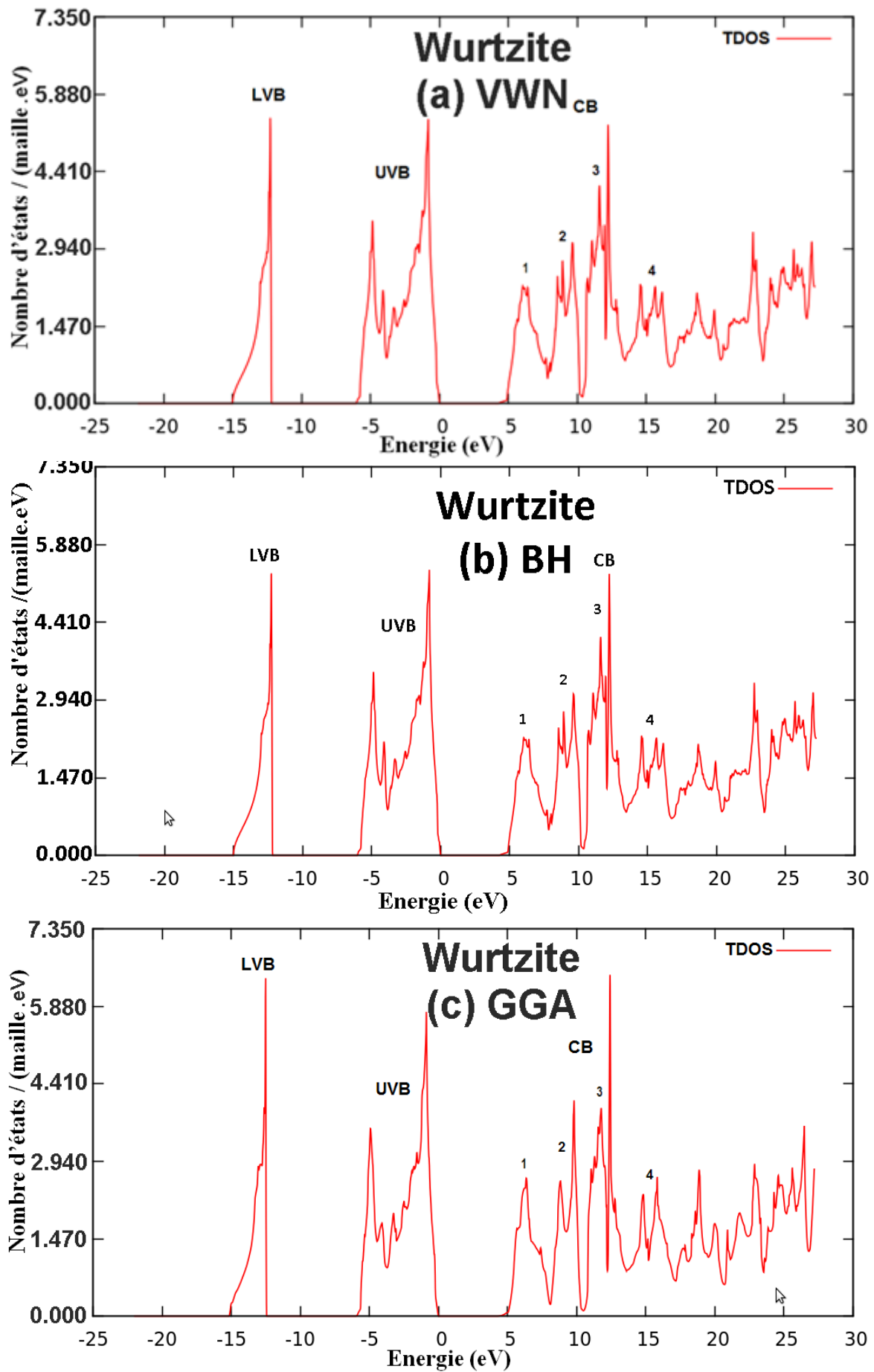
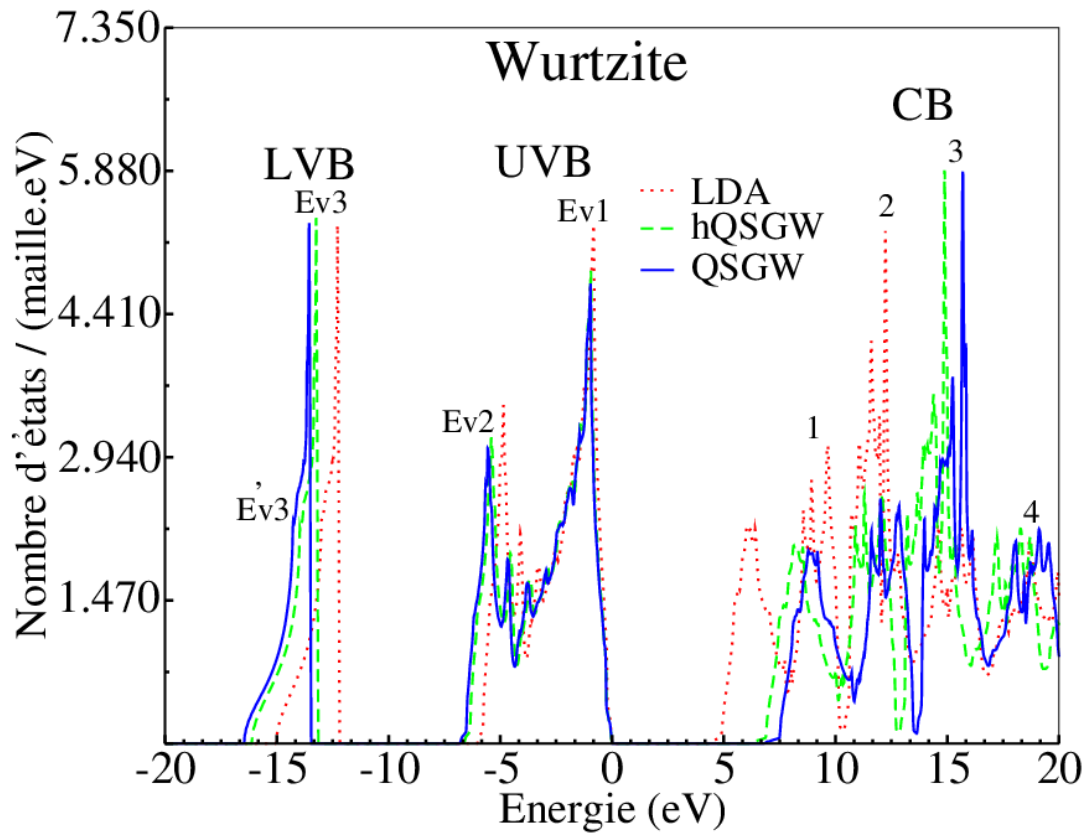


Figure 5.22 : Courbes de densités d'états électroniques totales (TDOS) d'AlN wurtzite, calculées par





la méthode PMT en utilisant les approximations (a) VWN, (b) BH et (c) GGA.

Figure 5.23: Comparaison des courbes de densités électroniques d'états totales d'AlN wurtzite, calculées par la LDA (VWN), la QSGW et la hQSGW.

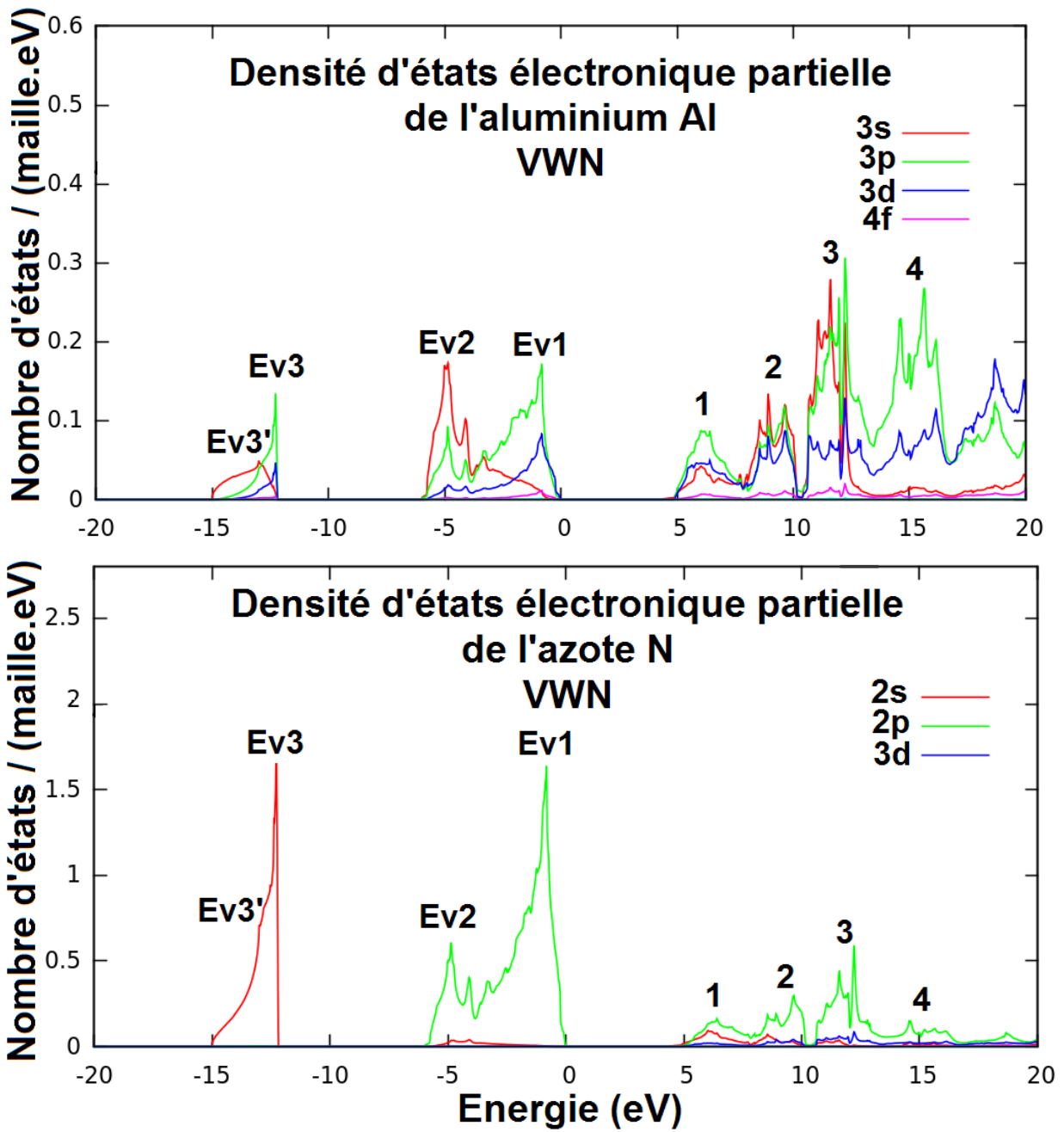


Figure 5.24: Courbes de densité d'états électronique partielle PDOS, calculées sur les sites atomiques de Al et de N d'AlN wurtzite par l'approximation VWN.

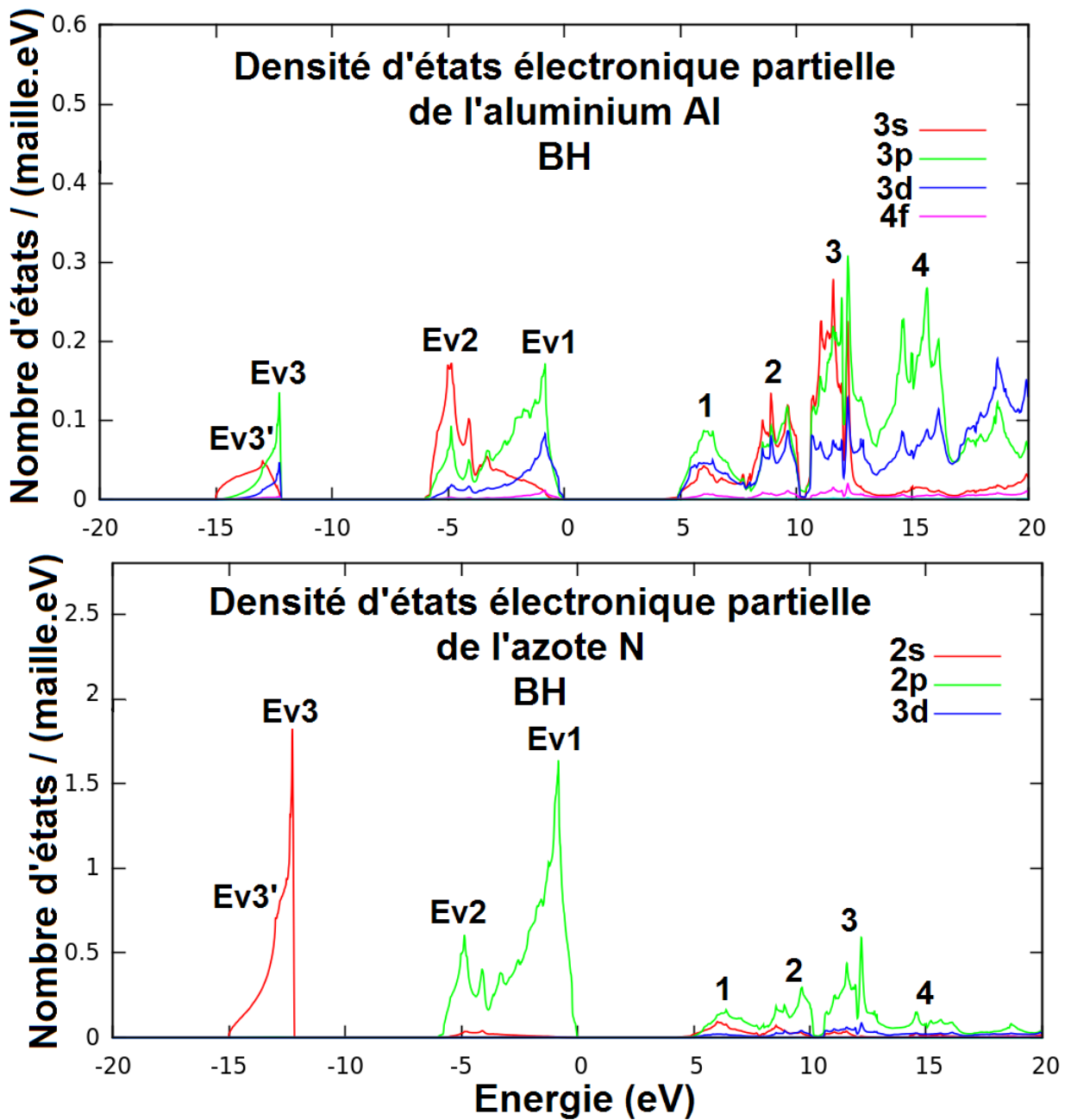


Figure 5.25: Courbes de densité d'états électronique partielle PDOS, calculées sur les sites atomiques de Al et de N d'AlN wurtzite par l'approximation BH.

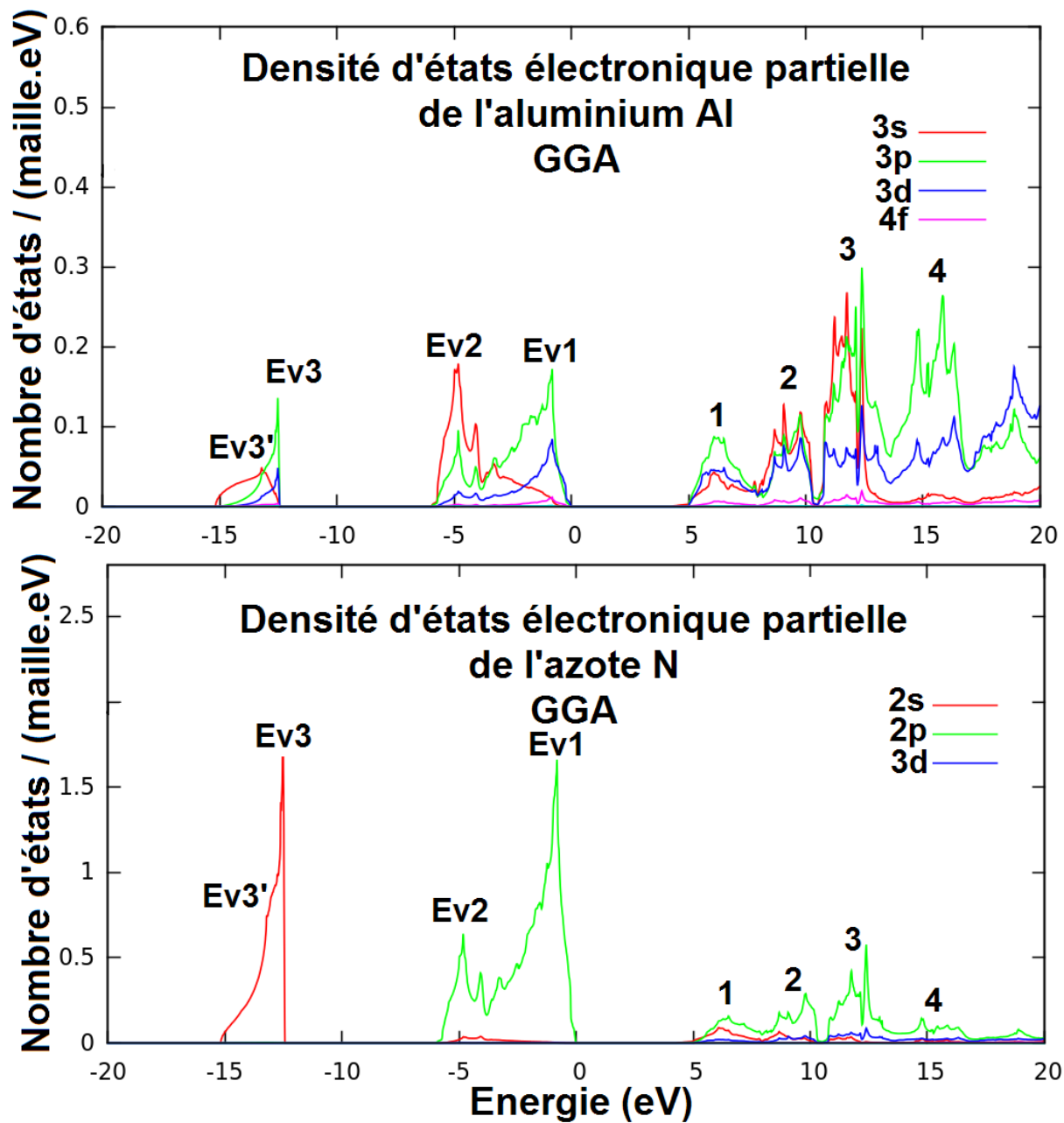


Figure 5.26: Courbes de densité d'états électronique partielle PDOS, calculées sur les sites atomiques de Al et de N d'AlN wurtzite par l'approximation GGA.

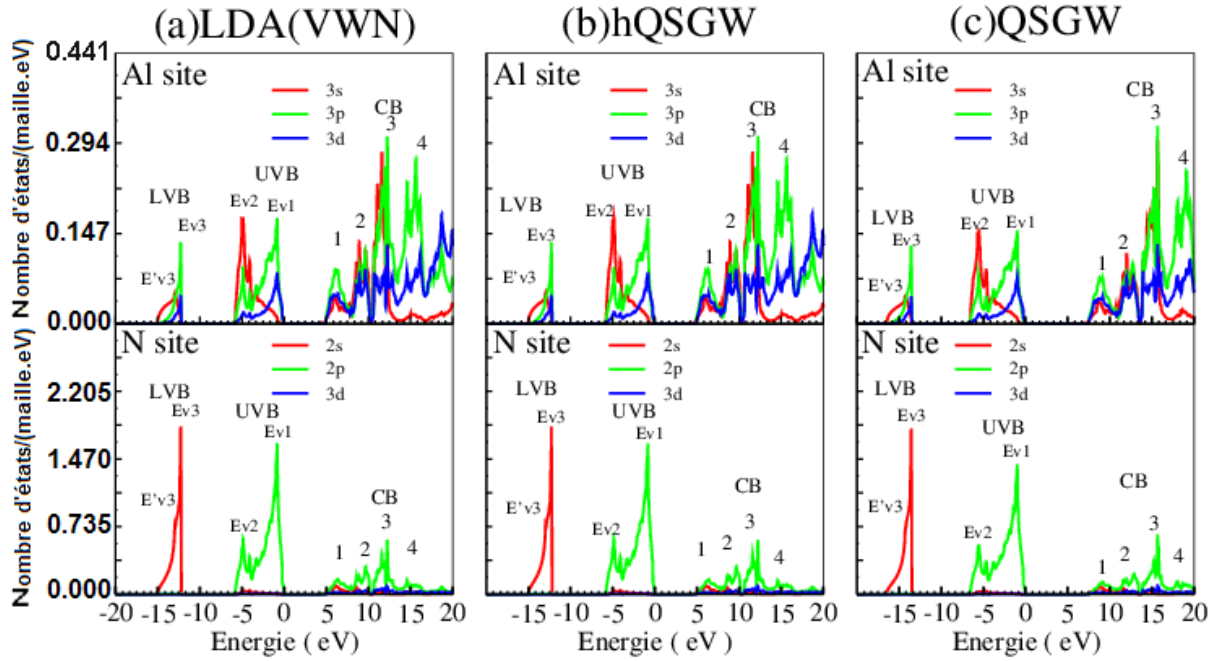


Figure 5.27: Comparaison des courbes de densité d'états électroniques partielles PDOS calculées sur les sites atomiques de Al et de N de AlN wurtzite, calculées par :  
(a) la LDA(VWN,) (b) la hQSGW et (c) la QSGW.

	VWN	BH	GGA	QSGW	hQSGW	Valeurs expérimentales
$E_{V1}$	- 0.82	- 0.82	- 0.81	- 0.99	- 0.95	$[- 1.8, - 1]^a$
$E_{V2}$	- 4.87	- 4.87	- 4.82	- 5.52	- 5.37	$[- 5.5, - 5]^a$
$E_{V3}$	-12.28	- 12.28	- 12.52	-13.56	-13.24	- 13.5 <sup>a</sup>
$E'_{V3}$	-13.00	- 12.98	- 13.20	-14.28	-13.47	- 15 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ref. [22]

Tableau 5.6: Positions des principaux pics relevés sur les courbes de densité d'états électroniques partielles (PDOS) d'AlN wurtzite, calculés en utilisant les approximations VWN, BH,GGA, hQSGW et QSGW et comparées aux résultats expérimentaux [22]. Toutes les valeurs sont exprimées en eV.

## Références du chapitre 5

- [1] <https://github.com/tkotani/ecalj>
- [2] I. Petrov, E. Mojab, R. C. Powell, J. E. Greene, L. Hultman et J.-E. Sundgren, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2491 (1992).
- [3] K. Keller, T. Schlothauer, M. Schwarz, G. Heide et E. Kroke, *High Pressure Res.* **32**, 23 (2012).
- [4] H. Shultz et K.H. Thiemann, *Solid State Commun.* **23**, 815 (1977).
- [5] L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski et E. Wigner, *Phys. Rev.* **50**, 58 (1936).
- [6] N. E. Christensen et I. Gorczyca, *Phys. Rev. B* **50**, 4397 (1994).
- [7] F. Bechstedt, K. Seino, P. H. Hahn et W. G. Schmidt, *Phys. Rev. B* **72**, 245114 (2005).
- [8] A. Riefer,, F. Fuchs, C. Rödl, A. Schleife, F. Bechstedt et R. Goldhahn, *Phys. Rev. B* **84**, 075218 (2011).
- [9] M. P. Thompson, G. W. Auner, T. S. Zheleva, K. A. Jones, S. J. Simko et J. N. Hilfiker, *J. Appl. Phys.* **89**, 3331 (2001).
- [10] M. Röppischer, R. Goldhahn, G. Rossbach, P. Schley, C. Cobet, N. Esser, T. Schupp, K. Lischka et D. J. As, *J. Appl. Phys.* **106**, 076104 (2009).
- [11] E. Martinez-Guerrero, F. Enjalbert, J.Barjon, E. Bellet-Almaric, B. Daudin, G. Ferro, D. Jalabert, L. S. Dang, H. Mariette, Y.Monteil et G. Mula, *Phys. Status Solidi A* **188**, 695 (2001).
- [12] M. van Shilfgaarde, A. Sher et A.-B. Chen, *J. Cryst. Growth* **178**, 8 (1997).
- [13] T. Kotani et M. van Schilfgaarde, *Phys. Rev. B* **81**, 125117 (2010).
- [14] F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, M. Shishkin et G. Kresse, *Phys. Rev. B* **76**, 115109 (2007).
- [15] P. Jonnard, N. Capron, F. Semond, J. Massies, E. Martinez-Guerrero et H. Mariette, *Eur. Phys. J. B* **42**, 351 (2004).
- [16] E. I. Rashba, *Sov. Phys. Sol. State* **2**, 1109 (1960).

- [17] A. Punya et W. R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* **85**, 195147 (2012).
- [18] J. Li, K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, H. X. Jiang, P. Carrier et S.-H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5163 (2003).
- [19] P. B. Perry et R. F. Rutz, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 319 (1978).
- [20] Y.-N. Xu et W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **48**, 4335 (1993).
- [21] W. R. L. Lambrecht et B. Segall, in *Properties of Group III Nitrides*, edited by J. H. Edgar, EMIS Datareviews Series, (London, 1994), p.125.
- [22] M. Magnuson, M. Mattesini, C. Höglund, J. Birch et L. Hultman, *Phys. Rev. B* **80**, 155105 (2009).
- [23] K. Lawniczak-Jablonska, T. Suski, I. Gorczyca, N. E. Christensen, K. E. Attenkofer, R. C. C. Perera, E. M. Gullikson, J. H. Underwood, D. L. Ederer et Z. Liliental Weber, *Phys. Rev. B* **61**, 16623 (2000).
- [24] F. Litimein, B. Bouhafs, Z. Dridi et P. Ruterana, *New J. of Phys.* **4**, 64 (2002).
- [25] K. E. Smith, L. C. Duda, C. B. Stagarescu, J. Downes, D. Korakakis, R. Singh, T. D. Moustakas, J. Guo et J. Nordgren, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 2250 (1998).
- [26] Laurent-C. Duda, C. B. Stagarescu, J. Downes, K. E. Smith, D. Korakakis, T. D. Moustakas, J. Guo et J. Nordgren, *Phys. Rev. B* **58**, 1928 (1998).

# Chapitre 6: Propriétés optiques

## 6.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous calculons les propriétés optiques de AlN dans les trois phases en appliquant la méthode PMT en utilisant les approximations LDA, QSGW et hQSWG.

Pour chaque phase, les calculs des propriétés optiques sont basés sur les résultats des calculs des structures électroniques du chapitre précédent. Nous avons utilisé le potentiel d'échange et de corrélation de Barth-Hedin, les mêmes paramètres de maille expérimentaux et les mêmes rayons de muffin-tin  $R_{mt}$ . Pour une bonne convergence de nos calculs et pour une meilleure précision de calcul des propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser un grand nombre de points k dans la zone irréductible de Brillouin. A cet effet, nous avons utilisé le nombre  $24 \times 24 \times 24$  de points k pour les deux phases ZB et RS et  $22 \times 22 \times 14$  de points k pour la phase wurtzite. Dans nos calculs, nous avons considéré pour les paramètres importants suivants:

- le paramètre de coupure  $RK_{max} = R_{min} \times K_{max}$  avec  $R_{min}$  le plus petit  $R_{mt}$  et  $K_{max} = 5$ , la norme du plus grand vecteur utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
- $G_{max} = 12$ , la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge.
- L'énergie du cutoff utilisée pour les ondes planes augmentées APWs est  $E_{MAX}^{APW} = 3 \text{ Ry}$ , mesurée à partir de l'énergie de Fermi. Le paramètre de l'énergie du cutoff pour les calculs de la self-énergie  $\Sigma$  est  $E_{MAX}^{\Sigma} = 4 \text{ Ry}$ .

La fonction diélectrique complexe  $\epsilon(\omega)$  s'écrit:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \quad (6.1)$$

où  $\epsilon_1(\omega)$  et  $\epsilon_2(\omega)$  sont respectivement les parties réelle et imaginaire de cette grandeur.



$\varepsilon(\omega)$  constitue la réponse linéaire d'un matériau à une radiation électromagnétique. La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  peut être calculée à partir des éléments de la matrice du moment dipolaire entre la fonction d'onde de l'état occupé et de l'état inoccupé obéissant à des règles de sélection bien définies [1] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left( \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \right) \int d^3\mathbf{k} \sum_{n,n'} |\langle \mathbf{kn} | \mathbf{p} | \mathbf{kn}' \rangle|^2 f(\mathbf{kn}) \times (1 - f(\mathbf{kn}')) \delta(E_{\mathbf{kn}} - E_{\mathbf{kn}'} - \hbar\omega) \quad (6.2)$$

$e$  est la charge de l'électron,  $\omega$  est la fréquence de l'onde,  $V$  est le volume de la maille élémentaire,  $\mathbf{p}$  est l'opérateur moment dipolaire,  $\langle \mathbf{kn} | \mathbf{p} | \mathbf{kn}' \rangle$  représente les éléments de la matrice du moment dipolaire,  $|\mathbf{kn} \rangle$  est la fonction d'onde du cristal,  $f(\mathbf{kn}')$  est la fonction de distribution de Fermi et  $\hbar\omega$  est l'énergie du photon incident.

La partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  est calculée à partir de  $\varepsilon_2(\omega)$  en utilisant les relations de Kramers-Kronig [2, 3]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} M \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (6.3)$$

$M$  est la partie principale de l'intégrale de Cauchy, définie par:

$$M = \lim_{a \rightarrow 0} \left( \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \right) \quad (6.4)$$

A partir des valeurs de  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$ , on peut calculer les propriétés optiques du matériau [4-6]:

- L'indice de réfraction  $n(\omega)$  par la relation :

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| + \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (6.5)$$

- Le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  par la relation :

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (6.6)$$

- La réflectivité optique  $R(\omega)$  par la relation :

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (6.7)$$

- Le coefficient d'absorption  $I(\omega)$  par la relation :

$$I(\omega) = \frac{2k\omega}{c} \quad (6.8)$$

- La fonction de perte d'énergie (loss function)  $L(\omega)$  par la relation :

$$L(\omega) = \text{Im} \left( \frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_2^2(\omega) + \varepsilon_1^2(\omega)} \quad (6.9)$$

Il suffit donc de calculer  $\varepsilon_2(\omega)$ , puis  $\varepsilon_1(\omega)$  à partir de  $\varepsilon_2(\omega)$  pour accéder aux autres grandeurs optiques. Pour les trois phases de AlN, nous avons calculé  $\varepsilon_2(\omega)$  dans l'intervalle d'énergie allant de 0 à 25 eV par la technique du micro-tétraèdre [7], implémentée dans le code ecalj [8-9].

Lambrecht et al. [10-12] ont présenté une étude théorique détaillée sur l'origine des structures de AlN relevées sur les spectres d'absorption dans les deux phases ZB et WZ, en considérant la fonction diélectrique comme une somme de transitions inter-bandes permises des dipôles autour des points et directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin qu'on appelle, points critiques. La forme de la ligne de chaque point critique (CP) est décrite par différentes singularités de van Hove [10]. En se basant sur cette théorie, nous avons, pour les trois phases de AlN, affecté les principaux pics expérimentaux de  $\varepsilon_2(\omega)$  aux transitions inter-bandes spécifiques, calculées selon l'approximation hQSGW.

## 6.2 Phase zinc-blende

Dans la figure 6.1, est présentée la courbe  $\varepsilon_2(\omega)$ , calculée en adoptant les approximations LDA, hQSGW et QSGW. Nous avons comparé nos courbes calculées avec la courbe expérimentale [13], enregistrée à  $T = 10^\circ \text{ K}$  dans l'intervalle d'énergie de 0,1 à 20 eV. Les larges pics dominant la courbe expérimentale sont indexés selon la référence [13]. Nous remarquons que les courbes calculées par la LDA et la hQSGW se ressemblent et sont presque conservées, sauf qu'elles sont décalées l'une par rapport à l'autre de quelques eV. Nous constatons également une intensité plus importante relevée sur la courbe calculée par la LDA. Comparée avec la courbe expérimentale, celle calculée par la hQSGW montre de structures décalées vers les hautes énergies. Cela est moins important pour la

courbe de la LDA, où, en effet, les structures sont presque situées aux mêmes positions que celles des structures de la courbe expérimentale. Par ailleurs, la courbe obtenue par la QSGW, est similaire à celle obtenue par la hQSGW sauf qu'elle est décalée vers les hautes énergies.

Du côté des basses énergies, toutes les courbes sont caractérisées par une forte augmentation de l'absorption optique à partir du bord d'absorption qui correspond à l'énergie  $\hbar\omega = 4.17, 6.07, \text{ et } 6.66$  eV calculées par la LDA, la hQSGW et la QSGW respectivement. Ce bord d'absorption représente l'énergie  $E_0$  de la transition directe ( $\Gamma_{15}^V - \Gamma_1^C$ ). La courbe expérimentale montre un bord d'absorption à 5.93 eV [13]. Le pic expérimental  $E_2$  centré à  $\hbar\omega = 7.204$  eV [13], existe sur les courbes  $\varepsilon_2(\omega)$  à  $\hbar\omega = 6.89, 9.12$  et  $9.76$  eV pour la LDA, la hQSGW et la QSGW respectivement. Un deuxième pic fin arrivant juste après le premier pic théorique est observé à 7.77, 10.09, et 10.77 eV dans la courbe d'absorption de la LDA, la hQSGW et la QSGW respectivement tandis que la courbe expérimentale montre un épaulement autour de 9.85 eV. Pour la QSGW et la hQSGW, les pics prédits sont décalés vers les hautes énergies comparés aux résultats expérimentaux. Les différents pics calculés par la LDA sont décalés vers les basses énergies et nous remarquons que l'intensité des pics expérimentaux est différente des intensités des pics théoriques.

Des études ab-initio [14-16] concordent bien avec nos résultats. Pour la courbe calculée par la QSGW, des études théoriques [15, 16] ont prouvé que l'ajout de l'interaction électron-trou (é-h) calculée par la résolution de l'équation de Bethe-Salpeter (BSE), l'ajout de l'interaction électron-phonon aux fréquences de basses énergies et l'ajout de l'interaction du couplage spin-orbite décale les pics de  $\varepsilon_2(\omega)$  vers les basses énergies et crée de nouveaux pics qui concordent raisonnablement avec les pics expérimentaux. Pour plus de précision, la correction du champ local doit être prise en compte dans les calculs de la fonction diélectrique [16]. Ces principaux effets, non considérés dans nos calculs, prouvent leurs grandes importances dans la reproduction des courbes d'absorption optique.

La courbe calculée par la LDA semble être la plus proche de la courbe expérimentale où, en effet les pics théoriques sont, en position, proches à ceux de l'expérience, mais si on ajoute les effets

que nous venons de mentionner, on aura un désaccord avec l'expérience, car ils auront pour effet le décalage de  $\epsilon_2(\omega)$  vers les basses énergies. Ainsi, l'accord de la LDA avec l'expérience est dû à l'annulation de la sous-estimation du gap et de l'exclusion des effets excitoniques. La hQSGW donne le bord d'absorption le plus proche de l'expérience, mais sa courbe montre un net écart avec la courbe expérimentale à cause des mêmes raisons que celles mentionnées pour la courbe réalisée par la QSGW.

L'écart observé entre les courbes théoriques et expérimentales est également dû aux conditions expérimentales: la température 10 ° K de l'échantillon, la qualité de l'échantillon et les corrections utilisées dans l'extraction de la fonction diélectrique expérimentale qui a été mesurée par ellipsométrie [13].

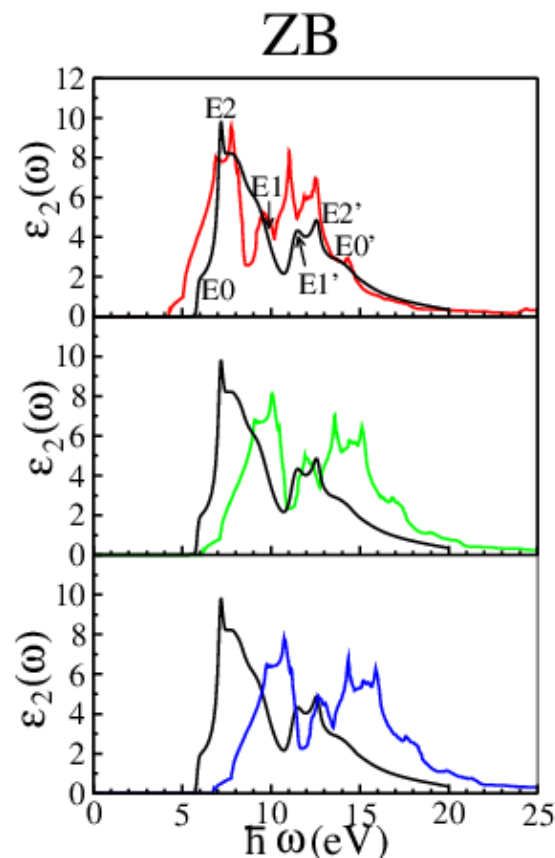


Figure 6.1 : Comparaison entre la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique expérimentale [14] (ligne noire continue) et celles calculées par la LDA (ligne rouge en pointillée) et par la hQSGW (ligne verte en tirets) de la phase ZB. La courbe expérimentale [13] a été enregistrée à  $T = 10$  °K dans l'intervalle d'énergie de 0.1 à 20 eV.

Comme les courbes expérimentales des deux matériaux AlN et GaN sont presque similaires [13], nous avons comparé dans le tableau 6.1 les points critiques (CPs) suggérés par Lambrecht et al. [11] pour l'attribution des pics expérimentaux  $E_0$ ,  $E_2$  et  $E_1$  avec les énergies de transition directe calculées par la hQSGW.  $E_2$  est en dessous de  $E_1$  pour AlN mais au-dessus de  $E_1$  pour GaN [13]. Les énergies de transition calculées par la hQSGW concordent bien avec les valeurs expérimentales  $E_0$ ,  $E_2$  et  $E_1$ . Aux hautes énergies, trois pics expérimentaux  $E'_1$ ,  $E'_2$  et  $E'_0$  sont observés pour AlN au lieu de deux pics pour GaN [13]. Les points critiques suggérés par Rieffer et al. [15] figurant dans le tableau 6.1 pour l'affectation des pics  $E'_2$  et  $E'_0$ , concordent bien avec les énergies de transition fournies par la hQSGW. Des résultats de calculs fournis par la hQSGW, on peut identifier un point critique à  $E'_1=11.32$  eV correspondant à l'énergie de transition au point  $K$  de la deuxième haute bande de valence  $v_2$  (compté à partir de la bande de valence la plus haute) vers la plus basse bande de conduction  $c_1$  comme c'est reporté dans le tableau 6.1.

Zinc-blende $\varepsilon_2$				Rock-salt $\varepsilon_2$			
	Points critiques	Energie de transition (eV) hQSGW	Expérimental (eV)		Points critiques	Energie de transition (eV) hQSGW	Expérimental (eV)
$E_0$	$\Gamma_{15}^v \rightarrow \Gamma_1^c$	6.07	5.93 <sup>a</sup>	$E_0$	$\Gamma_{15}^v \rightarrow \Gamma_1^c$	7.67	
$E_2$	$X_5^v \rightarrow X_1^c$	7.09	7.204 <sup>a</sup>	$E_1$	$\Lambda = L - \Gamma$ $X_5^v \rightarrow X_1^c$	[9.14,9.47]	
$E_1$	$L_3^v \rightarrow L_1^c$	10.00	9.85 <sup>a</sup>			9.58	
$E_1'$	$K_1^v \rightarrow K_1^c (v_2-c_1)$	11.09	11.32 <sup>a</sup>	$E_2$	$\Delta = \Gamma - X$ $\Sigma = \Gamma - K$ $W - \Gamma$	11.68	
$E_2'$	$X_5^v \rightarrow X_3^c$	12.73	12.68 <sup>a</sup>			11.70	
$E_0'$	$L_3^v \rightarrow L_3^c (v_1-c_3)$	13.92	14.1 <sup>a</sup>			11.83	
Wurtzite $\varepsilon_{2\perp}$				Wurtzite $\varepsilon_{2//}$			
	Points critiques	Energie de transition (eV) hQSGW	Expérimental (eV)		Points critiques	Energie de transition (eV) hQSGW	Expérimental (eV)
$E_0$	$\Gamma_6^v \rightarrow \Gamma_1^c$	6.43	6.2 <sup>b</sup> 6.308 <sup>c</sup>	$E_0$	$\Gamma_1^v \rightarrow \Gamma_1^c$	6.17	$\approx 6^b$ 6.080 <sup>c</sup>
$E_1(B)$	$U_4^v - U_3^c$	8.10	7.72 <sup>b</sup>	$E_1$	$U_3^v - U_3^c$	8.12	7.82 <sup>b</sup>
$E_1(C)$	$M_4^v \rightarrow M_3^c$	8.59	8.83 <sup>b</sup>	$E_2$	$T_2^v \rightarrow T_2^c$	9.65	9.34 <sup>b</sup>
	$L_{2,4}^v \rightarrow L_{1,3}^c$	8.79					
	$L_{1,3}^v \rightarrow L_{1,3}^c$	8.94					

<sup>a</sup>Ref. [13]

<sup>b</sup>Ref. [17]

<sup>c</sup>Ref. [18]

*Tableau 6.1: Tentatives d'attribution des principaux pics expérimentaux de  $\varepsilon_2(\omega)$  des phases ZB et WZ à  $T = 10$  °K aux points critiques et suivant les directions dans la zone de Brillouin, calculés par la hQSGW. Pour la phase RS, nous avons présenté les énergies de transitions calculées par la hQSGW aux points critiques et aux points k selon les principales directions du réseau réciproque. Les directions, les points critiques et les différents indices sont lisibles sur les figures des bandes d'énergie du chapitre précédents : la figure 5.3 pour la phase zinc-blende, la figure 5.9 pour la phase rock-salt et la figure 5.16 pour la phase wurtzite.*

### 6.3 Phase rock-salt

Parce qu'on nous ne disposons pas, jusqu'à présent, de mesures expérimentales de  $\varepsilon_2(\omega)$  à pression ambiante, nous avons représenté, dans la figure 6.2, seulement les courbes calculées par la LDA, la hQSGW et la QSGW. La première remarque que nous pouvons faire est que l'allure des trois courbes est conservée. Nous constatons également que la courbe de la hQSGW est décalée vers les hautes énergies, comparée à celle de la LDA. De même, pour la courbe de la QSGW, les résultats des calculs ont montré qu'il est décalé aussi vers hautes énergies comparé à celui de la hQSGW. Le bord

d'absorption optique qui représente l'énergie directe de transition au point  $\Gamma$  a pour valeur  $E_0 = 5.81$ , 7.67 et 8.23 eV pour la LDA, la hQSGW et la QSGW respectivement. Nous observons deux importants pics  $E_1$  et  $E_2$  autour de  $\hbar\omega = 8.91$  et 10.82 eV pour la LDA, autour de 11.07 et 13.16 eV pour la hQSGW et autour de 11.70 et 13.78 eV pour la QSGW. Une structure est observée entre 11.78 et 12.83 eV pour la LDA, entre 14.23 et 15.18 eV pour la hQSGW et entre 14.94 et 15.83 eV pour la QSGW.

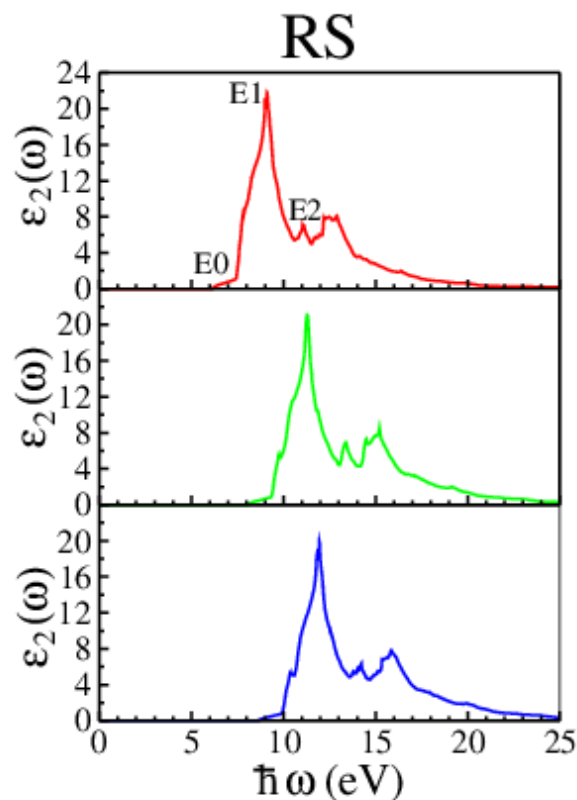


Figure 6.2 : Comparaison des courbes  $\epsilon_2(\omega)$  d'AIN dans la phase RS, calculées par la LDA (ligne rouge), par la hQSGW (ligne verte) et par la QSGW (ligne bleue).

Dans le but de prédire le bord d'absorption et les principaux pics les plus probables pouvant constituer une courbe expérimentale de  $\epsilon_2(\omega)$ , nous avons tracé sur la figure 6.3 les différences des bandes d'énergie entre les deux hautes bandes de valence ( $v_1$  et  $v_2$  comptées vers le bas à partir du haut de la bande de valence) et les trois basses bandes de conduction ( $c_1, c_2, c_3$  comptées vers le haut à partir de la bande de conduction la plus basse). Les pics de  $\epsilon_2(\omega)$  peuvent être assignés aux régions de la zone de Brillouin où les différences inter-bandes sont plates, signifiant que les bandes d'énergie

sont parallèles et où la densité conjointe des états électroniques est maximale et qui correspond souvent aux singularités de van-Hove [11]. Le bord d'absorption correspond évidemment à la transition directe au point  $\Gamma$  ( $\Gamma_{15}^v \rightarrow \Gamma_1^c$ ) à  $E_0 = 7.67$  eV. Le premier pic  $E_1$  provient de la région plane près du point  $L$  le long de la direction  $\Lambda = L - \Gamma$  (voir bandes d'énergie hQSGW dans la figure 5.3) dans l'intervalle d'énergie [9.14 eV, 9.47 eV] et de la transition ( $X_5^v \rightarrow X_1^c$ ) à 9.58 eV. Le deuxième pic  $E_2$  peut être affecté à un pic arrondi centré à 11.68 eV au point  $K$  le long de la direction  $\Sigma = \Gamma - K$ . Un autre pic arrondi observé à 11.83 eV le long de la direction  $W - \Gamma$  est attribué au pic  $E_2$ . Les différents résultats sont regroupés dans le tableau 6.1. Comme nous l'avons montré pour la phase ZB, on prédira que les pics de la LDA de la figure 6.2 seront légèrement décalés vers les basses énergies; on prédira aussi un bord d'absorption autour de 7.67 eV, calculé par la hQSGW et confirmé par la courbe de la figure 6.2. L'influence des effets excitoniques doit être prise en compte pour prédire les pics à partir du spectre de  $\epsilon_2(\omega)$ , calculé par la hQSGW.

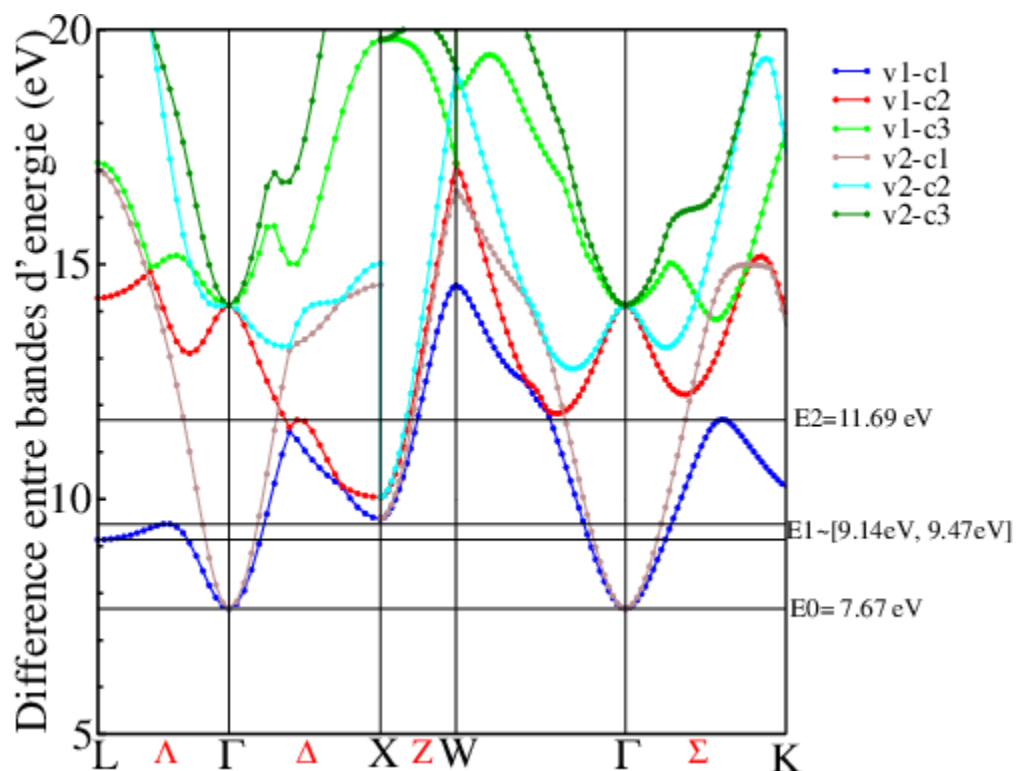


Figure 6.3: Différences entre bandes d'énergie : entre les deux hautes bandes de valence ( $v_1$  et  $v_2$ ) et les trois basses bandes de conduction ( $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ ).



#### 6.4 Phase wurtzite

L'anisotropie cristalline de AlN dans sa phase wurtzite influe ses propriétés optiques. Pour décrire ces dernières, les fonctions diélectriques seront résolues dans le cas d'un champ électrique parallèle à l'axe  $c$  de la maille  $E||$  symbolisées par  $\varepsilon_{2//}$ , et dans le cas d'un champ électrique transversale dans la direction cristallographique [100] perpendiculaire à l'axe  $c$ ,  $E\perp$ , symbolisées par  $\varepsilon_{2\perp}$ . Nous avons représenté sur la figure 6.4 les courbes  $\varepsilon_{2\perp}$  et  $\varepsilon_{2//}$  calculées par la LDA, par la hQSGW et par la QSGW et comparées avec les courbes expérimentales [18] enregistrées à  $T = 10$  °K dans l'intervalle d'énergie entre 0.5 et 20 eV. Les larges pics de la courbe expérimentale sont indexés selon la référence [17]. Nous remarquons que l'allure des courbes théoriques de  $\varepsilon_{2\perp}$  et  $\varepsilon_{2//}$ , calculées par la LDA, par la hQSGW et par la QSGW, est conservée. La courbe  $\varepsilon_2(\omega)$  calculée par la LDA est décalée vers les basses énergies comparée à celle de la hQSGW avec des pics d'intensités différentes. La courbe  $\varepsilon_2(\omega)$  calculée par la QSGW est décalée vers les hautes énergies comparée à la courbe calculée par la hQSGW. La valeur calculée du bord d'absorption de  $\varepsilon_{2\perp}$  est située à 4.42, 6.40 et 7.03 eV respectivement dans le cas de la LDA, la hQSGW et la QSGW, tandis que le bord d'absorption expérimental de  $\varepsilon_{2\perp}$  relevé de la littérature se situe à 6.20 eV [17] et à 6.308 eV [18]. Le bord d'absorption dans  $\varepsilon_{2//}$  est situé à 4.33, 6.28 et 6.88 eV dans le cas de la LDA, la hQSGW et la QSGW respectivement, tandis que le bord d'absorption expérimental de  $\varepsilon_{2//}$  relevé de la littérature est situé à 6.00 eV [17] et à 6.080 eV [18].

Aux basses énergies, la courbe expérimentale de  $\varepsilon_{2\perp}$  est dominée par deux pics  $E_1(B)$  et  $E_1(C)$  situés à 7.89 et à 8.83 eV respectivement [17], tandis que la courbe calculée  $\varepsilon_{2\perp}$  est dominée par un seul pic situé à 7.95, 10.28 et 11.00 eV, fourni par la LDA, la hQSGW et la QSGW respectivement. La courbe expérimentale  $\varepsilon_{2//}$  présente un pic prononcé à  $E_1 = 7.82$  eV et un épaulement autour de  $E_2 = 9.34$  eV, tandis que nos courbes théoriques présentent un double pic à 6.63 et 7.54 eV pour la LDA, à 8.82 et 9.68 eV pour la hQSGW et à 9.50 et 10.37 eV pour la QSGW. Cet écart entre les valeurs théoriques et expérimentales confirme que la structure de bandes d'énergie des quasiparticules, à

elle seule, n'est pas suffisante pour égaler les positions et les intensités des pics expérimentaux de  $\varepsilon_{2//}$  et  $\varepsilon_{2\perp}$ . Comme il a été discuté pour le cas de la phase ZB, il faut inclure l'interaction électron-trou et la correction du champ local, et pour les basses fréquences l'interaction électron-phonon et l'interaction du couplage spin-orbite.

Tous les résultats confirment la forte anisotropie entre  $\varepsilon_{2\perp}$  et  $\varepsilon_{2//}$  concernant le bord d'absorption, la positions des pics et leurs intensités. Cette anisotropie est attribuée à la différence entre  $\varepsilon_{2\perp}$  et  $\varepsilon_{2//}$  dans les règles de sélection pour les transitions dipolaires entre les états électroniques spécifiques. Ainsi, plusieurs transitions sont interdites pour  $\varepsilon_{2//}$  ce qui réduit le nombre de structures sur le spectre d'absorption.

Dans le tableau 6.1, nous avons affecté les principaux pics de  $\varepsilon_{2\perp}$  et de  $\varepsilon_{2//}$  en dessous de 10 eV, selon les points critiques suggérés par Lambrecht et *al.* [10-12] que nous avons comparé avec les énergies de transition permises aux points de haute symétrie, calculées par la hQSGW. Nos valeurs des énergies de transition s'accordent bien avec les bords expérimentaux d'absorption de  $\varepsilon_{2\perp}$  et de  $\varepsilon_{2//}$ . L'écart entre les valeurs théoriques du bord d'absorption dans  $\varepsilon_{2\perp}$  et  $\varepsilon_{2//}$ , calculé par la méthode hQSGW est égal à 0.26 eV; il est comparable aux écarts fournis par l'expérience: 0.20 eV [17] et 0.23 eV [18].  $E_1(BB)$  est attribué à la transition permise  $U_4^v \rightarrow U_3^c$  ( $v_1-c_1$ )  $M$ .  $E_1$  correspond à la transition permise  $U_3^v \rightarrow U_3^c$ . La négligence de l'interaction électron-trou explique la différence entre nos transitions énergétiques calculées et les pics  $E_1(BB)$  et  $E_1$ . L'énergie  $E_1(CB)$  peut être attribuée aux transitions  $M_4^v \rightarrow M_3^c$ ,  $L_{2,4}^v \rightarrow L_{1,3}^c$  et  $L_{1,3}^v \rightarrow L_{1,3}^c$  et l'énergie  $E_2$  est affectée à la transition permise  $T_2^v \rightarrow T_2^c$  ( $v_1-c_1$ ) qui correspond à des bandes presque parallèles le long de la direction  $\Gamma-K$  de la zone de Brillouin.

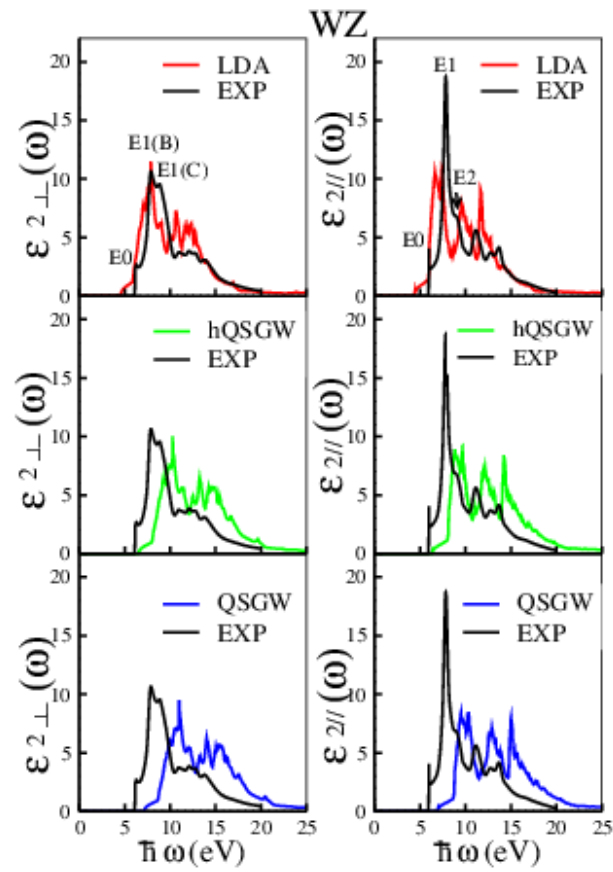


Figure 6.4 : Comparaison des courbes  $\epsilon_2(\omega)$  calculées par la LDA (ligne rouge), la hQSGW (ligne verte) et la QSGW (ligne bleue) dans la phase WZ. Les courbes d'absorption sont représentées selon deux configurations (a)  $E \perp c$  et (b)  $E \parallel c$ . Les courbes expérimentales (lignes noires) [17] sont mesurées à  $T = 10$  °K, dans l'intervalle d'énergie de 0.5 à 20 eV.

## Références du chapitre 6

- [1] S. Saha, T.P. Sinha et A. Mookerjee, Phys. Rev. B **62**, 8828 (2000).
- [2] H.A. Kramers, Atti Cong. Intern. Fisica, (Transactions of Volta Centenary Congress) Como, vol. **2**, 545 (1927).
- [3] R. de L. Kronig, J. Opt. Soc. Am., vol. **12**, 547 (1926).
- [4] R.C. Fang, Solid Spectroscopy. Chinese Science Technology University Press, Hefei, 2003.
- [5] Y. Zhang et W.M. Shen, Basic of Solid Electronics. Zhe Jiang University Press, Hangzhou, 2005.
- [6] M.F. Li, Physics of Semiconductor. Science Press, Beijing, 1991.
- [7] J. Rath et A. J. Freeman, Phys. Rev. B **11**, 2109 (1975).
- [8] <https://github.com/tkotani/ecalj>
- [9] T. Kotani, M. van Schilfgaarde et S. V. Faleev, Phys. Rev. B **76**, 165106 (2007).
- [10] W. R. L. Lambrecht, B. Segall, J. Rife, W. R. Hunter et D. K. Wickende, Phys. Rev. B **51**, 13516 (1995).
- [11] W. R. L. Lambrecht et S. N. Rashkeev, Phys. Status Solidi B **217**, 599 (2000).
- [12] W. R. L. Lambrecht et M. Prikhodko, Solid State Commun. **121**, 549 (2002).
- [13] M. Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt, M. Röppischer, C. Cobet, N. Esser, T. Schupp, D. J. As, M. Feneberg et R. Goldhahn, Phys. Rev. B **87**, 195210 (2013).
- [14] F. Bechstedt, K. Seino, P. H. Hahn et W. G. Schmidt, Phys. Rev. B **72**, 245114 (2005).
- [15] Rieffer, F. Fuchs, C. Rödl, A. Schleife, F. Bechstedt et R. Goldhahn, Phys. Rev. B **84**, 075218 (2011).
- [16] B. Arnaud et M. Alouani, Phys. Rev. B **63**, 085208 (2001).
- [17] M. Feneberg, M. F. Romero, M. Röppischer, C. Cobet, N. Esser, B. Neuschl, K. Thonke, M. Bickermann et R. Goldhahn, Phys. Rev. B **87**, 235209 (2013).
- [18] R. Ishii, A.o Kaneta, M. Funato et Y. Kawakami, Phys. Rev. B **87**, 235201 (2013).

## Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques du nitrure d'aluminium AlN dans ses phases wurtzite (WZ), zinc-blende (ZB) et rock-salt (RS). Ce matériau est un semi-conducteur de la famille III-V. Le calcul des différentes propriétés a été effectué en utilisant une nouvelle méthode dite PMT, basée sur les deux méthodes connues : FP-LAPW et FP-LMTO. Nous avons recouru aux approximations : LDA (approximation de la densité locale), QSGW (approximation GW auto-cohérente de la quasiparticule) et hQSGW (approche GW hybride auto-cohérente de la quasiparticule). A notre connaissance, aucune étude détaillée n'a été faite, jusqu'à présent, sur AlN dans ses trois phases par la méthode PMT.

Nous avons calculé les propriétés structurales du nitrure d'aluminium à l'équilibre dans les trois phases. Concernant les paramètres de mailles, les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux relevés de la littérature tandis que les résultats du module de compressibilité et de sa dérivée ont montré une bonne concordance avec les résultats théoriques publiés par d'autres auteurs.

Les résultats des bandes d'énergie ont montré qu'AlN, dans la phase wurtzite, est un semi-conducteur à gap direct ; par contre, dans la phase zinc-blende, les résultats ont indiqué que c'est un semi-conducteur à gap indirect. Les énergies du gap, calculées dans le cadre de la hQSGW, pour ces deux phases, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Pour la phase rock-salt, les résultats de calculs montrent que c'est un semi-conducteur à gap indirect, en concordance avec les résultats théoriques de la littérature.

Nous avons, par la suite, prédit pour la phase rock-salt la valeur de l'énergie du gap en s'appuyant sur l'approximation hQSGW. Nous avons trouvé deux valeurs de l'énergie du gap : 6.44 eV correspondant à un gap indirect et 7.67 eV correspondant à un gap direct au point  $\Gamma$ .

Les courbes de densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) d'AlN dans les différentes phases ont été calculées. L'examen des courbes a permis de mettre en évidence les hybridations de types  $p-p$ ,  $s-s$ ,  $p-d$ ,  $s-d$  et  $s-p-d$ . Nous avons relevé sur les courbes (PDOS) des deux phases zinc-blende et wurtzite une similitude concernant le nombre de pics et leurs profils ; la différence notée entre les courbes des deux phases réside dans l'hybridation des états  $N2p - Al3p$ , autour de  $E'_{V1}$ , qui existe seulement sur les courbes de la phase zinc-blende et qui est un des facteurs qui rend la phase zinc-blende métastable comparée à la phase wurtzite.

Une remarque fondamentale est mentionnée ; en effet, les courbes (TDOS) et (PDOS) de la phase rock-salt d'AlN diffèrent de celles de ses deux phases wurtzite et zinc-blende indiquant un type de liaison chimique ionique forte.

Nous avons étudié les propriétés optiques d'AlN dans ses trois phases à travers le calcul de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$ . Les courbes de cette grandeur informent sur les différentes transitions électroniques susceptibles d'avoir lieu suite à une excitation par un rayonnement. En appliquant les différentes approximations dans le calcul de cette grandeur, nous avons remarqué que les courbes calculées par la LDA sont celles les plus proches des courbes expérimentales. Ceci peut être expliqué par la compensation entre les effets générés par la LDA et qui sont : la sous-estimation de l'énergie du gap d'une part et la négligence de l'interaction électron-trou d'autre part.

Les valeurs calculées du bord d'absorption optique fournies par la hQSGW sont les plus proches des valeurs expérimentales dans le cas des deux phases WZ et ZB.

Les courbes de  $\epsilon_2(\omega)$ , calculées dans le cadre des approximations QSGW et hQSGW présentent des différences avec les courbes expérimentales. Les différences sont observées au niveau des positions des pics et de leurs intensités. Ces discordances observées peuvent être éliminées ou diminuées si on apporte des corrections tels que les effets excitoniques, l'interaction électron-phonon, l'interaction spin-orbite et la correction du champ local.

Il serait intéressant de combiner l'approche hQSGW et la BSE pour pouvoir satisfaire en même temps les propriétés électroniques et optiques.

Se basant sur la théorie de Lambrecht *et al* et Riefer *et al*, nous avons réussi à attribuer quelques pics de la courbe  $\epsilon_2(\omega)$  aux énergies de transitions directes calculées en utilisant l'approximation hQSGW aux points critiques et selon les principales directions du réseau réciproque. Cependant, les positions de certains pics calculés ne coïncident pas avec ceux des auteurs suscités. Ces discordances sont essentiellement expliquées par la négligence de l'interaction électron-trou.

Les valeurs des énergies correspondant au bord d'absorption et aux deux principaux pics de la fonction  $\epsilon_2(\omega)$  de la phase RS ont été calculées en utilisant l'approximation hQSGW ; elles sont décalées vers les hautes énergies si on les compare avec celles correspondant aux deux phases wurtzite et rock-salt. Nous prédirons, pour cette phase RS, un bord d'absorption expérimental celui calculé par la hQSGW et une courbe expérimentale  $\epsilon_2(\omega)$  légèrement décalée vers les hautes énergies comparées avec celle calculée par la LDA.